

K O D A K S A F E T Y A L N

00092210 113

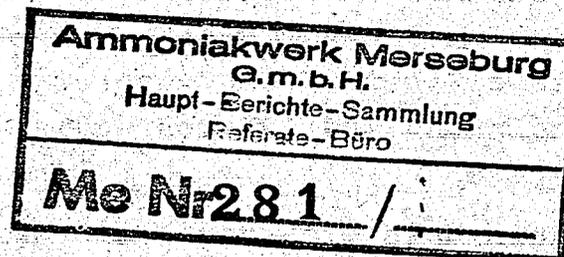
**Trennwirkung
von Laboratoriumskolonnen**

Teil 1

Dr. K. Sigwart, Leverkusen

Zur Frage der Trennwirkung von Laboratoriumskolonnen,

T e i l 1.



1. Einleitung.
2. Vergleichsgrundlagen, Meßverfahren.
3. Ergebnisse,
 - a) Säule von 35 mm ϕ mit 5 mm ϕ -Raschigringen,
 - b) Säule von 50 mm ϕ mit 10 mm ϕ -Raschigringen,
 - c) Säule von 50 mm ϕ mit 5 mm ϕ -Raschigringen,
 - d) Vergleich der 3 untersuchten Füllkörpersäulen.
4. Glockenbodenkolonne von 50 mm ϕ aus Glas,
 - a) Trennleistung der Glaskolonne bei Äthanol-Wasser und Benzol-Chlorbenzol,
 - b) Beurteilung der neuen Kolonne. Weitere Untersuchungen.
5. Zusammenfassung.

343

1. Einleitung.

Zur Trennung von Flüssigkeitsgemischen, die in Mengen von einigen Litern vorliegen, werden häufig Füllkörpersäulen von etwa 50 mm ϕ und 1 m Höhe verwendet. Da deren Trennwirkung nicht in allen Fällen ausreicht, so versucht man durch Probieren verschiedener Maßnahmen wie Heizung oder Isolierung der Kolonne, „Anwendung des kalten Fingers“, Verbesserung des Vakuums, Veränderung der Füllung und „langsames Destillieren“ weiter zu kommen.

Verbesserungsvorschläge, die sich nicht im P r o b i e - r e n erschöpfen sollen, setzen vor allem voraus, daß man weiß, wie gut oder wie schlecht -und zwar möglichst mit einem sauberen Maßstab gemessen- eine solche Füllkörpersäule eigentlich ist. Hierüber gab es bisher keine Unterlagen. Es wurde daher als 1. Beitrag zu dieser Frage von zwei 50 mm weiten Füllkörpersäulen mit 5 mm und mit 10 mm großen Raschigringen und von einer 35 mm weiten Füllkörpersäule mit 5 mm großen Raschigringen die Anreicherungsfähigkeit gemessen und durch die t h e o r e t i s c h e B o d e n z a h l zahlenmäßig ausgedrückt. Die hierbei gewonnenen Ergebnisse ließen die Möglichkeit einer Glockenbodenkolonne vermuten, die einer Füllkörpersäule vom gleichen ϕ aber der doppelten Höhe trennleistungsgleich ist. Eine solche Kolonne wurde von uns entworfen, bei Schott in Jena aus Duranglas geblasen und von uns auf ihre Trennleistung untersucht. In folgendem werden die an den Füllkörperkolonnen und an der Glaskolonne gefundenen Ergebnisse mitgeteilt.

2. Vergleichsgrundlagen, Meßverfahren.

Bei allen Versuchen wurden aus bekannten Gründen Äthanol-Wassergemische von etwa 5 Gew.% Konzentration bei einem Rücklaufverhältnis $v \rightarrow \infty$ rektifiziert. Dem von der Kolonne überwundenen Konzentrationsunterschied in Kondensator und Blase entspricht eine bestimmte t h e o r e t i s c h e B o -

d e n z a h l ⁺). Diese wurde bis zu Konzentrationen im Kondensator zwischen 90,0 und 94,8 Gew.% aus der gerade für Äthanol-Wasser sehr genau bekannten Gleichgewichtskurve zeichnerisch ermittelt, Zahlentafel 1. Über 94,8 Gew.% hinaus bis in die unmittelbare Nähe der azeotropischen Konzentration von 95,57 Gew.% wird die zeichnerische Ermittlung immer ungenauer und es wurden daher die theoretischen Bodenzahlen auf Grund von Versuchen an Kolonnen größeren Durchmessers geschätzt. Aus der Zahlentafel 1 geht als bemerkenswert hervor, daß erst bei etwa 94 Gew.% die Rektifikation schwierig wird, s.a. Bild 1. Man braucht daher beispielsweise zur Anreicherung von 5 auf 93,5 Gew.% nur doppelt soviel theoretische Böden wie zur Anreicherung von 93,5 auf 94,5 Gew.% und man muß deshalb, wenn man brauchbare Vergleichsunterlagen erhalten will, sehr sorgfältig messen. Die Messungen wurden im wesentlichen in derselben Weise durchgeführt wie frühere Messungen dieser Art an Kolonnen größerer Abmessungen¹⁾. Wegen der kleinen im Umlauf befindlichen Flüssigkeitsmengen waren allerdings einige Verfeinerungen notwendig, auf die hier aber nicht weiter eingegangen werden soll.

(3) (8.73)
(6) 13.05
+ 4.22

3. Ergebnisse.

a) Füllkörperkolonne von 35 mm ϕ mit 5 mm ϕ -Ringern.

Als erste Kolonne wurde eine Füllkörpersäule von 35 mm ϕ mit 5 mm ϕ -Ringern untersucht, wie sie im Wissenschaftlichen Hauptlabor in Le verwendet wurde. Sie wurde uns von Herrn Dr. Siefken freundlicherweise fix und fertig einschließlich der Isolierung geliehen und ohne Änderung zwischen Kessel und Kondensator der Versuchsanordnung eingebaut. Die bei verschiedenen Belastungen (Rücklaufmengen) bestimmten theoretischen Bodenzahlen sind in Bild 2 als Kurve „theoretische Bodenzahl, 1. Aufbau“ eingetragen. Daraus geht hervor, daß die 900 mm hoch gefüllte Säule nur etwa 7 theoretischen Böden gleichwer-

-3-

+) 1 „theoretischer Boden“ ist ein Boden, bei dem abströmender Dampf und abströmende Flüssigkeit im Gleichgewicht sind für den Fall, daß das Rücklaufverhältnis $v \rightarrow \infty$ geht. $v \rightarrow \infty$ ist dann vorhanden, wenn das Kondensat des ganzen die Kolonne verlassenden Dampfes als Rücklauf aufgegeben wird.

1) z.B. K. Sigwart, Versuche über die Austauschfähigkeit von Glockenböden mit Überlaufschutz. Le, 15.12.39

Konzentration	Theoret. Bodenzahl	Konzentration	Theoret. Bodenzahl
Gew. %	-	Gew. %	-
90,0	4,11	93,0	7,53
1	16	1	74
2	23	2	98
3	30	3	8,22
4	37	4	47
5	43	5	73
6	50	6	9,00
7	57	7	33
8	64	8	65
9	73	9	10,00
91,0	4,82	94,0	10,4
1	91	1	8
2	5,00	2	11,2
3	09	3	7
4	18	4	12,35
5	28	5	13,05
6	38	6	13,85
7	50	7	14,75
8	62	8	15,9
9	74		
92,0	5,87	95,0	~ 18,5
1	6,00		
2	14		
3	28	95,4	~ 25
4	43		
5	59	95,55	~ 30
6	75		
7	94		
8	7,13		
9	23		

13,05
8,73
4,32

Zahlentafel 1.

Konzentration und theoretische Bodenzahl bei $v \rightarrow \infty$ und 5 Gew. % Konzentration im Kessel für Äthanol-Wasser, nach Kirschbaum's neuester Gleichgewichtskurve (1940).

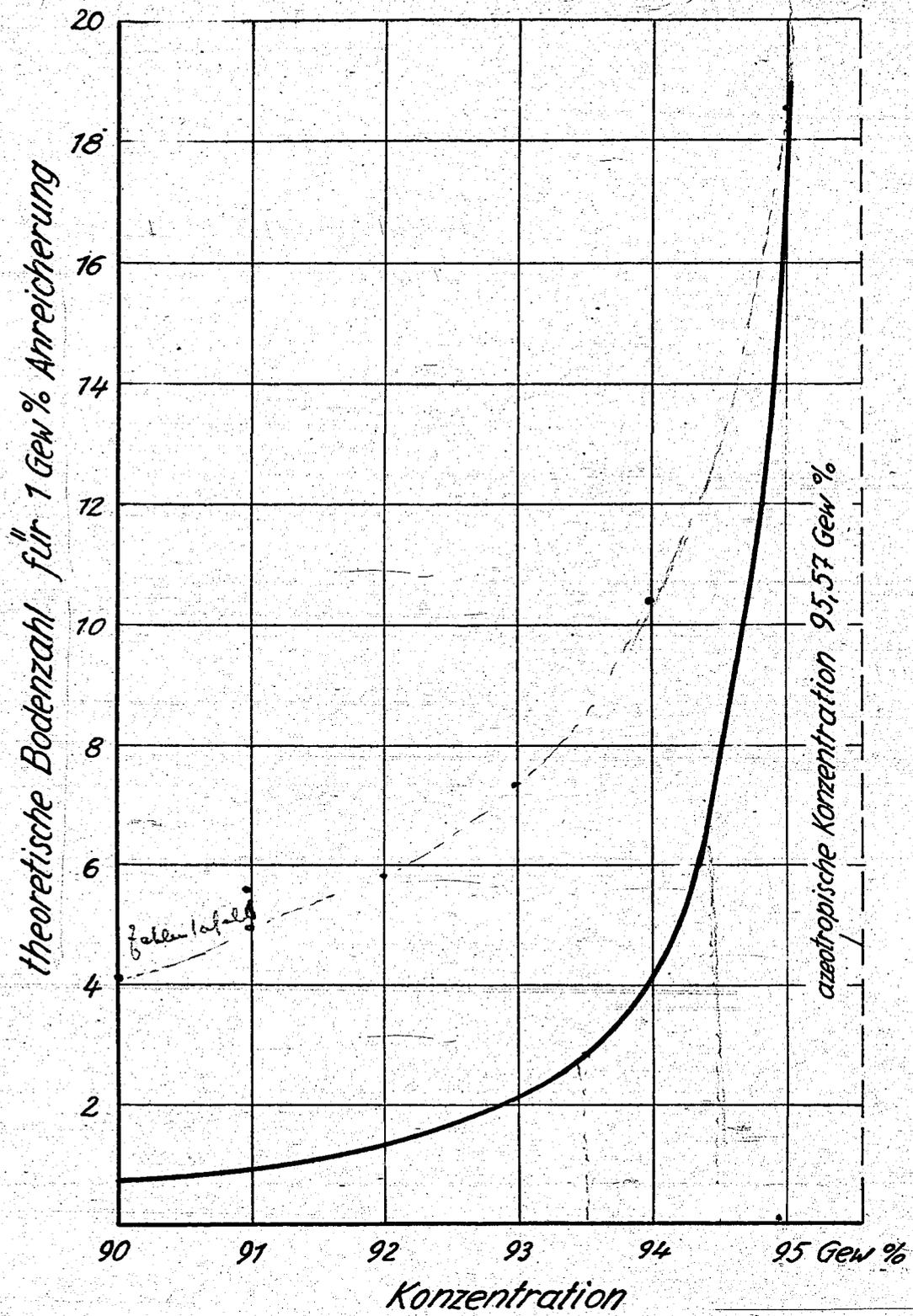


Bild 1. Schwierigkeit der Anreicherung bei Äthanol-Wasser.

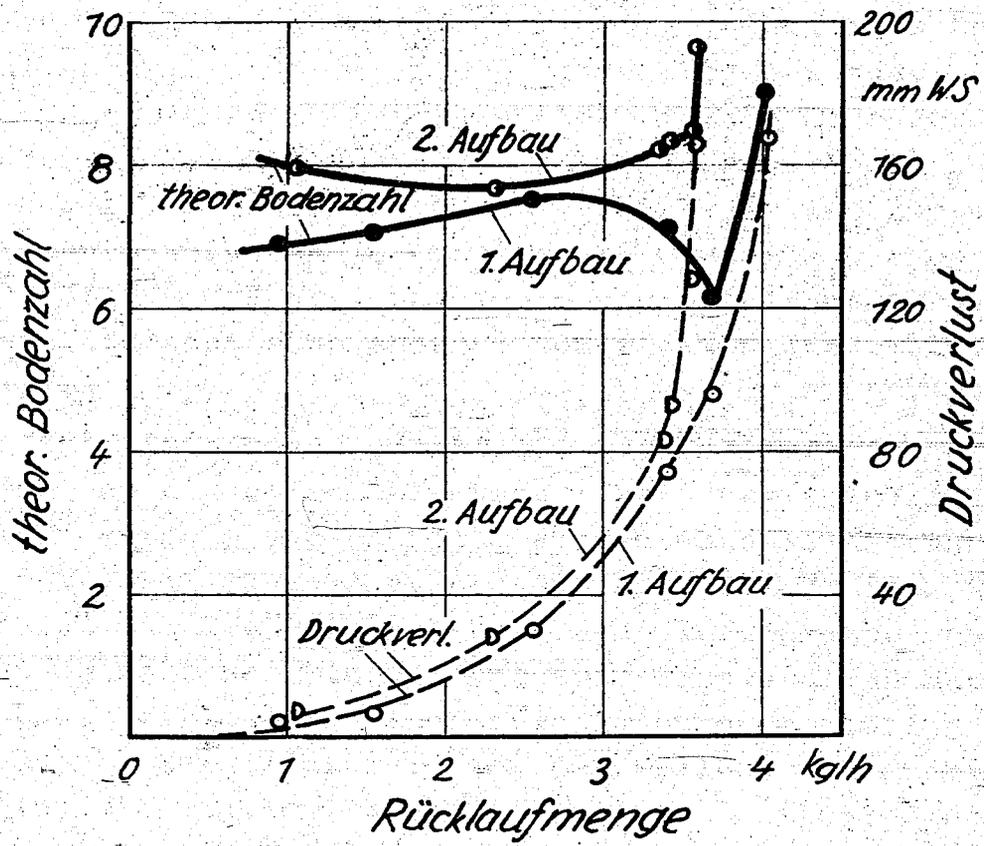


Bild 2. Austauschwirkung einer Raschigringsäule

Säulen $\phi = 35$ mm
Ring $\phi = 5$ mm
Füllhöhe = 900 mm.

tig ist. Das ist sehr wenig und man braucht sich daher über die geringe Trennwirkung nicht zu wundern. Auch „langsam Destillieren“ hilft nicht weiter, denn die angegebenen theoretischen Bodenzahlen wurden bei unendlich langsamem Destillieren ermittelt.

Da hierbei die Frage nach dem Unterschied zwischen unendlich langsamem und nur mehr oder weniger langsamem Destillieren auftaucht, soll das Bild 3 eingeschoben werden, das abhängig vom Rücklaufverhältnis die theoretische Bodenzahl für die Anreicherung bis auf 99 Gew.% Benzol in einem Toluol-Benzolgemisch angibt. Man ersieht daraus, daß bei allen Rücklaufverhältnissen v zwischen 10 und ∞ etwa dieselbe Trennwirkung vorhanden ist und daß erst unterhalb von 3 der Betrag des Rücklaufverhältnisses sich stärker bemerkbar macht.

Im Bild 2 fällt weiter der eigenartige Verlauf der Kurve „theoretische Bodenzahl, 1. Aufbau“ auf. Die Kurve hat kurz vor der maximalen Belastung^{+) bei 4 kg/h Rücklauf ein spitzes Minimum von 6 und unmittelbar danach einen Höchstwert von 9 theoretischen Böden. Man kann diesen merkwürdigen Kurvenverlauf durch das Wechselspiel zwischen Flüssigkeits- und Dampfstrom innerhalb der Ringfüllung zwar verständlich machen, aber nicht genau erklären. Sicher spielen auch -vorläufig noch nicht übersehbare- Zufälligkeiten bei der Füllung und Aufstellung eine Rolle, wie ein Vergleich mit der Kurve „theoretische Bodenzahl, 2. Aufbau“, Bild 2, für dieselbe Kolonne zeigt, die nach der Prüfung des 1. Aufbaus dem Wissenschaftlichen Hauptlabor zurückgegeben und später noch einmal geliehen und untersucht wurde. Es wurde dabei nicht danach gefragt, was inzwischen mit der Kolonne geschehen war, sondern nur die Versicherung eingeholt, daß es dieselbe Kolonne war, von der man dasselbe erwartete wie von der ersten. Nur bei etwa 2,5 kg/h Rücklauf hatte die Kolonne beim zweiten Aufbau dieselbe Trennleistung wie beim ersten. Im übrigen Bereich ergaben sich beim 2. Aufbau höhere theoretische Bodenzahlen. Außerdem war die maximale Belastung beim 2. Aufbau kleiner. Beide Abweichungen lassen auf ei-}

+) Bei noch größeren Belastungen läuft der Rücklauf nicht mehr ab.

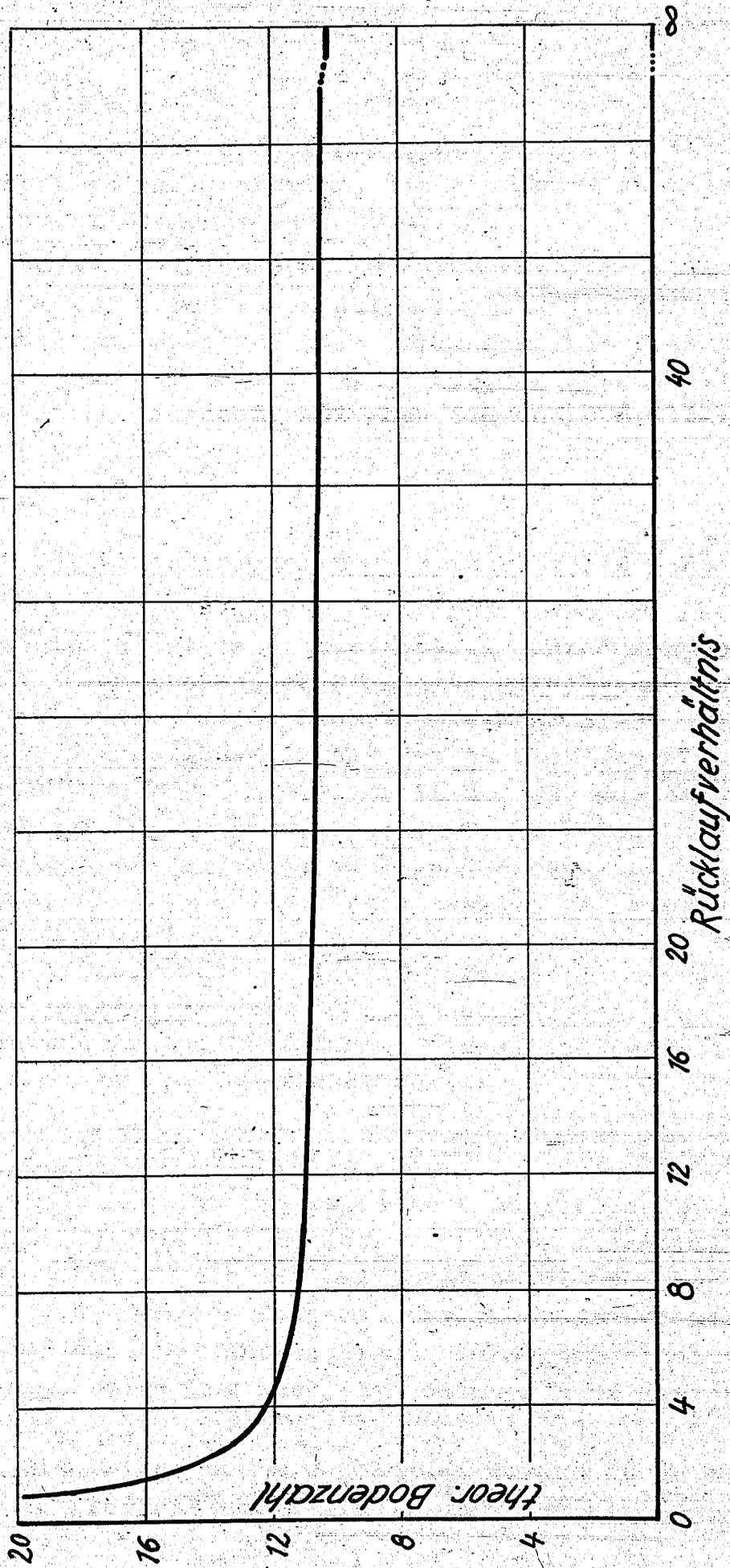


Bild 3. Trennung von Benzol und Toluol. Theor. Bodenzahl als funkt. des Rücklaufverhältnisses.

Ausgangskonz.: 0,5 Gew % über theor. Kleinwert
Endkonzent: 99 Gew %

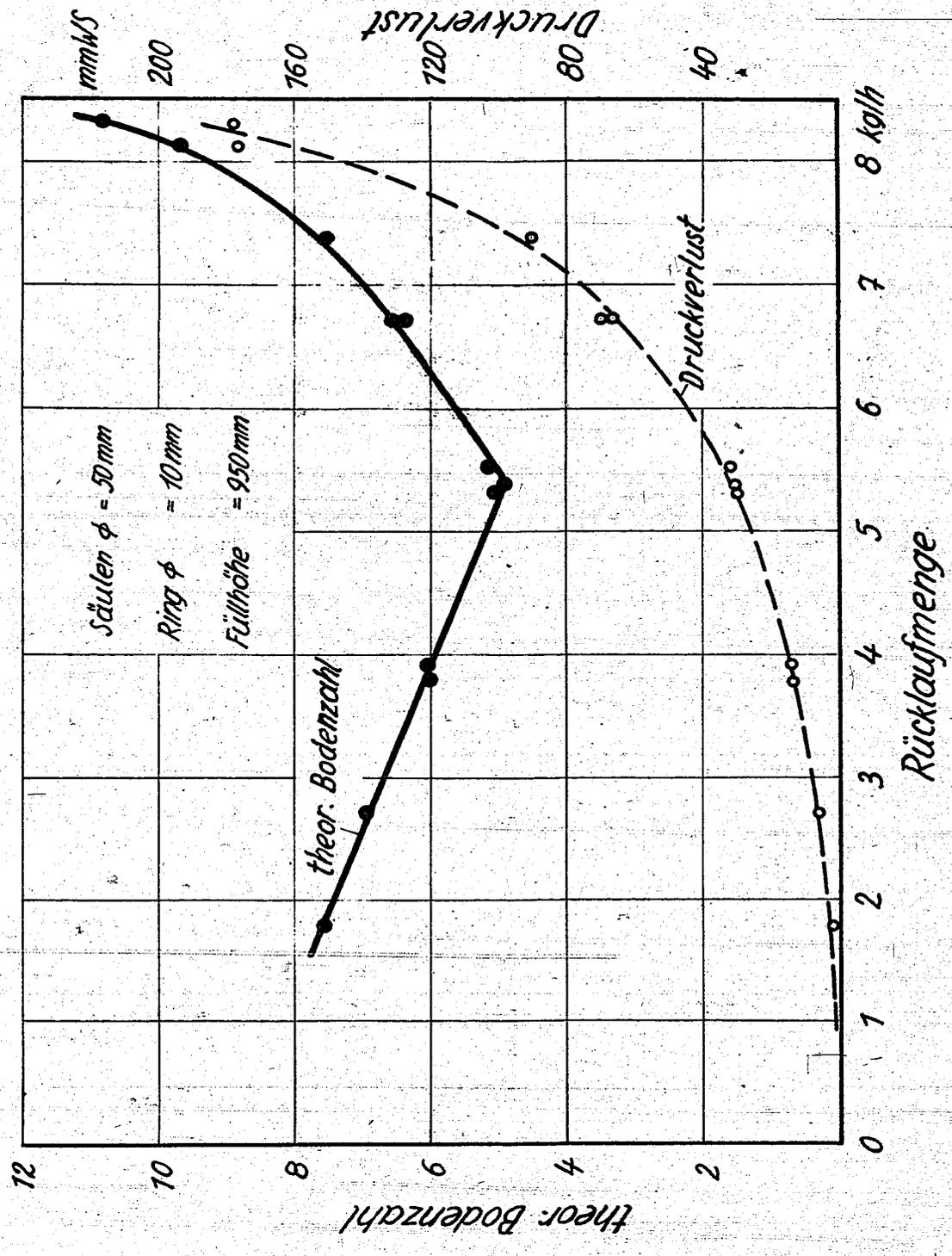


Bild 4. Austauschwirkung einer Raschiringsäule.

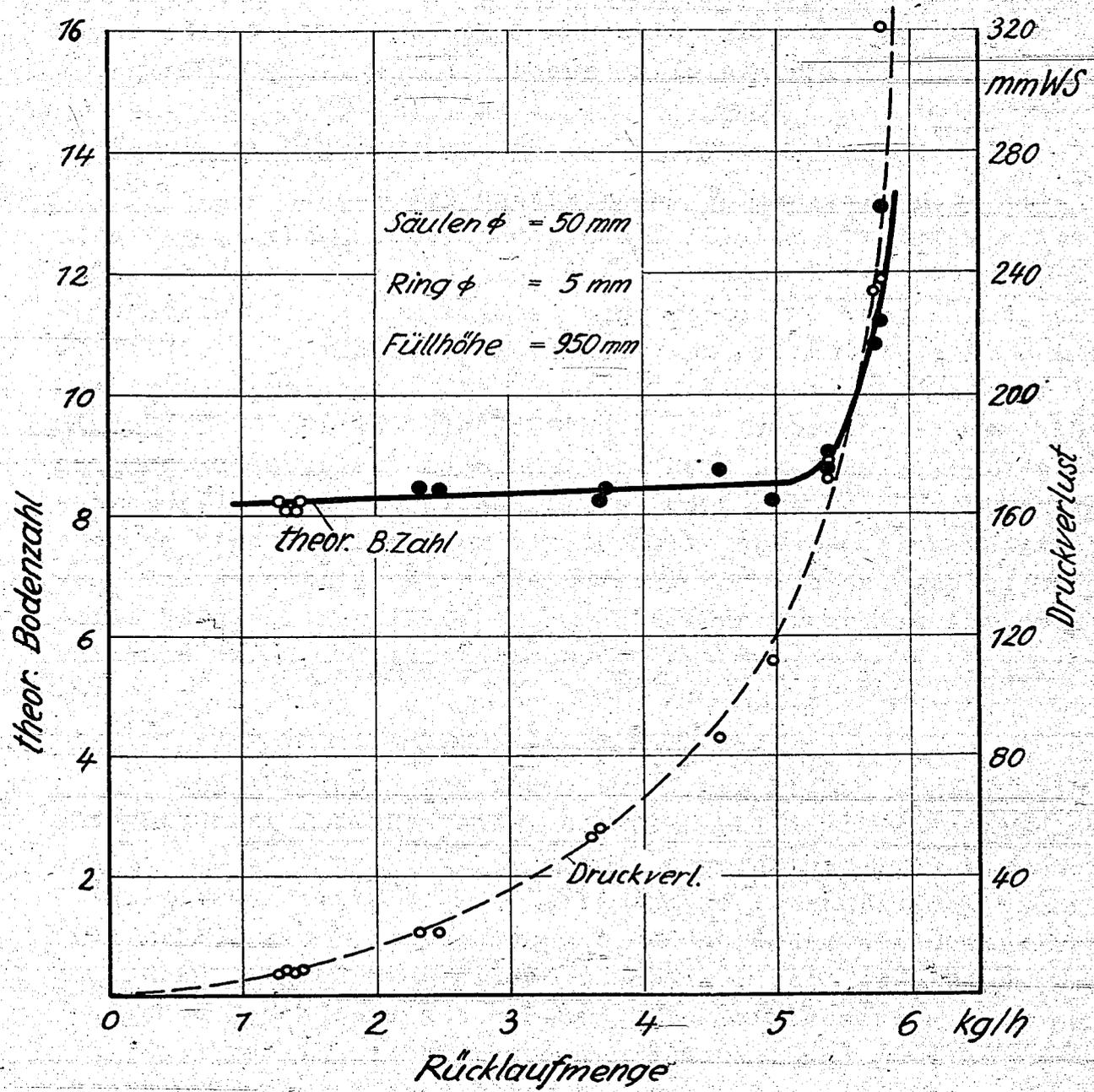


Bild 5. Austauschwirkung einer Raschigringsäule.

denn bis kurz vor der maximalen Rücklaufmenge ist die theoretische Bodenzahl kaum von der Belastung abhängig. Auffallend ist aber immer noch die kleine Zahl theoretischer Böden, die einer solchen Füllkörperkolonne entspricht und der steile Anstieg unmittelbar vor der höchsten Belastung.

d) Vergleich der 3 untersuchten Füllkörpersäulen.

In Bild 6 sind die 3 untersuchten Füllkörpersäulen miteinander verglichen. Dazu sind die auf Füllhöhen unter 1 m bezogenen theoretischen Bodenzahlen der Bilder 2, 4 und 5 auf 1 m umgerechnet und die kleinsten und größten Werte als Endpunkte eines dicken Striches aufgetragen. Man ersieht daraus, daß die kleinsten Werte nicht über 8,6 und die größten nicht über 13,8 hinauskommen. Da man die größten Werte immer nur in der Nähe der maximalen Belastung erhält und da diese maximale Belastung sehr schwierig einzuhalten ist, so kann man beim normalen Versuch im Laboratorium kaum mit theoretischen Bodenzahlen rechnen, die wesentlich über die unteren Werte hinausgehen. Man erreicht also in Füllkörpersäulen der untersuchten Art je m Füllhöhe nur 8 - 9 theoretische Böden.

4. Glockenbodenkolonne von 50 mm ϕ aus Glas.

Bei 8-9 theoretischen Böden für 1 m Füllhöhe ergibt sich ein gedachter Bodenabstand von 120 mm. Will man auf derselben Bauhöhe durch eine Bodenkolonne eine wesentlich größere Trennleistung erzielen, so darf man die Bodenabstände nicht viel größer als 50 mm wählen und muß außerdem den Bodenwirkungsgrad so groß machen, daß ein wirklicher Boden einem theoretischen Boden etwa gleichkommt. Von Betriebsböden weiß man, daß einer von ihnen bei manchen Konstruktionen 30%, bei andern 70 bis 80% und bei sehr guten neueren Bauarten²⁾ 100 und mehr % eines theoretischen Bodens gleich ist. Von Böden so kleiner Abmessungen, wie sie hier vorliegen, sind bisher Messungen der Austauschwirkung noch nicht bekannt geworden. Der Boden der Laborkolonne konnte daher nur auf Grund von an größeren Böden gewonnenen Erfahrungen nach strömungstechnischen Gesichtspunkten entworfen werden, Bild 7. Der Bodenabstand mit 50 mm wurde

2) K. Sigwart, Leistungsversuche an einer Flachglockenbodenkolonne von 800 mm ϕ im Betrieb PhD, Geb. U 9, Le. 25.11.40.

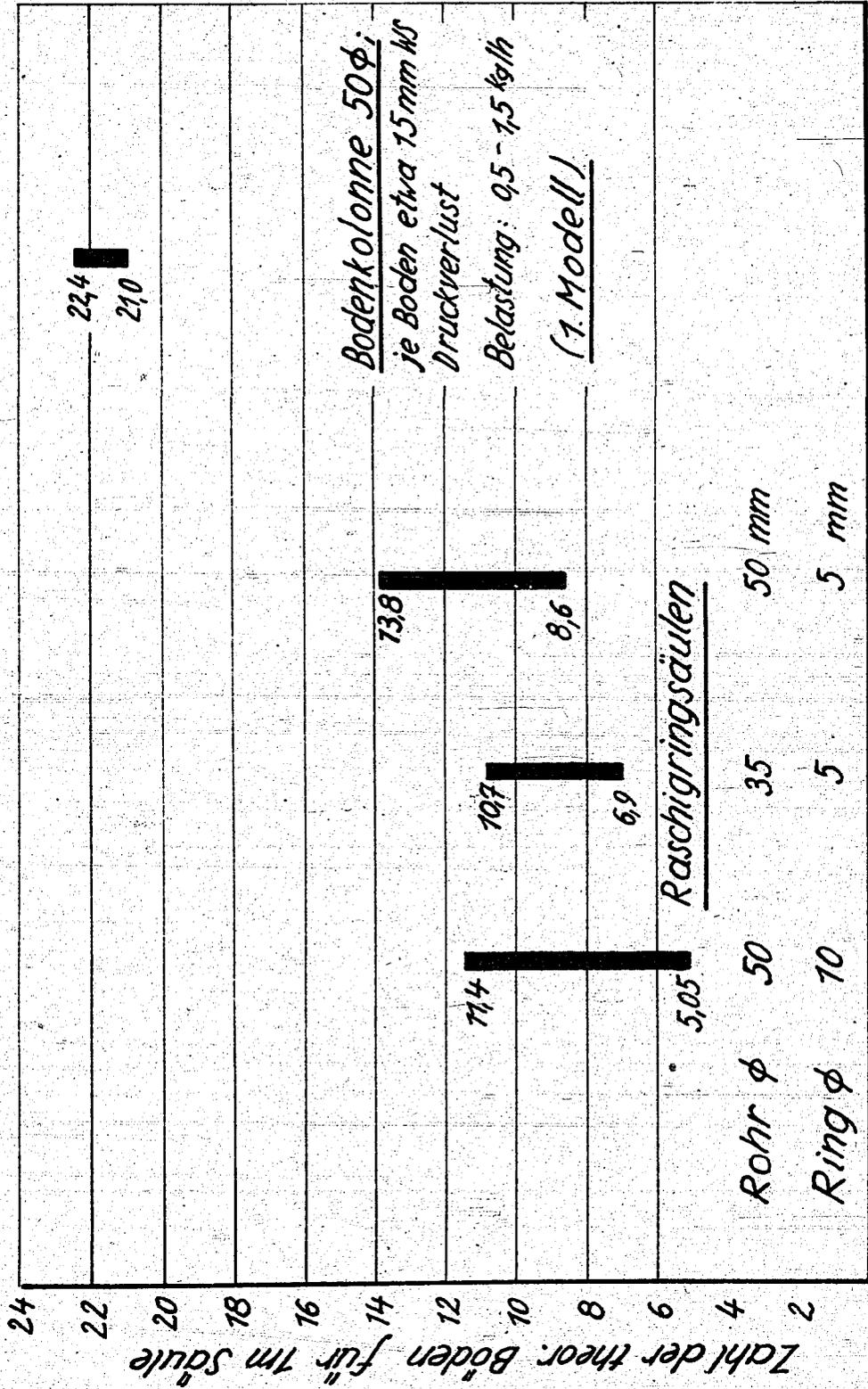


Bild 6. Austauschwirkung von Laboratoriums-Kolonnen.

00002254

- 14 -

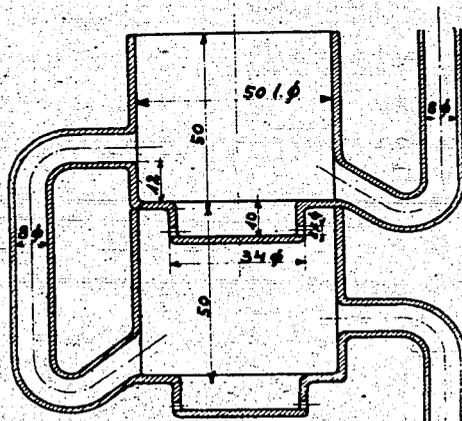


Bild 7.
Schnitt durch die
der Glaskolonne
von 50 mm ϕ .

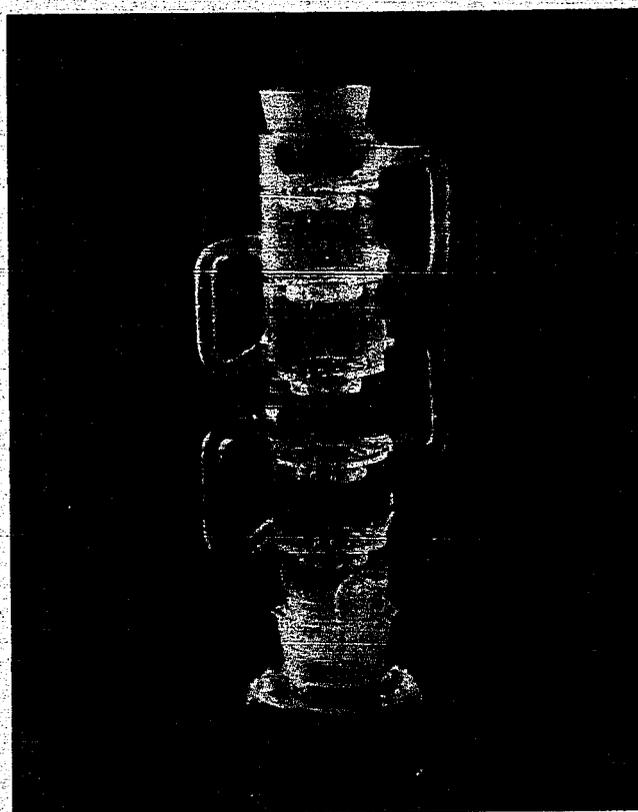


Bild 8.
Glaskolonne von
50 mm ϕ .

-14-

dem lichten Durchmesser der Kolonne gleich gemacht. Die Ablaufrohre wurden außen angeordnet. Als entscheidende Maßnahme wurden die Dampfeintrittsöffnungen in einer Glocke angebracht, die unter dem Boden hängt. Dadurch wurde erreicht, daß der Mischbetrieb nach der Mitte hinzieht, wodurch das „Mitgerisse-
ne“ vermindert und der Einfluß des Mischbetriebes auf Zu- und Ablaufstelle des Rücklaufs weitgehend ausgeschaltet wird. Die Kolonne wurde von Schott in Jena aus Duranglas in Schüssen zu je 5 Böden geblasen, die durch Schliffe untereinander verbunden werden können, Bild 8.

a) Trennleistung der Glaskolonne bei Äthanol-Wasser und Benzol-Chlorbenzol.

Ein Schuß mit 5 Böden reichert Äthanol von 5 auf 92,3 Gew.% an. Nach Z.T. 1 sind für diese Trennleistung 6,28 theoretische Böden notwendig, so daß 1 wirklicher Boden 1,26 theoretischen Böden gleichkommt⁺). Würde man 20 Böden in einem Stück blasen können, so würde auf 1 m Bauhöhe die Trennwirkung von 25 theoretischen Böden, also etwa 3 Mal soviel wie bei den vorhin besprochenen Raschigringsäulen erzielt werden können. Aus glasblasetechnischen Gründen sind aber nur Schüsse von 5 - 8 Böden möglich. Die Verbindungsstellen zweier solcher Schüsse vergrößern den Bodenabstand etwas, so daß man auf 1 m Höhe etwa 20 - 23 theoretische Böden unterbringt, s.z.B. Bild 6 rechts oben.

Die ausgezeichnete Anreicherungs-fähigkeit der neuen Glockenbodenkolonne wurde auch durch Trennung des Gemisches Benzol-Chlorbenzol bestätigt. Von nur 5 Böden wurde bei einem Rücklaufverhältnis Benzol von 17 auf 99,7 Gew.% mit einem Erstarrungspunkt von 5,1° C angereichert, so daß es nach den Vorschriften als Reinbenzol bezeichnet werden kann.

b) Beurteilung der neuen Kolonne. Weitere Untersuchungen.

Den Vorteilen einer sehr großen Trennfähigkeit und deren Unabhängigkeit von der Belastung stehen als Nachteile die kleinere Mengenleistung und der höhere Druckverlust gegenüber. Bei dem bisher untersuchten Modell, mit 2,5 mm weiten Dampfdurch-

+) Die Begriffsbestimmung des „theoretischen Bodens“ läßt zu, daß 1 wirklicher Boden mehr Trennfähigkeit als 1 theoretischer Boden hat.

trittsöffnungen war die Mengenleistung mit 0,5 - 1,5 kg/h Rücklauf etwa halb und der Druckverlust je Boden mit 25 mm WS etwa 3 Mal so groß wie bei der Raschigkolonne nach Bild 2. Obwohl Durchsatzverminderungen und Druckverlustserhöhungen in dieser Größe für Laborkolonnen meistens ohne Bedeutung sind, werden an neuen Modellen mit größeren Dampfdurchtrittsöffnungen als 2,5 mm die Steigerung des Durchsatzes und die Verringerung des Druckverlustes untersucht werden. In weiteren Untersuchungen werden Ausführungen des Konstruktionsprinzipes in Metall geprüft. Außerdem ist beabsichtigt, die 50 mm ϕ -Säule mit Raschigringringen von weniger als 5 mm ϕ und eine Reihe anderer Laborkolonnen-Konstruktionen zu untersuchen, um wirklich vergleichbares Zahlenmaterial über die Austauschfähigkeit von Laboratoriums-Rektifiziersäulen zu erhalten.

5. Zusammenfassung.

Es wurde die Trennfähigkeit von drei etwa 1 m hohen Raschigringsäulen von 35 und 50 mm ϕ mit Ringen von 5 und 10 mm ϕ an Äthanol-Wasser gemessen und durch die t h e o r e t i s c h e B o d e n z a h l zahlenmäßig ausgedrückt. Dabei ergab sich, daß 1 m Füllhöhe nur 8 - 9 theoretischen Böden gleich kommt und daß die Austauschwirkung von der Belastung und von nicht übersehbaren Zufälligkeiten der Füllung und der Aufstellung abhängen kann.

Eine neue Glockenbodenkolonne von 50 mm ϕ aus Duranglas hatte auf derselben Bauhöhe die 3-fache, von der Belastung praktisch unabhängige Trennwirkung wie eine gleich hohe Raschigringkolonne. Die Vor- und Nachteile der neuen Kolonne werden diskutiert.

Weitere Untersuchungen an Laboratoriumskolonnen laufen oder sind geplant.

Leverkusen, den 5.12.1940.

K. Siggart.

00002257

ANALYTICAL METHODS

30/4/02

Box 4

Vertraulich

Unykal N. 316

Über die Natur der in der
Hydrierungsprodukten ent-
haltenen aromatischen
Holenwasserstoffe.

001 0222

UNIVERSITÄT
DUISBURG
02/10/02

00002258

Pr. 316

Dr. Smeykal.

Über die Natur der in den Vorhydrierungsprodukten
enthaltenen aromatischen Kohlenwasserstoffe.

bag Target
3048 - 0/4.02

Über die Natur der in den Vorhydrierungsprodukten
enthaltenen aromatischen Kohlenwasserstoffe.

Einleitung

Unterwirft man Braunkohlenteermittelöle oder Teerabstreifermittelöle der Druckhydrierung mittels geeigneter Kontakte in der Gasphase bei relativ niedrigen Temperaturen, so erhält man sauerstofffreie, schwefelarme, wasserklare Produkte, die wiederum im Mittelölbereich sieden, also keine nennenswerte Spaltung erlitten haben. Als Effekt der Behandlung kann auf Grund des stark erhöhten Anilinpunktes eine Anlagerung von Wasserstoff an aromatische und olefinische Kohlenwasserstoffe sowie auf Grund der Analysen eine weitgehende Entfernung der Sauerstoff- und Schwefelverbindungen aus den Ölen festgestellt werden.¹⁾

Untersucht man solche Vorhydrierungsprodukte analytisch auf die darin enthaltenen Hauptkohlenwasserstoffgruppen nach den im Merseburger Laboratoriums-Bericht vom 15. Januar 1931 (Dr. S m e y k a l) beschriebenen Methoden, so findet man, daß diese Produkte neben Paraffinen, Naphtenen und sehr wenig Olefinen immer noch beträchtliche Mengen aromatische KW enthalten. Das von Herrn Dr. K a u f m a n n hergestellte Produkt P 813 hat z.B. folgende analytische Zusammensetzung:

Olefine	2	%
Paraffine	43	%
Naphtene	25	%
aromatische KW	30	%

1) Siehe Merseburger Labor.-Bericht vom Januar 1930
Dr. Kaufmann.

Bei dem Versuch diese aromatischen KW durch Pikrinsäure in Form ihrer Pikrate zu isolieren, wie dies bei anderen Mittelölen ¹⁾ schon mit Erfolg ausgeführt wurde, ergibt sich, daß die aus dem mit Pikrinsäure gesättigten Öl beim Erkalten sich abscheidenden Kristalle reine Pikrinsäure sind, eine Pikratbildung also nicht eingetreten ist. Eine Isolierung dieser Kohlenwasserstoffe etwa auf dem Umwege über die Sulfosäuren mit nachfolgender Spaltung derselben erscheint wegen der damit verbundenen Gefahr der Veränderung der KW infolge Dehydrierung als nicht zweckmäßig.

Trotzdem war es wünschenswert über die Natur dieser KW näheres zu erfahren, da es für die Benzinierung dieser Mittelöle besonders bei Anwendung des bisherigen Betriebskontaktes 3510 ihrer verschiedenen Spaltbarkeit wegen nicht gleichgültig ist, ob diese aromatischen KW in Form von Benzolhomologen, Polyphenylparaffinen (z.B. Diphenylmethanderivaten) oder als Verbindungen mit kondensierten Ringen im Öl vorhanden sind. Die Klärung dieser Frage wurde so versucht, daß zunächst der A.P. dieser KW errechnet und dann diejenige Menge Wasserstoff, die zur Aufhydrierung dieser KW in völlig gesättigte Cykloparaffine nötig ist, quantitativ bestimmt wurde.

I. Berechnung des Anilinpunktes der aromatischen KW

Der AP dieser KW kann, ohne daß dieselben aus dem Öl isoliert werden müssen, folgendermaßen berechnet werden.

Der AP des Öles P 813 liegt bei 57,7° C. Nimmt man die aromatischen KW mit $P_2O_5 \cdot H_2SO_4$ und nachfolgender Nitrierung

1) S. Merseburger Labor. Bericht vom 2. Mai 1930 (Dr. Smeykal)

quantitativ aus dem Gemisch heraus, so haben die restlichen nur aus Paraffinen und Naphtenen bestehenden Anteile einen AP von $84,1^{\circ} \text{C}$. Andererseits kennt man aber die Menge der im Öl vorhandenen aromatischen KW. Sie beträgt, wie bereits erwähnt, 30 %. Man weiß also, daß beim Mischen von 7 Teilen eines gesättigten Öles vom AP $84,1$ mit 3 Teilen der aromatischen KW von unbekanntem AP eine Depression von $26,4^{\circ} \text{C}$ unter $84,1^{\circ}$ eintritt, d.h. bei 30 % arom. KW entsteht eine Depression v. $26,4^{\circ} \text{C}$ unter $84,1^{\circ}$

" 100 % " " " " " v. $x^{\circ} \text{C}$ " "

$$\text{also } x = \frac{26,4 \cdot 100}{30} = 88^{\circ} \text{C}$$

Wenn also 100 % aromatische KW vorhanden wären, so würde die Depression 88°C unter $84,1^{\circ} \text{C}$ betragen, d.h. der AP würde bei $-3,9^{\circ} \text{C}$ liegen. Kennt man nun die AP der verschiedenen in Betracht kommenden Gruppen von aromatischen KW., so kann man einen Schluss auf die Zugehörigkeit der aromatischen KW im Produkt P 813 ziehen.

Als aromatische KW kommen in Betracht:

1. Benzolhomologe
2. mehrkernige nicht kondensierte arom. KW wie Diphenyl oder Diphenylmethan usw.
3. Partiiell hydrierte arom. KW mit kondensierten Kernen vom Tetralintypus.
4. mehrkernige aromatische KW mit kondensierten Kernen vom Typus des Naphtalins, Anthracens usw.

Von diesen 4 Gruppen scheidet die unter 4 genannte wegen des vollkommen negativen Ausfalls der Pikratprobe aus. Von den übrigbleibenden 3 Gruppen sind die A.P. folgender Vertreter bekannt.

- | | | |
|--------------------------------|---|-----------|
| 1. Dibutylbenzol ¹⁾ | = | + 14,5° C |
| 2. Diphenylmethan | = | - 3,5° C |
| 3. 1.6 Dimethyl -
tetralin | = | - 3,5° C |

Die aromatischen KW des Öles P 813 scheinen also bicyklische aromatische KW zu sein, wobei jedoch durch den AP noch nicht entschieden werden kann, ob partiell hydrierte bicyklische KW mit kondensierten Ringen, oder Diphenylmethanderivate vorliegen.

II. Berechnung des A.P. der aufhydrierten aromatischen KW.

Zu einem ähnlichen Resultat wie unter I. beschrieben, gelangt man, wenn man das Öl P 813 mit einem hochaktiven Katalysator vollkommen aufhydriert, d.h. die darin enthaltenen aromatischen KW in ihre vollständig gesättigten perhydrierten Derivate überführt. Diese Hydrierung wurde mit einem Ni-Tonerde-Katalysator in der flüssigen Phase bei 220° im Hochdruckautoklaven vorgenommen, nachdem das Öl P 813 durch Rühren mit 3 % seines Gewichtes an Kaliummetall bei 180° vollständig entschwefelt worden war. (S-Gehalt vor der Behandlung 0,09 %).

Man erhält als hydriertes Prod. ein wasserklares, angenehm riechendes Öl vom A.P. 74,3°. Die Formolprobe ist völlig negativ, die Absorption von Phosphorpentoxid-Schwefelsäure gleich null. Es ist also völlige Hydrierung eingetreten; das erhaltene Produkt besteht nur aus Paraffinen und Naphtenen. Aus dem AP. des Hydrierungsproduktes kann man nun auf Grund ähnlicher Überlegungen wie auf S.2 und 3 beschrieben die A.P. der

1) Hergestellt durch Kondensation von Benzol mit Isobutyl - alkohol. Reaktionsprod. besteht aus einem von 220-260° siedenden Gemisch von p-Ditertiär Butylbenzol und anderen isomeren Dibutylbenzolen.

völlig aufhydrierten aromatischen KW berechnen.

Der AP des Öles P 813 ohne aufhydr. arom. KW beträgt	84,1
" " " " " " mit 30 % " " "	<u>74,3</u>
Depression	9,8°

30 % dieser gesättigten Kohlenwasserstoffe rufen also eine Depression von 9,8° C hervor. 100 % würden also eine Depression von $\frac{9,8 \cdot 100}{30} = 32,7^\circ$ hervorrufen. Der AP der reinen völlig aufhydrierten aromatischen KW liegt also bei $84,1 - 32,7 = 51,4^\circ$ C.

Als aufhydrierte aromatische Kohlenwasserstoffe kommen nun folgende KW-Gruppen in Frage:

1. Cyclohexanhomologe
2. Derivate des Cyclohexyls oder Dicyclohexylmethans ($C_6H_{11} \cdot C_6H_{11}$ bzw. $C_6H_{11} \cdot CH_2 \cdot C_6H_{11}$)
3. Derivate des Dekalins oder anderer bicyklischer Ringsysteme mit kondensierten Kernen.

Von diesen Gruppen sind die A.P. der folgenden Vertreter bekannt:

- | | |
|---------------------------------|------------------|
| 1. Di-p-tert. Dibutylcyclohexan | A.P. = + 74,5° C |
| 2. Dicyclohexylmethan | A.P. = + 57,6° C |
| Dicyclohexyl | A.P. = + 49,2° C |
| 3. 2.6 Dimethyldekalin | A.P. = + 52,0° C |

Vergleicht man die A.P. der einzelnen KW mit dem AP der für die aufhydr. aromat. KW des Öles P 813 berechnet wurde, so kommt man zu dem Ergebnis, daß diese KW keine monocyclischen Verbindungen sein können, da deren AP. viel zu hoch über dem errechneten von 51,4° C liegt. Dagegen kann keine Entscheidung getroffen werden, ob kondensierte oder nichtkondensierte bicyclische KW vorliegen.

III. Quantitative Bestimmung des an die aromatischen KW

angelagerten Wasserstoffs .

Um die Frage, ob die aromatischen KW des Öles P.813 bicyklische KW mit kondensierten oder nicht kondensierten Ringen sind zu unterscheiden, wurde die Menge des bei der völligen Aufhydrierung des Öles verbrauchten Wasserstoffs aus der Druckabnahme des Wasserstoffs nach vollendeter Hydrierung quantitativ bestimmt. In einen Drehautoklaven wurden 300 g = 357 ccm Öl eingefüllt und nach Zugabe von 12 g Kontakt bei 22° C 133 Atm. Elektrolyt-Wasserstoff aufgesesst. Nach vollendeter Hydrierung betrug der Druck bei der gleichen Temperatur 80 Atm. Der Gasraum des Autoklaven betrug während des Versuches 943 ccm. Aus diesen Zahlen berechnet sich ein Wasserstoffverbrauch von 4,17 g H₂. Auf Grund der Analyse enthält P 813 30 Vol.-% aromatische KW. 30 % von 357 ccm = 107 ccm aromat. KW.

Von diesen aromatischen KW muss das spez. Gewicht mindestens zu 0,93 bis 0,94 angenommen werden. Also sind zur Reaktion gelangt 100 g aromatische KW.

Als Vertreter der bicyklischen aromatischen KW im Mittelölbereich mit einem Durchschnittsmolekulargewicht kann das 1,6 Dimethylnaphtalin oder das Diphenylmethan vom SP.260° angesehen werden. Dimethylnaphtalin kann nur in Form seines Tetrahydroderivates im Öl P 813 vorhanden sein, da dieses Öl keine Pikrate gibt.

Mol. Gew. des Tetrahydrodimethylnaphtalins (C₁₂H₁₆) = 160

160 g Tetrahydrodimethylnaphtalin würden zur völligen Aufhydrierung brauchen 6 g H₂

100 g " " " " " " 3,75 " "

Mol. Gew. des Diphenylmethans C₆H₅.CH₂.C₆H₅ = 168

168 g Diphenylmethan brauchen zur völligen Aufhydrierung	12 g H ₂
100 g " " " " " "	7,15g "
100 g aromat. KW im Öl P 813 brauchen zur völligen Aufhydrierung	4,17g "

Aus dem Wasserstoffverbrauch geht also hervor, daß die aromatischen Kohlenwasserstoffe des Öles P 813 den partiell hydrierten bicyklischen aromatischen KW mit kondensierten Kernen vom Typus des Tetralins angehören. Das Ergebnis verschiebt sich noch mehr zu Gunsten dieser Annahme, wenn man die für die Aufhydrierung der 2 % Olefine nötigen H₂-Mengen (0,05 g) sowie die durch geringe Undichtigkeiten des Autoklaven entstandenen H₂-Verluste berücksichtigt.

Folgende Eigenschaften, die auf diese KW-Gruppe zutreffen, stimmen mit den im Produkt P 813 enthaltenen aromatischen KW überein.

1. Die Unfähigkeit Pikrate zu bilden.
2. Die A.P. der partiell hydrierten KW selbst sowie der vollständig aufhydrierten KW.
3. Die Menge Wasserstoff, die zur völligen Aufhydrierung der partiell hydrierten KW in gesättigte KW nötig ist.

Zusammenfassung .

1. Es wurde versucht, die Natur der in dem Vorhydrierungsprodukt P 813 enthaltenen aromatischen KW festzustellen.
2. Es wurde gefunden, daß diese KW auf Grund ihrer A.P., sowie ihres Hydrierungsgrades mit größter Wahrscheinlichkeit aus partiell hydrierten, bicyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen vom Typus des Tetralins bestehen.

Leuna-Werke, am 10. April 1931.

1 Vorempf. v. H. Gerdt
1 " " " " " " " " " " " "
1 " " " " " " " " " " " "
2 " " " " " " " " " " " "
2 " " " " " " " " " " " "

L. Meykel.

K O D A K S A F T Y A L I F L M

1863 00002256 1512
Metzger
Beitrag zur quantitativen Be-
stimmung des Äthylenoxyds.

00002267

12. JULI 1938

Äthylensoxyd-Best.

Herrn Dr. v. Reibnitz z. K.
OB

PM

AMMONIAKLABORATORIUM OPPAU

Labor-Bericht Nr. *1512*
31. Januar 1938.

Herrn Dr. Reinischer z. K.

" Dr. Klein z. K.

*" Dr. Christmann
Wk an Äth.-Labor*

*" Dr. Richter / Kaminich
Pa. H*

Herrn Dr. Meber z. K.

Dr. Karl Metzger.

M

Beitrag zur quantitativen Bestimmung des Äthylensoxyds.

Ammoniakwerk Merseburg
G. m. b. H.
Haupt-Berichte-Sammlung
Referate-Büro
Me Nr. *1863 / Id*

~~Zurück an
Stückzahlbuch Nr.~~

W. G. G. G.

Ammoniakwerk Merseburg G.m.b.H. Haupt-Berichte-Sammlung Referate-Büro
Me Nr. 1803 / Id

31. Januar 1938/T.

Beitrag zur quantitativen Bestimmung des Äthylenoxyds.

Im Verlauf einer anderen Arbeit wurden wir vor die Aufgabe gestellt Äthylenoxyd geringer Konzentration neben anderen Gasen z.B. Stickstoff, Äthylen, Kohlensäure zu bestimmen. Wir untersuchten deshalb die uns bekannten 3 Methoden

- 1.) Wasseranlagerung mittels Schwefelsäure zu Glykol,
- 2.) Anlagerung von Salzsäure zu Äthylenchlorhydrin mittels Calciumchlorid,
- 3.) Umsetzung mit Urotropin in wässriger Lösung in ruhendem und strömendem Gas.

Dabei verwendeten wir fast durchweg ein Gasgemisch, das 1 % Äthylenoxyd etwa 15 % Kohlensäure und 85 % Äthylen enthielt. Das Gasgemisch wurde beim Arbeiten im strömenden Gas durch 100 cm³ Lösungsmittel mit angegebener Strömungsgeschwindigkeit gesaugt, wobei sich das Lösungsmittel zur Hälfte in einer Gaswaschflasche mit 20 mm Glasfilter, zur Hälfte in einem an die Gaswaschflasche angeschlossenen 10 Kugelrohr befand. Zur Herstellung des Gasgemisches bedienten wir uns eines mit Quecksilber abgedichteten Gasometers von etwa 10 l Inhalt. Eine genau abgemessene Menge Äthylenoxyd wurde in den Gasometer gesaugt und dazu die anderen Gase gegeben. Der Gasometer wurde ganz leer gefahren, sodaß die durch das Lösungsmittel gesaugte Menge Äthylenoxyd genau bekannt war. Da wir feststellten, daß Äthylenoxyd von Gummi aufgenommen wird, wurden Gummischläuche gemieden.

Kerkow, ("Die Bestimmung des Äthylenoxyds" vom 16.9.36,) der als erster salzsaures Calciumchlorid zur Bestimmung von Äthylenoxyd empfahl, wog das zu analysierende, verflüssigte Gasgemisch im zugeschmolzenen Gläschen ab und brachte es mit einer abgemessenen Menge Calciumchlorid zur Reaktion. Wir konnten in dieser Weise nicht verfahren, da das Ausfrieren von Äthylenoxyd bei unseren Serienversuchen zu große Schwierigkeiten bereitet hätte.

Maass und Boomer (Journ. Am.chem.Soc. 44. 1713 (1922)) finden bei

Prof. G. H. G. G.

Ammoniakwerk Merseburg G. m. b. H. Haupt-Berichte-Sammlung Referate-Büro
Me Nr. 1803 / Id

31. Januar 1938/T.

Beitrag zur quantitativen Bestimmung des Äthylenoxyds.

Im Verlauf einer anderen Arbeit wurden wir vor die Aufgabe gestellt Äthylenoxyd geringer Konzentration neben anderen Gasen z.B. Stickstoff, Äthylen, Kohlensäure zu bestimmen. Wir untersuchten deshalb die uns bekannten 3 Methoden

- 1.) Wasseranlagerung mittels Schwefelsäure zu Glykol,
- 2.) Anlagerung von Salzsäure zu Äthylenchlorhydrin mittels Calciumchlorid,
- 3.) Umsetzung mit Urotropin in wässriger Lösung in ruhendem und strömendem Gas.

Dabei verwendeten wir fast durchweg ein Gasgemisch, das 1 % Äthylenoxyd etwa 15 % Kohlensäure und 85 % Äthylen enthielt. Das Gasgemisch wurde beim Arbeiten im strömenden Gas durch 100 cm³ Lösungsmittel mit angegebener Strömungsgeschwindigkeit gesaugt, wobei sich das Lösungsmittel zur Hälfte in einer Gaswaschflasche mit 20 mm Glasfilter, zur Hälfte in einem an die Gaswaschflasche angeschlossenen 10 Kugelrohr befand. Zur Herstellung des Gasgemisches bedienten wir uns eines mit Quecksilber abgedichteten Gasometers von etwa 10 l Inhalt. Eine genau abgemessene Menge Äthylenoxyd wurde in den Gasometer gesaugt und dazu die anderen Gase gegeben. Der Gasometer wurde ganz leer gefahren, sodaß die durch das Lösungsmittel gesaugte Menge Äthylenoxyd genau bekannt war. Da wir feststellten, daß Äthylenoxyd von Gummi aufgenommen wird, wurden Gummischläuche gemieden.

Kerkow, ("Die Bestimmung des Äthylenoxyds" vom 16.9.36,) der als erster salzsaures Calciumchlorid zur Bestimmung von Äthylenoxyd empfahl, wog das zu analysierende, verflüssigte Gasgemisch im zuge-schmolzenen Gläschen ab und brachte es mit einer abgemessenen Menge Calciumchlorid zur Reaktion. Wir konnten in dieser Weise nicht ver-fahren, da das Ausfrieren von Äthylenoxyd bei unseren Serienversuchen zu große Schwierigkeiten bereitet hätte.

Maass und Boomer (Journ. Am.chem.Soc. 44. 1713 (1922)) finden bei

-59°C einen Dampfdruck des flüssigen Äthylenoxyds von 18 mm Hg-Säule; d.h. daß die Flüssigkeit bei dieser Temperatur und einem Luftdruck von 760mm mit einem Gas von 2,37 % im Gleichgewicht steht. Es ist deshalb sehr wohl verständlich, daß es uns nicht gelang bei -80° aus einem 1%igen Gas das Äthylenoxyd abzuscheiden. Erst als wir bei Temperaturen der flüssigen Luft das ganze Gasgemisch verflüssigten und es beim langsamen Verdampfen durch die von Kerkow empfohlene Lösung perlen ließen, fanden wir alles verwendete Äthylenoxyd wieder.

Die Adsorption des Gases an frisch entgaste T-Kohle bei -40°C und 60°C und nachheriges Ausheizen oder Auswaschen mit Wasser ergab nur 10-20 % des verwendeten Oxydes. Selbst der Versuch Äthylenoxyd bei -80° in Alkohol aufzufangen führte nicht zu dem gewünschten Erfolg.

Um den hier geschilderten Schwierigkeiten auszuweichen gingen wir den umgekehrten Weg, wir schmolzen das Calciumchlorid ein und maßen das zu untersuchende Gas volumetrisch. Ähnlich verfahren wir, wenn wir statt Calciumchloridlösung Schwefelsäure, oder Urotropinlösung zur Reaktion brachten. Um das lästige und zeitraubende Abwiegen der rauchenden Calciumchloridlösung zu umgehen, wurde eine kleine Vorrichtung entwickelt, die es gestattet mit 1 0/00 Genauigkeit die Calciumchloridlösung abzumessen. (S. Metzger, Bericht v. 25. I. 38.) 1957.

Beim Arbeiten im ruhenden Gas verfahren wir nun wie folgt: Wir maßen etwa 10 cm³ Äthylenoxyd in einem ausgewogenen Glasgefäß genau ab und saugten diese Menge in ein Glasgefäß von etwa 1 Ltr. Inhalt, das vorher evakuiert worden war. Das größere Glasgefäß, im folgenden als "Gaswurst" bezeichnet, hatte zylindrische Form und trug an einem Ende einen Glashahn, am anderen Ende einen Schliffmantel, in dem ein Schliffkonus mit Glashahn saß. Eine abgemessene Menge des Stoffes, der mit dem Äthylenoxyd reagieren sollte, wurde in ein Reagensglas eingeschmolzen und vor dem Evakuieren der Gaswurst in dieselbe eingeführt. Nachdem das Äthylenoxyd in die Gaswurst eingesaugt und ein Gemisch von Stickstoff, Kohlensäure und Äthylen durch das Meßgefäß in die Gaswurst bis zu Atmosphärendruck nachgesaugt worden war, wurde, durch Zerschlagen des abgeschmolzenen Reagensgläschens, der eingeschmolzenen Flüssigkeit die Möglichkeit geboten auf das Äthylenoxyd einzuwirken. Nach bestimmter Einwirkzeit wurde die Gaswurst geöffnet und der Inhalt entweder mit Wasser herausgespült,

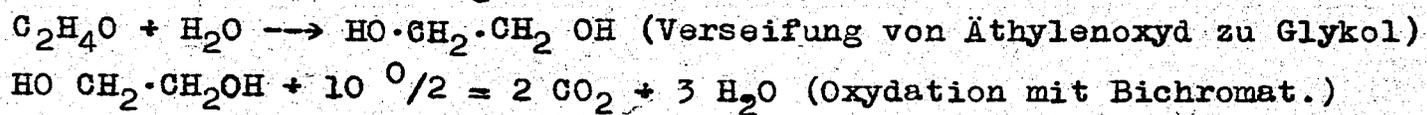
oder bei Verwendung von Calciumchlorid nach Verdünnen mit Wasser, in der Gaswurst selbst titriert.

Bei Verwendung von Uretropin spülten wir den Inhalt der Gaswurst mit Wasser in ein 100 cm³ Erlenmeyer-Kölbchen und dort wurde die Kohlensäure entfernt. Die Entfernung der Kohlensäure geschah in der Weise, daß Luft, die vorher einen Turm mit angefeuchtetem Natronkalk passiert hatte, aus einem Glasrohr, das am unteren Ende eine Glasfritte trug 10 Minuten lang durch die angesäuerte Lösung mit 40 Ltr./Stunde Strömungsgeschwindigkeit perlte. Blindversuche zeigten, daß dadurch die Kohlensäure restlos entfernt, die Urotropinlösung aber nicht verändert wurde.

Experimentelles:

Bei Anwendung von Schwefelsäure zur Aufnahme von Äthylenoxyd aus dem strömenden Gas kam es uns darauf an festzustellen, welche Säurekonzentration bei einer Strömungsgeschwindigkeit von etwa 100 Ltr./Stunde und 100 cm³ Flüssigkeit noch nötig war, um in der beschriebenen Anordnung quantitative Absorption zu erzielen. Das aufgenommene Gas wurde mittels n/l Bichromatlösung oxydiert und durch Zurücktitrieren des unverbrauchten Bichromats mit Hilfe von Ferrosulfat und Diphenylamin x) als Redoxindikator quantitativ bestimmt.

Nach den Gleichungen



verbraucht: 1 Mol Äthylenoxyd 10 Ltr. n/l Bichromatlösung.

Wie sich zeigte, können bei dieser Bestimmungsmethode sehr genaue Werte erzielt werden, wenn einige wichtige Punkte beachtet werden.

- 1.) Die Oxydation ist eine Zeitreaktion, die von der Säurekonzentration stark abhängt. Versuche mit eingestellter Glykol-lösung ergaben, daß die Oxydation bei einer Säurekonzentration von 1 Teil konzentrierte Säure auf 7 Teile Flüssigkeit in 5 Stunden bestimmt quantitativ beendet ist:

x) Kolthoff. Die Maganalyse II. Berlin 1927. S.263.

5 cm³ Bichromatlösung (n/2) + 10 cm³ Schwefelsäure (50%ig) + 20 cm³ Glykollösung n/100 lieferten bei einem Sollverbrauch von 20,00 cm³ n/10 Bichromatlösung bei verschiedener Verweilzeit auf dem Wasserbad folgende Werte:

Nach 1 Stunde	18,0 cm ³	d.s.	90,0 %
3 Stunden	19,7 cm ³	d.s.	98,5 %
16 Stunden	19,9 cm ³	d.s.	99,5 %.

Wir ließen unsere Lösungen stets zwischen 5 - 20 Stunden auf dem Wasserbad oxydieren.

- 2.) Durch eine Blindprobe, die in derselben Säurekonzentration und mit dergleichen Bichromatlösung auf dem Wasserbad stand, muß festgestellt werden, ob und um wieviel sich der Titer der Bichromatlösung ändert.
- 3.) Bei der Titration mit EisenII-sulfatlösung (etwa 0,8 normale Lösung sonst Gefahr des Auskristallisierens!) muß Phosphorsäure zugegeben werden, damit die braune EisenIII-farbe durch Komplexbildung entfernt wird: Titration in der Wärme erhöht die Empfindlichkeit.
- 4.) Das Diphenylamin (1 g auf 100 cm³ conc. Schwefelsäure) wird erst gegen Ende der Titration zugegeben. Durch ausreichende Verdünnung der Lösung und gute Beleuchtung des Titriergefäßes von unten oder hinten wird der Umschlag von tiefblau und hellgrün gut sichtbar. Im Notfall kann man sich dadurch helfen, daß man die zu stark gefärbte Lösung auf 2 Erlenmeyer-Kölbchen verteilt und ohne abzulesen eines nach dem anderen zum Endpunkt titriert.

Beachtet man die angegebenen Vorsichtsmaßnahmen, so reicht diese Titrationsweise an die Genauigkeit der iodometrischen Methoden heran.

Die Methode hat den Vorzug billigerer Reagenzien zu verwenden.

Aus einer großen Reihe von Versuchen, möchte ich folgende beliebig herausgegriffenen Werte anführen:

7 Ltr. 1%iges Äthylenoxyd-Äthylen-Kohlensäuregemisch.

Verhältnis Schwefelsäure Wasser	Durchsatz Ltr/Stunde	Sollver- brauch	Verbrauch	%
2 : 1	10 Ltr/St.	31,9	31,2	98,8
2 : 1	30	31,7	32,3	101,8
2 : 1	50	31,9	32,6	102,3
2 : 1	100	31,6	31,5	99,7
1 : 1	100	30,6	30,7	100,2
1 : 2	100	30,6	31,4	102,7
1 : 3	100	30,75	30,2	98,2
1 : 5	100	30,75	31,2	101,5
1 : 7	100	30,9	30,7	99,4
1 : 15	100	30,9	30,5	98,8
1 : 30	100	31,2	30,2	96,8
dest. Wasser	100	31,2	27,6	88,5.

Da es überraschte, daß selbst so verdünnte Schwefelsäure wie 1:30 noch nahezu quantitativ 1 % Äthylenoxyd aus dem Gas herausholte, wurden 4 x 7 Ltr. gefahren und mittels einer Waschflasche mit Schwefelsäure 2:1, die hinter unsere Absorptionsvorrichtung geschaltet war, geprüft, ob alles Äthylenoxyd absorbiert war. Es stellte sich heraus, daß auch in diesem Falle Schwefelsäure 1:15 noch quantitativ absorbierte. Wasser nimmt nicht quantitativ auf, ebenso nicht Schwefelsäure 1:30.

Orientierende Versuche über die Aufnahme von 1 % Äthylenoxyd enthaltendes Gasgemisch bei ruhendem Gas durch Schwefelsäure ergaben folgende Werte:

Reaktionszeit	Sollverbr.	Verbrauch	%
15'	49,90	50,3	100,9
45'	49,90	50,9	101,8
60'	49,90	49,2	98,7
über Nacht	49,90	49,60	99,3.

Es wurden 5 cm³ Schwefelsäure 2:1 zur Aufnahme eingeschmolzen; nach der angegebenen Einwirkzeit mit Wasser aus der Gaswurst gespült und mit 20 cm³ conc. Schwefelsäure + 60 cm³ n/10 Bichromatlösung über Nacht aufs Dampfbad gestellt. Am nächsten Morgen titrierten wir jodometrisch das unverbrauchte Bichromat zurück.

Aus den angeführten Versuchen ist klar ersichtlich, daß Schwefelsäure zur Aufnahme von Äthylenoxyd auch bei großer Verdünnung sehr wohl geeignet ist und daß die angeführte Bestimmungsmethode bei einer Fehlergrenze $\pm 3\%$ auf das Äthylenoxyd bezogen sehr gute Werte liefert.

Die Berechnung erfolgt nach dem Ansatz:

1 Mol Äthylenoxyd = 10 Ltr. n/1 Bichromatlösung.

Leider hat die soeben beschriebene Methode den Nachteil, daß sie nicht spezifisch ist, denn auch Alkohole, Aldehyde, ja die meisten flüchtigen organischen Verbindungen ergeben einen Oxydationswert. Äthylen, das uns hätte stören können, wurde daraufhin untersucht und dabei wurde gefunden, daß selbst bei tagelangem Durchleiten weniger als 1 % aufgenommen wird.

Ein viel spezifischeres Reagens stellt salzsaures Calciumchlorid dar. Es soll nun die von Kerkow (l.c.) angegebene Vorschrift kurz skizziert werden: 1 kg Calciumchlorid kristallisiert wird in 175 cm³ Wasser unter schwachem Erwärmen gelöst; dann werden 84 cm³ conc. Salzsäure zugegeben. Wenn nötig muß die Lösung bei Zimmertemperatur durch eine Glasfritte filtriert werden.

Wie schon zu Anfang erwähnt, erhielten wir gute Werte als wir das verflüssigte Gesamtgas durch das Reagens langsam perlen ließen. Es ist nötig bei Versuchen mit strömendem Gas hinter die Calciumchloridlösung eine Waschflasche mit eingestellter Natronlauge zu schalten, da Gase aus der Lösung Salzsäuregas auswaschen, was einen höheren Äthylenoxydgehalt vortäuscht.

Einige orientierende Versuche lehrten uns, daß dieses Reagens leider nicht geeignet ist aus strömendem Gas, bei der für uns in Frage kommenden Strömungsgeschwindigkeit das Äthylenoxyd quantitativ herauszuholen. Als Beispiel hierfür dient folgender Versuch:

Ein 1 % Äthylenoxyd enthaltendes ^{gemischt} Gas wurde mit 20 Ltr/Stunde Strömungsgeschwindigkeit in der beschriebenen Anordnung durch 100 cm³ Calciumchloridlösung geleitet. Bei einem Sollverbrauch von 83,00 cm³

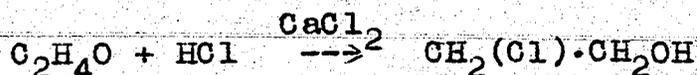
verbrauchten wir nur 33,7 cm³ n/10 Salzsäure = 40,3 %.

Die von Kerkow angegebene Arbeitsweise mußten wir noch insofern abändern, als es uns der Kohlensäure wegen nicht möglich war mit Phenolphthalein als Indikator zu titrieren. Wir probierten verschiedene Indikatoren um p_H 4 aus und fanden als günstigsten einen Mischindikator der von Kolthoff^{x)} empfohlen wird (100 mg Methylorange, 250 mg Indigokarmin, 150 cm³ Wasser) und bei p_H = 4,3 umschlägt; also auf Kohlensäure nicht anspricht. Als besondere Vorteile des Indikators empfanden wir den scharfen Umschlag von rot (sauer) über neutrales grau zu grün (alkalisch), ferner seine angenehme Eigenschaft auch bei künstlichem Licht gut sichtbaren Umschlag zu geben.

Da wir zu Beginn Schwierigkeiten hatten kleine Mengen der Lösung genau abzumessen, wollten wir uns dadurch behelfen, daß wir die Lösung 1:10 verdünnten. Überraschender Weise erhielten wir so keinen vollständigen Umsatz.

Selbst nach 16stündiger Einwirkzeit war der Säureverbrauch statt 6,32 cm³ n/10 nur 4,26 bzw. 4,21 cm³ d.s. 67,3 % bzw. 66,6 %. Andere Versuche ergaben statt Sollverbrauch 5,97 cm³ nur 4,17 bzw. 4,13 cm³ d.s. 69,8 bzw. 69,2 %.

Wir verfahren also in der Weise, daß wir mit der beschriebenen Vorrichtung (siehe Bericht Nr.1507 vom 25.I.38) genau abgemessene Mengen Calciumchloridlösung in Reagensgläschen einschmelzen und durch mehrere Titrations den Säurewert der Proben feststellten. Nach der Einwirkzeit wurde die noch unverbrauchte Säure mit n/10 Natronlauge aus einer Mikrobürette (1 Tropfen = 0,05 cm³) zurücktitriert und als Differenz der Säureverbrauch berechnet. Nach der Gleichung:



verbraucht 1 Mol Äthylenoxyd 10 Ltr. n/10 Säure.

Es gilt somit:

$$\text{Prozentgehalt des Gases} = \frac{\text{cm}^3 \text{ n/10 Salzsäure mal Volumen von 1 Mol Gas in Litern}}{\text{Volumen der Gasurset [cm}^3] \text{ minus Volumen des Einschmelzgläschens [cm}^3]}$$

Es folgen nun aus einer großen Reihe von Versuchen einige Beispiel

*) Kolthoff, l.c. Seite: 64.

die Aufschluß darüber geben sollen, wie lange die Calciumchlorid-
lösung auf das ruhende Gas einwirken muß, um vollständigen Umsatz zu
ergeben. Die in der Tabelle angegebenen Prozentzahlen gelten für voll-
ständigen Umsatz = 100 %.

Wir verwendeten ein Gas mit etwa 1 % Äthylenoxyd, 40 % Stickstoff,
20 % Kohlensäure, 40 % Äthylen und etwa $0,8 \text{ cm}^3$ n/l salzsaure Calcium-
chloridlösung.

Reaktionszeit	Sollverbrauch	Verbrauch	%
5'	5,12	3,07	60,0
8'	5,12	4,10	80,0
10'	5,07	4,98	98,3
10'	5,07	4,91	96,7
10'	5,07	4,97	98,0
17'	5,12	3,69	72,0
20'	5,12	4,61	90,0
25'	5,12	5,02	97,9
30'	5,12	5,08	99,4
45'	5,12	5,21	101,7
45'	5,12	5,02	98,0
60'	5,12	5,06	98,9
60'	5,12	4,97	97,3
19 ^h	5,12	5,12	100,0

Wie die Zusammenstellung zeigt, genügt es im allgemeinen, wenn die
Lösung gut in der Gaswurst verteilt wird, 10 Minuten^{lang} zu warten. Nach
30' Wartezeit erhielten wir keine schlechteren Werte als solche, die
mit ± 3 % Fehlergrenze dem vollständigen Umsatz entsprachen. Daß
diese Umsetzung auch bei sehr langer Einwirkedauer nicht mehr als
100 % Ausbeute ergibt spricht dafür, daß die angegebene stöchiometri-
sche Gleichung die Reaktion richtig beschreibt.

Als wir die Einwirkung von Äthylenoxyd auf Urotropinlösung quan-
titativ verfolgten, die wie wir annahmen nach der Gleichung:

$\text{C}_2\text{H}_4\text{O} + \text{NH}_3$ (aus Urotropin) = $\text{NH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{OH}$ (Äthanolamin)
verlaufen sollte, stellten wir wider Erwarten fest, daß mehr Lauge
entstand, als dieser Gleichung entspricht. Ein Weniger an Lauge wäre
durch die Bildung von Di- oder Triäthanolamin erklärlich, ein Mehr

an Lauge vielleicht über Ammoniaklagerung an Azomethin, doch steht diese Frage noch offen. Spaltung des Urotropins durch Säuren, nicht aber durch alkalische Flüssigkeiten, wird in der Literatur beschrieben^{x)}.

Diese Bestimmungsmethode, die sehr spezifisch ist, wurde uns entgegenkommender Weise von Ludwigshafen wie folgt angegeben: 100 cm³ Gas werden in einer Bunteburette 2 Minuten lang mit dem Burette Wasser geschüttelt, das Wasser in ein Erlenmeyer-Kölbchen gespült, Kohlensäure mit n/10 Natronlauge und Phenolphthalein neutralisiert, 25 cm³ ebenso gegen Phenolphthalein neutrale 20%ige wässrige Urotropinlösung wird hinzugefügt und nach 1^h die entstandene Base mit n/10 Salzsäure zurücktitriert. Man erhält nach dieser Arbeitsweise nicht 100 % des verwendeten Gases sondern nur einen bestimmten Anteil, der mit Hilfe eines empirisch gefundenen Faktors umgerechnet wird.

Um uns über diese Methode zu orientieren, verfahren wir wie folgt: In unserem Quecksilbergasometer stellten wir aus 75 cm³ Äthylenoxyd und 7 Ltr. Luft, kohlensäurefrei, ein etwa 1%iges Gasgemisch her, warteten der guten Mischung wegen einige Zeit und entnahmen vor und nach den folgenden Versuchen eine Probe nach unserer Calciumchloridmethode. Dabei fanden wir:

	<u>Inh. d. Gaswurst:</u>	<u>Verbrauch an Salzsäure:</u>	<u>D. s. % i. Gasgemisch</u>	
Vor Beginn:	930 cm ³	2,60 cm ³ n/10	1,25 %	1 Mel =
Nach Schluß:	940 cm ³	2,81 cm ³ n/10	1,22 %	24,2 Ltr.
		Mittel:	1,23 %	

^{x)} Trendelenburg Bio.-Z. 92, 146.

mit Urotropin fanden wir:

<u>Reaktionszeit:</u>	<u>Verbrauch an n/10 HCl:</u>	<u>%:</u>
24'	0,28	54,9
60'	0,16	31,4
61'	0,15	29,4
62'	0,28	54,9
64'	0,28	54,9
131'	0,23	45,2
134'	0,22	43,2
161'	0,21	41,2
167'	0,25	49,0.

Die Prozentzahlen wurden nach einem Sollverbrauch von 0,51 cm³ berechnet, der, der quantitativen Umsetzung von Äthylenoxyd mit Ammoniak zu Äthanolamin entsprechen würde. Da Urotropin auf Phenolphthalein nicht entspricht, werden damit nur stärkere Basen wie z.B. Äthanolamin titriert.

Weitere Versuche mit etwa 4%igem Gas lieferten folgende Werte: 290 cm³ Äthylenoxyd + 1 Ltr. CO₂ + 6 Ltr. C₂H₄ wurden gemischt. Gasproben mit Calciumchlorid vor und nach der Entnahme der anderen Proben ergaben:

	<u>Inh.d.Gaswurst:</u>	<u>Verbrauch an Salzsäure:</u>	<u>% in Gas:</u>	
Am Anfang:	955	16,22 cm ³ n/10	3,92	1 Mol =
Am Ende:	935	14,97 cm ³ n/10	3,88	24,2 Ltr.
	als Mittel 3,90 % Äthylenoxyd im Gas.			

Wir fanden mit Urotropin nach 1 Stunde:

	Abgem. Gas:	Verbr.a.Salzsäure:	%
1.)	100 cm ³	0,71	44,2
2.)	100 cm ³	0,80	49,7
3.)	100 cm ³	0,75	46,6
4.)	100 cm ³	0,75	46,6
5.)	100 cm ³	0,71	44,1
6.)	100 cm ³	0,75	46,6
7.)	100 cm ³	0,70	43,5
8.)	100 cm ³	1,55	96,3.

Probe 8. wurde durch Ausspülen mit CO₂-freier Luft von CO₂ befreit, die Umschläge bei 1 mit 7 waren unsicher, wegen des starken Nachrötens. Die Prozentzahlen wurden nach einem Sollverbrauch von 1,61 cm³ berechnet, was einem 3,90%igen Gas entspricht.

Um zu sehen welche Werte bei längerem Warten erhalten werden, wurden 4 weitere Proben nach 14^h titriert. Da sie während des Titrierens nachröteten, wurden sie nach der ersten Titration noch eine Stunde stehengelassen und dann wieder auf ganz schwach rose titriert. Dabei wurde gefunden:

Probe	Titration n.14 ^h :	Nach 15 ^h :	Soll:	% nach 14 ^h :	% nach 15 ^h :
1.	0,67	1,02	1,61	41,6	63,3
2.	0,65	1,15	1,61	40,3	71,5
3.	0,75	1,10	1,61	46,5	68,4
4.	0,83	1,13	1,61	51,5	70,3

Selbstverständlich wurde eine Probe genau so behandelt wie die andere, selbst die Zeit, während welcher die Gasmengen in der Burette geschüttelt wurden, verfolgten wie an Hand der Uhr. Nachdem die Proben nach der 15. Stunde auf farblos titriert waren, röteten sie wieder nach.

Um die, durch den Kohlensäuregehalt bedingte Unsicherheit bei der Titration zu beseitigen, entfernten wir die Kohlensäure mittels eines von Kohlensäure freien Luftstromes und arbeiteten in ähnlicher Weise, wie bei Schwefelsäure und Calciumchloridlösung angegeben.

Von den Versuchen mit strömendem Gas will ich einige anführen. Um die Aufnahme des Äthylenoxyds zu beschleunigen, wurde bei einigen Versuchen die Lösung in der Waschflasche auf 75°C erwärmt. Alle diese

Versuche haben den Nachteil, daß sie nicht exakt reproduzierbar sind. In der folgenden Tabelle ist die Normalität der Urotropinlösung so berechnet $1 \text{ NH}_3/\text{Ltr.} = 1 \text{ n}$. Als Sollverbrauch gilt die Anzahl von Kubikzentimetern $n/10$ Lauge, die entstehen müßte, wenn aus Äthylenoxyd Äthanolamin entstünde. Nachdem das 1 % Äthylenoxyd enthaltende Gasgemisch durch 100 cm^3 Lösung in der angegebenen Anordnung gefahren worden war, wurde die Lösung mit 35 cm^3 $n/10$ Schwefelsäure angesäuert und 10 Minuten lang mit kohlensäurefreier Luft durchgespült. Die überschüssige Schwefelsäure wurde mit $n/10$ Natronlauge bestimmt.

Normalität d. Urotropinlösung	Temperatur	Sollverbrauch	Verbrauch	%	Durchsatz Ltr/Stunde
0,1	22°C	31,2	4,0	12,8	50
0,1	22°C	31,2	6,0	19,2	50
0,1	75°C	31,2	31,5	101,0	50
0,5	20°C	30,8	13,0	42,2	20
0,5	75°C	30,7	32,0	104,2	20
1 n	21°C	31,2	15,2	48,7	50
1 n	75°C	30,8	26,8	83,8	50
5 n	21°C	30,8	24,3	78,9	50
5 n	75°C	31,2	14,0	44,9	50.

Diese Zusammenstellung zeigt, daß verdünnte Lösungen bei 75°C besser aufnehmen als kalte und konzentrierte Lösungen. Als quantitative Bestimmungsmethode möchte ich diese Arbeitsweise nur unter Vorbehalt empfehlen.

Die Tabelle Seite (14) bringt eine Auswahl aus einer Reihe von vielen Versuchen, die wir in der Weise anstellten, daß eingeschmolzene Urotropinlösung auf ein abgeschlossenes Gasvolumen zur Reaktion gebracht wurde. Nach einer bestimmten Einwirkzeit wurde der Inhalt der Gaswurst in ein 100 cm^3 Erlenmeyer-Kölbchen gespült, dort mit 10 cm^3 $n/10$ Schwefelsäure versetzt, mit kohlensäurefreier Luft die Kohlensäure ausgewaschen und hierauf die überschüssige Schwefelsäure mit $n/10$ Natronlauge zurücktitriert. Wir erhielten so einen scharfen Umschlag mit Phenolphthalein als Indikator.

Vorher stellten wir durch Blindversuche fest, daß durch das Ausblasen der Kohlensäure in saurer Lösung gar keine Schwefelsäure

verbraucht wurde, sodaß die Ausbeuten von über 100 % nicht als Versuchsfehler, sondern als ein recht sicheres Anzeichen dafür anzusehen sind, daß die Umsetzung mit Urotropin nicht als einfache Anlagerung von Ammoniak an Äthylenoxyd aufgefaßt werden darf.

Um diese Reaktion noch etwas zu studieren, brachten wir zur Maskierung freier Amminogruppen^{x)}, nach bestimmter Einwirkzeit genau neutralisierte Formaldehydlösung mit den von Kohlensäurefreien neutralisierten Versuchslösungen zusammen. Dadurch wurde in nicht gut reproduzierbarem Maße Alkali verbraucht:

Wir verwendeten 2 cm³ 10fach normale Urotropinlösung und ein Gasgemisch mit 1 % Äthylenoxyd. Die Prozentzahlen sind nach einem Sollverbrauch von 5,13 cm³ n/10 Säure, was dem quantitativen Umsatz zu Methanolamin entsprechen würde, berechnet. Die Formaldehydlösung 5 cm³ etwa 20%ig wirkte 1' lang ein.

^{x)} Kolthoff, l.c. S.159.

(Tabelle siehe nächste Seite.)

Normalität der Urotro- pinlösung	Menge der Lösung in cm ³	Einwirke- zeit	Sollver- brauch	Ver- brauch	%
0,1	10 cm ³	1 ^h	5,18	0,42	8,1
0,1	10 cm ³	2 ^h	5,18	1,22	23,5
0,1	10 cm ³	3 ^h	5,18	1,79	34,6
0,1	10 cm ³	18 ^h	5,18	4,66	90,0
0,1	10 cm ³	21 ^h	5,18	5,04	97,2
1,0	10 cm ³	1 ^h 20'	5,09	4,46	87,7
1,0	10 cm ³	2 ^h 30'	5,09	5,71	112,2
1,0	10 cm ³	19 ^h	5,09	7,22	142,0
1,0	2 cm ³	30'	5,12	1,46	28,5
1,0	2 cm ³	1 ^h	5,12	2,52	48,2
1,0	2 cm ³	2 ^h	5,12	3,68	71,8
1,0	2 cm ³	3 ^h	5,12	5,10	99,6
10,0	2 cm ³	30'	5,07	2,08	41,0
10,0	2 cm ³	1 ^h	5,12	5,10	99,6
10,0	2 cm ³	2 ^h	5,06	5,02	99,4
10,0	2 cm ³	2 ^h 35'	5,13	6,48	126,2
10,0	2 cm ³	16 ^h	5,06	5,70	112,7
10,0	2 cm ³	19 ^h	5,13	6,58	128,3
10,0	2 cm ³	19 ^h	5,13	7,12	138,8.

Einwirkezeit:	Säureverbrauch		% vor nach	
	vor Aldehydzugabe	nach Aldehydzugabe	Aldehydzugabe	Aldehydzugabe
1'20'	4,53	2,61	96,2	50,9
19'	7,85	4,06	153,3	79,0
19'	8,12	3,99	158,0	77,7
19'	8,17	4,01	159,2	78,3.

Zusammenfassend kann über diese Methode gesagt werden, daß sie ganz gute Werte liefern kann. Wir erhielten z.B. in der Gaswurst mit Kohlensäureentfernung, 3 cm³ 10fach normaler Urotropinlösung und 2stündiger Einwirkezeit nacheinander die Werte 99,3; 99,3; 101,5 %; bezogen auf Äthylenoxyd bei einem Gehalt von 1 % Äthylenoxyd im Gas

neben Kohlensäure. Doch sollen solche Werte uns nicht darüber hinwegtäuschen, daß es sich bei dieser Bestimmungsmethode um die Messung einer Reaktionsgeschwindigkeit handelt, noch dazu um die Geschwindigkeitsmessung einer Reaktion, die durchaus noch nicht aufgeklärt ist. Dadurch, daß wir die Bestimmungsmethode verfeinerten, traten die wirklichen Fehler der Methode stärker hervor.

Zusammenfassung.

Es wurde in beschriebener Anordnung 1% Äthylenoxyd enthaltendes Gas durch Schwefelsäure verschiedener Konzentration, durch salzsaure Calciumchloridlösung und durch wässrige Urotropinlösung geleitet und dabei folgendes festgestellt:

- 1.) Schwefelsäure in einer Verdünnung 1 Teil konz.Säure auf 15 Teile Wasser nimmt bei 100 Ltr/Stunde Strömungsgeschwindigkeit und 100 cm³ Lösung das Äthylenoxyd noch quantitativ auf, so daß es durch Oxydation mit Bichromatlösung bestimmt werden kann. Das überschüssige Bichromat wurde mittels Eisensulfat und Diphenylamin als Redoxindikator zurücktitriert.
- 2.) Konzentrierte salzsaure Calciumchloridlösung ist in dieser Anordnung ungeeignet.
- 3.) Erwärmte (75°C) und verdünnte (0,1n) Urotropinlösung nimmt bei 20 Ltr/h Strömungsgeschwindigkeit und 100 cm³ Lösung das Äthylenoxyd quantitativ auf, doch ist die Bestimmung des aufgenommenen Gases mit einer gewissen Unsicherheit behaftet.

Daneben wurden Analysen mit ruhendem Gas vorgenommen. Auf ein abgemessenes, 1% Äthylenoxyd enthaltendes Gasvolumen ließen wir abgemessene Mengen der oben angeführten Reagenzien einwirken. Es fiel auf, daß Calciumchloridlösung nach Kerkow sehr schnell reagierte.

- 1.) Verdünnte Schwefelsäure muß etwa 1/4 Stunde einwirken, um sich quantitativ umzusetzen.
- 2.) Calciumchloridlösung nach Kerkow setzt sich in längstens 1/2 Stunde quantitativ zu Äthylenchlorhydrin um.
- 3.) Urotropin zeigt die Besonderheit, daß es nicht, wie erwartet, quantitativ Äthanolamin liefert, sondern in ungeklärter Reaktion mehr Lauge entstehen läßt, als der Äthanolaminbildung entspricht.

Somit kann empfohlen werden:

Schwefelsäure zur Absorption aus strömendem und ruhendem Gas. Fehlergrenze bei 1% Äthylenoxyd $\pm 0,03\%$ auf das Gesamtgas berechnet.

Calciumchloridlösung als sehr bequemes Reagens, jedoch nur zur Absorption aus ruhendem Gas mit der bei Schwefelsäure angegebenen

00002284

- 17 -

Fehlergrenze.

Urotropinlösung mit größter Vorsicht bei Einhaltung genau reproduzierbarer Versuchsbedingungen zur Absorption aus ruhendem und strömendem Gas.

Malygin.
Andr

Vorliegende Untersuchung wurden neben anderen Arbeiten während der Monate November, Dezember 1937 und Januar 1938 in der Gruppe Andrussow ausgeführt.

00002285

HAUPTLABORATORIUM
Abt. Versuchslaber.
Ber.478/44

Leuna Werke, den 23.10.1944

Dr. Breywisch

Die Vakuumrektifikation des Gemisches Phenetol-Benzylamin in
leeren Glasrohren. (Versuche zur Bestimmung der Wirk-
samkeit von Rektifizierkolonnen mit senkrechten
Rieselflächen.)

Bag Target
3043 - 0/4-02

Ra.

Inhaltsverzeichnis

	<u>Seite</u>
I. Einleitung	1
II. Ausgangsstoffe	1
III. Arbeitsgrundlagen	2-3
a) Dampfdruckkurven und Verdampfungswärmen	2
b) Gleichgewichtsdiagramm	2
IV. Bestimmung der Bodenzahlen	3-4
a) Benutzte Apparatur	3
b) Arbeitsweise	4
V. Ergebnisse	4-5

I. Einleitung

Normale Rektifizierkolonnen arbeiten bei einer Höhe von 10 m mit einem Druckverlust von etwa 30 - 60 mm Hg. Führt man die Rektifikation im Vakuum durch, so pflegt der Druckabfall noch höher zu liegen. Daher können Drücke von 50 mm Quecksilber im Kolonnensumpf praktisch kaum unterschritten werden. Das bedeutet für viele Destillationsaufgaben eine unliebsame Begrenzung. Man denke nur an die große Anzahl von Rektifikationen leicht zersetzlicher Stoffe, die deshalb im Vakuum durchgeführt werden, damit man möglichst tiefe Sumpftemperaturen aufrecht erhalten kann.

Man kann den hohen Druckabfall vermeiden, wenn man dafür sorgt, daß die Dampfströmung in der Kolonne laminar bleibt. Das läßt sich am besten durch die Anwendung von nur senkrechten Riesel-
flächen bewerkstelligen. Es war das Ziel dieser Arbeit, an einem Beispiel eine Vakuumrektifikation in leeren Glasrohren verschiedener Durchmesser auszuführen, die theoretischen Bodenzahlen zu bestimmen und den bei den verschiedenen Belastungen auftretenden Druckabfall zu messen. Die Ergebnisse sollten als Berechnungsunterlagen dienen, um damit halbtechnische Rektifiziersäulen auf diesem Grundprinzip zu entwickeln.

II. Ausgangsstoffe

Es wurde das von Herrn Dr. Rast vorgeschlagene Stoffpaar Phenetol-Benzylamin verwandt. Da das Gemisch bei 10 - 30 mm Hg in dem Bereich von 50 - 90°C siedet, so erreicht man einerseits nicht zu hohe Temperaturen und kann andererseits mit Wasser kondensieren. Die Konzentration des Gemisches an Benzylamin läßt sich durch Titration mit $n/2$ HCl gut bestimmen. Zur Bestimmung wurden im allgemeinen 1 - 3 g mit 10 cm³ Methylenchlorid versetzt und im 2-Phasensystem gegen Jodeosin (0,2 %ige Lösung in Alkohol und 5 % Äther) titriert.

Phenetol wurde aus Diäthylsulfat und Phenol in alkalischer Lösung nach einer Gattermann-Vorschrift hergestellt. Zu dieser Vorschrift ist zu sagen, daß am Schluß des Prozesses das Erhitzen der alkalischen Lösung zur Zersetzung des nichtumgesetzten Diäthylsulfats nicht genügt. Zweckmäßig wird das Rohphenetol nach der Abtrennung mit 10 %iger wäßrig-methanolischer H₂SO₄ eine halbe Stunde am Rückfluß erhitzt, wobei die letzten Reste des Diäthylsulfats, die sonst bei der späteren Destillation Zersetzungserscheinungen hervorrufen, verseift werden.

Benzylamin wurde fertig bezogen. Die für die Versuche verwendeten Präparate beider Stoffe lassen sich durch Feinrektifikation leicht reinigen.

III. Arbeitsgrundlagen

a) Dampfdruckkurven und Verdampfungswärmen

Zum Messen der Rücklaufmenge beim Versuch war die Bestimmung der Verdampfungswärmen beider Stoffe notwendig. Zu diesem Zwecke wurden die Siedepunkte bei verschiedenen Drucken zwischen 7 und 30 mm Hg bestimmt. Abbildung 1 zeigt das Ergebnis. Aus der Steigung der dort aufgezeichneten Geraden errechnen sich die Verdampfungswärmen zu $L_{\text{Benzylamin}} = 10\ 700\ \text{cal/Mol}$ und $L_{\text{Phenetol}} = 10\ 500\ \text{cal/Mol}$.

b) Gleichgewichtsdiagramm

Das Gleichgewichtsdiagramm wurde mit dem Gerät Abbildung 2 bei 20 mm Hg bestimmt. Ein 250-cm³-Siedekolben taucht bis wenige mm unter den oberen Rand in das Wasserbad B. Die Dämpfe verlassen den Kolben mit 70 - 78° durch ein dampfbeheiztes Rohr und werden in einem Methanol-CO₂-Kältebad bei ~ -20° kondensiert. Zur Verhinderung des Siedeverzuges wird in den Kolben Stickstoff eingeleitet. Die eingeleitete Stickstoffmenge überstieg in keinem Falle 1 Mol % des Dampfes, so daß eine Beeinflussung des Gleichgewichtes durch Inertgas nicht zu befürchten ist. Ein Tiefkühlgefäß F₂ dient zur Kontrolle des vollkommenen Dampfniederschlages in der Vorlage.

Bei allen Versuchen ist die Einhaltung eines konstanten Vakuums sehr wichtig. Von den bekannten Vakuumreglern hat sich der in Abbildung 2 angegebene am besten bewährt und kann ganz allgemein empfohlen werden. P 1 und P 2 sind Puffergefäße. R ist eine Tauchung mit einer Flüssigkeit von vernachlässigbarem Dampfdruck. Es wurde Trikresylphosphat verwandt, das zweckmäßig vorher im Vakuum bei 150° ausgegast wird. Das Tauchrohr S endet in einer Spitze von 1 - 2 mm Durchmesser, durch die während des Betriebes ein gleichmäßiger Blasenstrom geht. Die Pfeifferpumpe muß gut arbeiten, so daß ein Vakuum von ~ 1 mm Hg am Manometer M 1 erreicht wird. Die für den Druck in der Destillationsapparatur maßgebende Säulenhöhe in R kann durch Neigen des Tauchgefäßes sehr fein eingestellt werden. Etwa auftretende stärkere Undichtigkeiten der Apparatur sind sofort an dem Durchtritt größerer Gasmengen durch R sichtbar. Mit diesem Gerät läßt sich das Vakuum, wenn nicht stärkere Undichtigkeiten auftreten, auf ein Zehntel mm Hg konstant halten. Liegt der einzuhaltende Druck über 30 mm Hg, so verwendet man zweckmäßig Hg als Füllung für die Tauchung.

Die Bestimmung eines Gleichgewichtspunktes geht folgendermaßen vor sich. Der Kolben K wird mit 150 cm³ des jeweiligen Ausgangsgemisches gefüllt und durch einen gut sitzenden Gummistopfen mit dem Kühler verbunden. Der Dampf wird angestellt. Die Hähne H₂ und H₃ werden geöffnet und die Pfeifferpumpe angestellt. Sind am Manometer M₂ 22 - 25 mm Hg erreicht, so wird H₂ geschlossen. Man wartet nun bis M₁ den konstanten Enddruck von ~ 1 mm Hg erreicht hat. M₂ zeigt dann bei richtiger Einstellung der Säule R 20 mm Hg. Darauf wird das Bad B mit 70° heißem Wasser gefüllt und langsam weiter erhitzt. Der Stickstoffstrom wird so eingestellt, daß durch die Perlf Flasche A alle 3 Sekunden eine Gasperle geht. Die Destillationsgeschwindigkeit wird an dem Anfall in der Vorlage V beobachtet, der durch eine Aussparung in der Verspiegelung des Dewarge-

fäßes sichtbar ist. Nachdem etwa 5 - 7 cm³ in 5 - 10 Minuten angefallen sind, wird durch den 3-Wegehahn H₃ Stickstoff in den auf der Abb. links befindlichen Teil des Gerätes eingelassen. Die Konzentration an Benzylamin wird im Kolben vor und nach der Destillation und im Anfall bestimmt. Abbildung 3 gibt die Gleichgewichtskurve wieder. Sie weicht von der idealen Kurve, die sich aus dem Dampfdruckverhältnis der beiden Komponenten mit einem α -Wert von 1,73 errechnet, etwas ab. Zum Vergleich ist die ideale Kurve gestrichelt eingezeichnet.

IV. Bestimmung der Bodenzahlen

a) Benutzte Apparatur

Für die Bestimmung der theoretischen Bodenzahlen der Glasrohre wurde die Apparatur Abbildung 4 gebaut. Ein elektrisch beheizter Mantel ist oben und unten durch Kork- bzw. Glaswolleisolation verschlossen. Unten ruht auf dem Verschlussblech B und der darüber liegenden Glaswollschicht ein Dewargefäß D, welches eine 100-Watt-Heizspirale E, das als Heizflüssigkeit verwendete Paraffinbad P und den Siedekolben von 600 m³ aufnimmt. Zwischen Siedekolben, Heizkörper und dem Boden des Dewargefäßes liegt je etwas Glaswolle. Von 3 Haken C gehalten ragt in das Dewargefäß ein evakuierter verspiegelter Doppelglaszylinder G, der oben und unten durch eine Glaswollschicht abgeschlossen ist. Das Dewargefäß ist gegen den Zylinder ebenfalls mit Glaswolle verschlossen. Das Destillationsrohr R befindet sich in der Mitte des Zylinders und sitzt mit einem Schliff auf dem Siedekolben. Die Länge des Rohres beträgt 1 m. Oben ragt es um einige mm in einem kurzen weiteren Zylinder F. Diese Vorrichtung dient zur Aufnahme einer kleinen Destillatmenge. Zwischen dem Rohrstumpf und F sitzt ein Glasring, der unten 4 kleine Schlitze aufweist. Auf diesem Rohrkopf steht wiederum durch Schliff verbunden ein Liebigkühler K. Neben dem Destillationsrohr befindet sich eine 3 mm-Kapillare, durch welche Stickstoff zur Verhinderung des Siedeverzuges in den Siedekolben geleitet wird. Diese Kapillare dient gleichzeitig zum Messen der Druckdifferenz zwischen Blase und Kopf und ist deshalb über einen 3-Wegehahn und ein mit Phenetol gefülltes Manometer mit dem oberen Ende des Liebigkühlers verbunden. Von diesem Punkt führt eine Leitung nach einem oben beschriebenen Vakuumregler.

Die Temperatur innerhalb des Heizmantels wird $\sim 5^\circ$ unter der Siedetemperatur des Phenetols gehalten und durch die Thermometer T 1 und T 2 überwacht. Da die Verdampfungswärme des Siedegemisches bekannt ist, kann die Rücklaufmenge an der elektrischen Leistung der Heizspirale, die durch das Dewargefäß ~~gegen~~ Wärmeverluste geschützt ist, bestimmt werden. Die Spirale ist über einen Widerstand an einen 30-Volt-Gleichrichter angeschlossen. Zur Kontrolle des Wärmeschutzes wurde aus dem System bei bestimmten elektrischen Leistungen Azeton, Benzol und Methylenchlorid verdampft, in einen absteigenden Kühler geleitet und gewogen.

b) Arbeitsweise

Die Bestimmung einer Bodenzahl wird folgendermaßen ausgeführt: In den Kolben werden 300 cm³ eines Gemisches mit 20 Mol % Phenetol gegeben. Nachdem die Apparatur auf das gewünschte Vakuum gebracht ist, wird der Strom eingeschaltet. Man wartet je nach der Belastung des Rohres 2 - 10 Stunden, damit sich konstante Wärmeverhältnisse einstellen können und die Zusammensetzung der Flüssigkeit in dem Destillat des Rohrkopfes F ihren Endwert erreicht. Dann füllt man das Gerät mit Stickstoff, entfernt den Kühler und nimmt aus F zwei Proben von je 0,5 - 2 cm³. Da durch die kleine Menge des entnommenen Destillats die Konzentration im Sumpf nur unwesentlich verändert wird, kann sich der nächste Versuch ohne weiteres anschließen. Eventuell füllt man Phenetol nach und prüft die Zusammensetzung des Sumpfes mit einer langen Stechpipette. Die Anbringung des kleinen Destillatsumpfes von 2 - 5 cm³ kann für ähnliche Bestimmungen empfohlen werden. Man umgeht dadurch die kontinuierliche Entnahme des Destillats, die besonders beim Arbeiten im Vakuum einen erheblichen apparativen Aufwand erfordert und außerdem besonders bei kleinen Belastungen schwierig ist, wenn man das Rücklaufverhältnis praktisch unendlich halten will. Der Glasring L zwingt der Flüssigkeit im Destillat einen bestimmten Weg auf, so daß eine gute Durchmischung gewährleistet ist. Der Zylinder über dem Destillat bis zum Beginn der Kühlfläche soll im Vergleich zum Destillationsrohr weit und kurz sein, damit man die dort eventuell auftretende Verstärkung vernachlässigen kann.

Es wurden Versuche mit Rohren von 5,4, 8,4, 14,8 und 21,4 mm Durchmesser bei verschiedenen Belastungen ausgeführt. Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle zusammengefaßt:

V. Ergebnisse

		p = 20 mm Hg			
		Ø = 5,4 mm			
Belastung:	70,2	48,2	31,9	18,8	
in kmol h ⁻¹ m ⁻²					
l theoret. B.					
Äquiv.i.m:	0,2	0,166	0,113	0,062	
		Ø = 8,4 mm			
	48,2	33,5	18,7	13,5	9,65
	0,43	0,33	0,19	0,103	0,077
		Ø = 14,8 mm			
	33,4	19,1	9,65		
	0,59	0,42	0,285		
		Ø = 21,4 mm			
	21,9	18,5	9,84	6,85	3,5
	0,77	0,62	0,50	0,415	0,24

Das 8,4 mm-Rohr wurde außerdem bei 10 und 30 mm Hg ausgeprüft.

00002291

p = 30 mm Hg
 Ø = 8,4 mm

- 5 -

48,2	24,1	9,65	4,83
0,47	0,24	0,076	0,066

p = 10 mm Hg
 Ø = 8,4 mm

20,4	16,7	12,1	9,65
0,192	0,120	0,098	0,071

Die Werte sind in Abbildung 5 aufgetragen.

Die Versuchsergebnisse wurden von Herrn Dr. Orlicek (Ber. v. 1.7.44) mit den Ergebnissen theor. Überlegungen verglichen. Dabei stellte sich eine gute Übereinstimmung heraus. Die theoretischen Werte liegen für jeden Rohrdurchmesser auf einer Geraden und werden durch die Gleichung

$$h = 0,17 \frac{\omega r^2 M}{\eta}$$

wiedergegeben.

ω = Dampfgeschwindigkeit in Mol cm⁻²

M = Molgewicht

r = Radius des Rohres in cm

η = Viskosität des Dampfes in Poise

Die Geraden sind aus dem oben genannten Bericht in die Abbildung 5 übernommen. Die Gleichung wurde unter der Voraussetzung abgeleitet, daß das geschwindigkeitsbestimmende Moment für den Austausch in der Kolonne die Diffusion im Gasstrom ist. Mit Hilfe dieser Gleichung lassen sich die Kolonnenhöhen auch für andere Gemische mit guter Annäherung ausrechnen. Von dem Kreisprofil der Glasröhre kann man leicht auf andere Profile umrechnen. Es sei noch darauf hingewiesen, daß die Fraktionierwirkung unabhängig vom Druck ist, denn auch der η -Wert des Dampfes ist im Gebiet kleiner Drücke bis zu einigen Atm. nahezu druckunabhängig. Das Experiment zeigt am Beispiel des 8,4 mm-Rohres, daß die Werte für 10, 20 und 30 mm Hg auf derselben Geraden liegen.

In Abbildung 5 sind die Widerstände der Röhre mit Ø = 5,4 mm und Ø = 8,4 mm aufgetragen. Man sieht, daß sie in den Gebieten üblicher Flächenbelastungen nur wenige mm Wassersäule betragen und erst bei hohen Werten wegen auftretender Flüssigkeitsstauung plötzlich ansteigen.

Fu

Jungnick

© Herren O.I. Keinke/Dr. Orlicek
 " Dr. Wirth/D.I. Günther
 HBS
 Herrn Dir. Dr. Herold
 " Dr. Klopfer
 " Dr. Breywisch

Versuchslaboratorium
B. 139

Leuna Werke, den 25.9.1941
00002292

Dr. Asinger

Über eine neue Methode der oxydativen Aufspaltung von Ozoniden

bis Target
3043 - 0/4.02

Wa.

Inhaltsverzeichnis

	Seite
I. Allgemeiner Teil	
Einleitung	2
<u>Möglichkeiten der Gewinnung von Säuren aus Olefinen durch Oxydation</u>	2
1.) Oxydation mit Permanganat in wäßrigem Medium	3
2.) Oxydation mit Permanganat im homogenen System (Acetonlösung)	3
3.) Spaltung der Glykole nach Criegee	4
4.) Methode von Prevost	4
5.) Die Beckmannsche Umlagerung	4
6.) Die Methode von Jegorow	5
<u>Die Ozonisierung der Olefine</u>	5
1.) Die Konstitution der Olefine	5
2.) Die Möglichkeit der Umlagerung während der Ozonisierung	5
<u>Die Aufspaltung der Ozonide</u>	6
1.) Verkochung mit Wasser	6
2.) Die oxydative Aufspaltung	7 u. 8
3.) Die reduktive Aufspaltung	7
4.) Die Bestimmung des Formaldehydes bzw. der Ameisensäure	9
II. Versuchsteil	9
1.) Oxydation eines höhermolekularen Aldehydes zur Säure	9
2.) Spaltung eines Ozonides nach der gebräuchlichen Methode der Nachoxydation mit Wasserstoffsperoxyd	10
3.) Oxydative Aufspaltung des gleichen Ozonids mit einer alkalischen Silberoxydsuspension	10
4.) Oxydative Aufspaltung des Ozonides eines eindeutigen Dodecylens Δ 1	11
5.) Ozonisierung und oxydative Aufspaltung eines Crackolefines der Ruhrchemie	11
6.) Spaltung des Ölsäureozonides in Pelargonsäure und Azelainsäure	12
III. Zusammenfassung	12

00002294

I. Allgemeiner Teil

Einleitung

Im Verlauf der Konstitutionsaufklärung der Mepasinsulfochloride¹⁾ standen wir vor der Notwendigkeit, ein Gemisch isomerer Olefine quantitativ in Carbonsäuren überzuführen. Beim Studium der Literatur ergab sich jedoch, daß keine der bisher gebräuchlichen Methoden (Permanganatoxydation, Ozonidspaltung u.s.f.) eindeutig oder quantitativ verläuft, wie dies für die Konstitutionsermittlung von Olefingemischen gefordert werden muß.

Da die Ozonisierung der Olefine unter gewissen Bedingungen quantitativ erfolgt, bis jetzt aber, trotz verschiedener Bemühungen, noch keine quantitativ verlaufende Methode zur oxydativen Aufspaltung der Ozonide vorlag, mußte eine solche als Voraussetzung für die obige Konstitutionsarbeit erst ausgearbeitet werden. Die vorliegende Abhandlung gibt eine kurze Literaturübersicht über die bisherigen Methoden zur oxydativen Aufspaltung von Olefinen zu Säuren und beschäftigt sich im einzelnen mit der Aufspaltung von Ozoniden zu Carbonsäuren.

Die nähere Beleuchtung anderer Möglichkeiten zur Gewinnung von Säuren aus Olefinen, z.B. durch die Permanganatoxydation, geschieht auch deshalb, weil in neuester Zeit Leithe und Eder²⁾ die Methode der Ozonisierung als unständig und gefährlich und als eine viel Zeit und Übung erfordernde Maßnahme bezeichnet haben. Später wird jedoch gezeigt werden, daß die von Leithe und Eder durchgeführte Permanganatoxydation abgesehen davon, daß sie keineswegs quantitativ verläuft und daher für unsere Zwecke ausscheidet, etwa das Vierfache an Zeit erfordert.

Zur Festlegung des Ortes der Doppelbindung in einem einheitlichen Olefin z.B. einem Dodecylen $\Delta_{4,5}$ genügt es, einen Teil desselben durch irgendeine Maßnahme zu zwei Säuren zu oxydieren und die beiden Säuren in ihrer Kettenlänge zu identifizieren.

Bei der Dechlorierung der z.B. durch Desulfierung aus den Dodekansulfochloriden erhaltlichen Dodecylchloride³⁾, entsteht bei Anwesenheit von allen sechs Isomeren ein Gemisch aus sechs Olefinen. Um die Prozentsätze dieser Olefine genau feststellen zu können, müssen dieselben quantitativ in die Säuren übergeführt werden, was bisher nur mit der neuen Arbeitsweise möglich ist.

1) Vergl. Laborbericht Nr. 141, Versuchslabor., Sept. 1941, Dr. Asinger

2) Laborbericht Nr. 1626 vom 22.10.1940, Ammoniaklabor.-Oppau

3) Vergl. Laborbericht Nr. 141, Versuchslabor. Sept. 1941

Zur Bestimmung der Lage der Doppelbindung in aliphatischen Verbindungen, die eine Lückenbindung aufweisen, wurden bisher verschiedene Methoden entwickelt. Sie wurden meistens anfänglich zur Bestimmung der Lage der Doppelbindung in der Ölsäure ausprobiert und später auch zur Konstitutionsaufklärung von Olefinen und Naturstoffen benützt.

Es handelt sich dabei fast ausschließlich um oxydative Vorgänge, die darauf beruhen, daß sich in dem Olefin durch Hinzufügen von Sauerstoff die Doppelbindung an der Äthylenlücke löst, wobei zwei Carbonsäuren entstehen, deren Kombination die Feststellung der ursprünglichen Lage der Doppelbindung gestattet.

Der Chemismus der oxydativen Sprengung einer olefinischen Doppelbindung ist wohl der, daß sich, wie Wagner⁴⁾ gezeigt hat, aus dem Olefin zuerst ein β -Glykol bildet, welches hernach einer weiteren Oxydation unter Lösung der C-C-Bindung unterliegt, wobei es zur Bildung von niedermolekularen Carbonsäuren kommt⁵⁾.

Die oxydative Aufspaltung von Olefinen wird gewöhnlich mit einer wäßrigen Lösung von Kaliumpermanganat (Bayersches Reagens) vorgenommen und geht im Gegensatz zu der von Vamberger⁶⁾ zur Festlegung der Doppelbindung in der Ölsäure zuerst angewendeten Methode der Kalischmelze ohne Verschiebung der Doppelbindung vor sich.

Sie liefert jedoch die Säurebruchstücke nicht in quantitativer Ausbeute, und es treten dabei auch Produkte auf, die durch weitergehenden Angriff des Kaliumpermanganats entstanden sind⁷⁾.

Auf diese Weise konnte z.B. ein Hexen aus Mannit in Essigsäure und Buttersäure übergeführt und so als Hexen $\Delta^{2,3}$ festgelegt werden⁸⁾.

Δ -Heptylen liefert Capronsäure⁹⁾, β -Heptylen Valeriansäure¹⁰⁾.

In neuester Zeit wurde diese Oxydationsmethode wieder von Scharschmidt und Thiele zur Gewinnung von Fettsäuren aus höhermolekularen Olefinen angewendet¹¹⁾.

Grür, Ulbrich und Krcil¹²⁾ führten die Permanganatoxydation der Olefine im homogenen System, nämlich in Acetonlösung durch. Diese Methode wurde wieder in allerletzter Zeit von Leithe u. Eder zur Bestimmung des Ortes der Doppelbindung im Krackolefin angewendet²⁾.

4) B. 21, 1230, 3359 (1888); vergl. auch Edmed. Jour. chem. Soc. London 73, 627 (1898). Der Autor konnte Dioxydstearinsäure bei der Oxydation von Ölsäure mit Kaliumpermanganat fassen.

5) Zeidler A 197, 243 (1878)

6) A. 35, 195 (1840) vergl. ferner Fittig B. 27, 2676

7) Przewalski J. pr. Chemie 88, 495 (1911) C 1911. II. 1914 gibt an, daß beim Kochen von z.B. Önanthsäure mit 1%iger Permanganatlösung, Propionsäure, Buttersäure, Valeriansäure, Oxalsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure und Adipinsäure entstehen.

8) Hecht, B. 11, 1152 (1876)

9) C 1909. II. 794

10) Schorlemmer u. Thorpe, A. 217, 151 (1882)

11) B. 53, 2128 (1920)

12) Z. angew. Chem. 39, 421 (1926) siehe besonders Seite 425.

Leithe und Eder verfahren dabei folgendermaßen: 10 g Olefin werden in 500 cm gereinigtem reinstem kaliumpermanganatbeständigem Azeton gelöst und in diese Lösung bei 20-30° unter Rühren 40 g Kaliumpermanganat in kleinen Portionen im Verlauf von 8 Stunden eingetragen. Das verdampfte Azeton wird von Zeit zu Zeit ergänzt. Wenn alles Permanganat eingetragen ist, wird noch weitere 12 Stunden bei Zimmertemperatur gerührt. Hierauf wird die Hauptmenge des Azetons verdampft, der Rückstand mit wässriger Bisulfitlösung und Schwefelsäure versetzt und das ausgeschiedene Öl mit Äther ausgeschüttelt. Man erhält die Summe aus unverändertem Ausgangsmaterial und Säuren. Hierauf wird mit überschüssiger Kalilauge neutralisiert, mit Äther ausgeschüttelt, die Seifenlösung angesäuert und nochmals ausgeschüttelt. Abgesehen davon, daß dieses Verfahren nicht quantitativ arbeitet, ist es durch Dauer und Manipulationen, sowie durch das Herstellen eines reinsten Azetons umständlich und erlaubt nur die Verarbeitung von verhältnismäßig kleinen Mengen Olefins. Die Anwendung desselben dürfte sich wohl nur dort empfehlen, wo kein Ozonisationsapparat vorhanden ist.

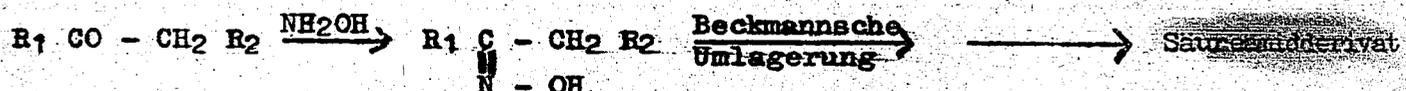
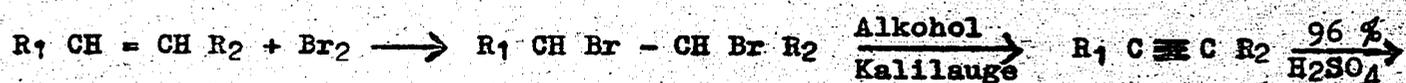
Auch von der Möglichkeit der Hydroxylierung von Olefinen durch Behandlung mit Wasserstoffsperoxyd und Aufspaltung des α,β -Glykols mit Bleitetraacetat nach Criegee wurde Gebrauch gemacht¹³⁾.

In neuester Zeit gestattet die interessante Methode von Prevost¹⁴⁾ die Oxydation von Äthylenbindungen zu α,β -Glykolen, die in Form ihrer Benzoesäureester anfallen, eine weitere Bereicherung dieser Arbeitsrichtung. Sie besteht in der Behandlung des Olefins mit einem Jod-Silberbenzoatkomplex, während der sich ein eigenartiger Reaktionsvorgang vollzieht¹⁵⁾. Nach der Verseifung des Dibenzoats können die α,β -Glykole einer Spaltung unterworfen werden.

Die Aufspaltung der α,β -Glykole nach Criegee kann nach neueren Arbeiten einfacher dadurch bewerkstelligt werden, daß man das dazu nötige Bleitetraacetat nicht für sich herstellt, sondern im Reaktionsgemisch durch Zufügen von Essigsäure, Essigsäureanhydrid und Mennige direkt herstellt¹⁶⁾.

Schließlich bleiben der Vollständigkeit halber noch zwei Methoden zu erwähnen, die auch zur Festlegung des Ortes der olefinischen Doppelbindung herangezogen wurden.

1.) Die Beckmannsche Umlagerung¹⁷⁾ verläuft nach folgendem Schema



13) Scarlan u. Swern. Journ. Amer. chem. Soc. 62, 2305, 2309 (1940) King spaltet m. Perjodsäure 9,10-Dioxystearinsäure fast quantitativ zu Nonylaldehyd u. Aldehydoctylsäure auf. J. Amer. chem. Soc. 60, 1826-28 (1938), vergl. ferner J. Amer. chem. Soc. 61, 3589 (1939), J. Amer. chem. Soc. 62, 450 (1940)

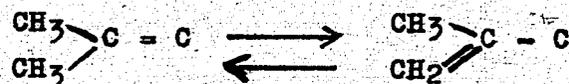
14) C. r. 196, 1129-30 (1933) C₁₉₃₇ I. 568

15) Über d. Reaktionsmechanismus. Vergl. C 1940 II. 1412

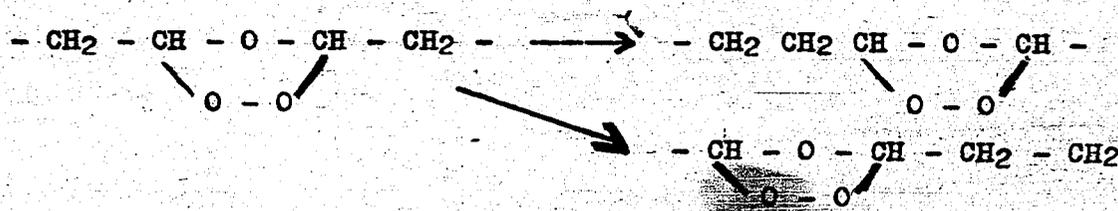
16) Scarlan u. Swern. J. Amer. chem. Soc. 62, 2305, 2309 (1940)

17) Beckmann B. 22, 431. B. 27, 300. Vergl. Hantsch u. Werner B. 23, 11, ferner B. 24, 4018; B. 31, 1371; B. 42, 782, 2014; B. 44, 1201.

Es handelt sich um die Konfiguration

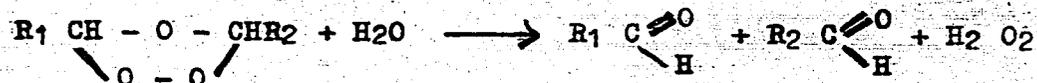


Hingegen steht A. Verley auf dem Standpunkt, daß bei jeder Ozonisierung, allerdings in sehr geringem Maße, eine Verschiebung der Doppelbindung nach beiden Seiten in äquimolarem Verhältnis eintritt²³⁾, was der Autor an Hand der Ölsäureozonisierung festgestellt haben will.



Die Aufspaltung der Ozonide kann auf drei verschiedene Arten durchgeführt werden.

- 1.) Die Verkochung mit Wasser geht so vor sich, daß sich 2 Mole Aldehyd und 1 Mol Wasserstoffsperoxyd bilden.



Das Wasserstoffsperoxyd wirkt nun auf die Aldehybruchstücke teilweise oxydierend ein, so daß nach dem Verschwinden desselben ein Gemisch von Säuren und Aldehyden vorliegt²⁴⁾.

Um die restlichen Mengen aldehydischer Bestandteile (theoretisch 50 % der Bruchstücke) ebenfalls in Säuren überzuführen, müssen Oxydationsmittel angewendet werden.

Sowohl die Zersetzung, als auch die Nachoxydation verlaufen oft unbefriedigend. So sind z.B. die Ozonide höherer Olefine verhältnismäßig stabil und verlangen zur Verkochung oft lange Zeit (Ausbleiben der Wasserstoffsperoxydreaktion) andererseits verläuft die Nachoxydation der Aldehyde niemals quantitativ. Besonders die höheren Aldehyde der Fettreihe werden selbst von starken Oxydationsmitteln nur schwer oxydiert. Daneben scheint, besonders bei der häufig angewendeten Nachoxydation mit Wasserstoffsperoxyd, ein weitergehender Abbau einzutreten. So werden bei der Einwirkung von Wasserstoffsperoxyd auf niedermolekulare Aldehyde z.B. Acetaldehyd, Propionaldehyd, Butyraldehyd u.s.f. beachtliche Mengen Ameisensäure neben Kohlensäure und Oxalsäure gebildet²⁵⁾, und finden sich dann im Verkochungswasser wieder. Da Ameisensäure aber nach der

²³⁾ Verley, Bull.Soc.chem.France 43, 854-57; C. 1928.II. 2001

²⁴⁾ Der Endpunkt der Ozonidzersetzung durch Kochen mit Wasser ist dann erreicht, wenn keine Reaktion mit Kaliumjodid-Stärkekleister-Papier mehr eintritt.

²⁵⁾ Vergl. Evans u. Adkins. J.Amer.chem.Soc.41, 1385 (1919); Bio-Zeitschr. 29, 55 (1910) Payne u. Lemon. J.Amer.chem.Soc. 1941, 226-28.

Zersetzungsgleichung der Ozonide nur bei Olefinen 1,2 auftreten kann, führt deren Bestimmung zu falschen Vorstellungen über das Vorhandensein von endständigen Olefinen. H. Scheller²⁶⁾ teilte z.B. in neuester Zeit mit, daß man durch Chlorierung von Triakontan C₃₀ H₆₂ nach dem Abspalten von Chlor⁺) zu Olefinen gelangen kann, die nach der Ozonisation und Verkochung mit Wasserstoffsperoxydlösung, bis die Wasserstoffsperoxydreaktion bestehen bleibt, im Verkochungswasser 23 % Ameisensäure enthalten. Der Autor schließt daraus, daß also 23 % des vorhandenen Chlors endständig gewesen sein müßten und gibt außerdem an, daß Essigsäure, Propionsäure und Buttersäure im Verkochungswasser nicht nachgewiesen werden konnten. Da einerseits nicht anzunehmen ist, daß das Chlor bei Anwesenheit von 28 Methylgruppen zu 23 % in die beiden Methylgruppen eintritt²⁷⁾, andererseits die Kohlenstoffatome 2,3,4 und 5 überhaupt nicht substituiert werden, darf man wohl annehmen, daß der entstandene Acetaldehyd, Propionaldehyd und Butyraldehyd zum Teil in Ameisensäure übergeführt worden sind und so zu einer Täuschung Anlaß gegeben haben.

H.D. Dakin²⁸⁾ hat ferner gezeigt, daß auch Fettsäuren durch 3 %iges Wasserstoffsperoxyd angegriffen werden und zwar wird durch ihn, wie im Organismus, stets die β -Stellung angegriffen, wobei es zur Bildung von β oxy- und später zur Bildung von β Ketosäuren kommt, die die Destillationsanalyse empfindlich stören können.

2.) Die oxydative Aufspaltung der Ozonide führt zu Säuren und beruht darauf, daß man das Ozonid bei Gegenwart überschüssigen Oxydationsmittels verkocht, oder daß man, im speziellen Falle, das Olefin gleich bei Gegenwart eines Oxydationsmittels ozonisiert. Beide Fälle wurden bereits von Harries beschrieben²⁹⁾.

Sie ist in neuester Zeit von H. Düll unter Zuhilfenahme der verschiedenartigsten Oxydationsmittel nochmals eingehend studiert worden³⁰⁾.

Angewandt wurden Chromsäure, Permanganat in saurer und alkalischer Lösung, rote rauchende, konzentrierte und verdünnte Salpetersäure, Carosche Säure, Jod in alkalischer Lösung und Wasserstoffsperoxyd. Auch die katalytische Oxydation mit Hilfe von Manganhydroxyd, Manganiacetat u.s.f. nach DRP 369 636 oder Palladium auf Bariumsulfat wurde untersucht. Unter allen Methoden waren die Spaltung mit alkalischer Permanganat- oder Hydroperoxydlösung die besten. Beide lieferten jedoch nur etwa 70-80 % der theoretischen Säuremengen.

3.) Die Reduktion der Ozonide, bei der das auftretende Wasserstoffsperoxyd sozusagen in statu nascendi unschädlich gemacht wird und bei der sich nur Aldehyde bilden sollen, verläuft ebenfalls sehr unbefriedigend. Sie eignet sich mehr zur präparativen Herstellung sonst schwierig zugänglicher

26) B. 72, 1917 (1939)

+) Diese Abspaltung erfolgte durch Erhitzen auf 300°.

27) Dabei ist die Tatsache, daß das sekundäre Wasserstoffatom 3,25 mal rascher substituiert wird, als das primäre gar nicht berücksichtigt.

28) J. Amer. chem. Soc. 44, 46 (C 1908 I. 1160, 1259)

29) Vergl. D.R.P. 332 594 (1921)

30) H. Düll. Dissertation Freiburg Breisgau 1933.

Aldehyde z.B. Adipinaldehyd aus Cyclohexenozonid, ist aber für die Zwecke der Konstitutionsermittlung wenig geeignet³¹⁾).

Es blieb also für die Aufspaltung der Ozonide nur Methode 1 oder 2 übrig. Für beide Arbeitsweisen mußte ein Oxydationsmittel gefunden werden, welches es gestattet, die Aldehyde quantitativ in Säuren überzuführen, ohne daß dabei die vorhin genannten Nebenreaktionen auftreten können. Ein solches milde wirkendes, nur die Formylgruppe oxydierendes Oxydationsmittel wurde für den speziellen Zweck im Silberoxyd gefunden. Silberoxyd ist sowohl im Stande, die nach Methode 1 durch Verkochung der Ozonide mit Wasser entstandenen höhermolekularen Aldehyde quantitativ zu Säuren zu oxydieren, als auch das Ozonid oxydativ aufzuspalten. Bei dieser Versuchsdurchführung zeigte es sich, daß das Silberoxyd anscheinend einen katalytischen Einfluß auf die Zersetzungsgeschwindigkeit des Ozonides ausübt.

Silberoxyd wurde bereits 1931 von Ponndorf für die argentometrische Bestimmung der Aldehyde, insbesondere von Formaldehyd herangezogen³²⁾ und wurde auch von anderen Forschern für verschiedene milde Oxydationen verwendet.

In vorliegender Arbeit konnte gezeigt werden, daß sich auch höhermolekulare aliphatische Aldehyde, die nicht wasserlöslich sind, glatt und quantitativ mit Silberoxyd in alkalischem Medium oxydieren lassen. So konnten Undecylaldehyd und Tetradecylaldehyd in quantitativer Ausbeute in die entsprechenden Säuren übergeführt werden. Es konnte aber auch weiter gezeigt werden, daß ein oxydativer Angriff auf die gebildeten Säuren durch das Silberoxyd in alkalischem Medium, selbst bei stundenlangem Kochen, nicht erfolgt. Undecylsäure bzw. Stearinsäure wurden nach 12 stündigem Kochen mit überschüssigem Silberoxyd unter Rühren in alkalischer Lösung nicht verändert. Ebenso wurden Natriumformiat, Azetat, Propionat und Butyrat nicht angegriffen³³⁾.

Die oxydative Aufspaltung des Ozonides gestaltet sich dann so, daß man dieses bei etwa 90° in eine alkalische Suspension von Silberoxyd unter Rühren eintropfen läßt und hernach nach 2-3 Stunden bei der gleichen Temperatur rührt. Hierauf wird die Seifenlösung mit Salpetersäure angesäuert, wobei das Silber bzw. das noch vorhandene Silberoxyd in Lösung geht. Man erhält auf diese Weise eine klare wäßrige, schwach salpetersaure Silbernitratlösung und darüber eine schwach gelb gefärbte Schicht von wasserunlöslichen Fettsäuren.

Eine Ameisensäurebestimmung im Sauerwasser ist dann nicht mehr möglich, da das Nitration stört.

31) Dies auch aus dem Grunde, weil die Aldehyde einerseits sehr sauerstoffempfindlich sind und andererseits nach der Destillationsanalyse jede einzelne Fraktion für sich durch Derivate identifiziert werden muß, was bei den Säurebruchstücken, die durch oxydative Aufspaltung der Ozonide erhalten werden, leicht durch die Bestimmung der Säurezahl durchgeführt werden kann.

32) B 64, 1913 (1931)

33) Vergl. auch Tollens u. Weber B. 15, 1637 (1882), Behrend u. Dreyer A 416, 215 (1917)

00002301

Die wäßrige Silbernitratlösung kann mit Lauge sogleich wieder in Silberoxyd übergeführt werden, welches dann für einen neuen Versuch bereitsteht.

Zweckmäßig wendet man sowohl einen Überschuß an Silberoxyd, als auch an Lauge an. Die auftretenden Silberverluste sind gering.

Auf diese Weisen wurden z.B. Dodecylen Δ 1,2 quantitativ in Undecylsäure, Ölsäure quantitativ in Pelargonsäure und Azelainsäure (Heptamethylendikarbonsäure) und noch eine Reihe von Olefinen und Olefingemischen quantitativ in Säuren gespalten. Selbst Cyclohexenozonid, welches bekanntlich ein Gemisch aus Ozonid und Moloxyd (peroxyd) darstellt, konnte mit etwa 70 %iger Ausbeute in Adipinsäure übergeführt werden.

Zur Bestimmung des Formaldehydes bzw. der Ameisensäure geht man folgendermaßen vor.

Eine kleine Substanzmenge, deren Einwaage man nach der zu erwartenden Menge Ameisensäure bemisst³⁴⁾, wird in der 10 fachen Menge Pentan (mit konz. Schwefelsäure gereinigt) gelöst und bei etwa -20° mit Ozon ~~behandelt~~, bis das austretende Gas aus einer essigsäuren Kaliumjodidlösung Jod freimacht. (Dauer bei einer einigermaßen gut wirkenden Ozonisierungsapparatur 10 Minuten.) Nach beendeter Reaktion wird die Pentanlösung unter Rühren bei $40-50^{\circ}$ in eine Aufschlammung von Silberoxyd in 5 %iger Natronlauge so zugetropft, daß das Pentan langsam über einen Luftkühler in einem nach abwärts gerichteten Liebigkühler verdampft, wo es kondensiert wird. Wenn alles Pentan verdampft ist, wird auf den Kolben ein Rückflußkühler aufgesetzt und der Kolben auf $80-90^{\circ}$ erhitzt. Nach 2-3 Stunden wird der Kolbeninhalt in einen Meßkolben umgefüllt und nach dem Absitzen ein aliquoter Teil herauspipettiert. Diesen säuert man mit verdünnter Salzsäure an, filtriert von etwa ausgeschiedenem Chlorsilber ab, neutralisiert wieder und bestimmt die Ameisensäure wie üblich.

II. Versuchsteil

1.) Oxydation eines höhermolekularen Aldehydes zur Säure

17 g ($\frac{1}{10}$ Mol) eines, uns von der Riechstoffabteilung Wo zur Verfügung gestellten, Undecylaldehydes wurden in eine Suspension von 30 g (1,3 Mole) Silberoxyd in 100 ccm 10 %iger Natronlauge langsam unter Rühren eintropfen gelassen. Die Temperatur war vom Beginn bis Ende des Versuches $90-95^{\circ}$. Dauer 3 Stunden. Hierauf wurden tropfenweise 50 g Salpetersäure konz. ($d_{20} = 1,530$) zugefügt. Das Silber und das Silberoxyd gehen in Lösung, und es scheidet sich eine schwach gelb gefärbte, ölige Schicht ab, die nach dem Erkalten in Pentan aufgenommen wird. Die salpetersaure Lösung wird noch 3 mal mit Pentan ausgeschüttelt. Die Pentanlösungen werden vereinigt und 2 mal mit wenig destilliertem Wasser geschüttelt und getrocknet.

Nach dem Abdestillieren des Pentans hinterbleiben 18 g schwach gelb gefärbte Undecylsäure, die fest sind und ohne Kristallisation bei 26° schmelzen (Literaturschmelzpunkt 28°).

³⁴⁾ Zur Bestimmung der Ameisensäure nach Franzen u. Egger (J.prakt, Chemie 83, 323 (1911)) benötigt man für 2 Parallelbestimmungen etwa insgesamt 1 g Ameisensäure.

Ausbeute 97 % d. Theorie, also quantitativ. Säurezahl 297 gefunden; berechnet für Undecylsäure 300. Ein in gleicher Weise durchgeführter Versuch mit Dodecylaldehyd derselben Herkunft hatte dasselbe Ergebnis.

2.) Spaltung eines Olefingemisches durch Ozonisation und Aufarbeitung nach der gebräuchlichen Methode durch Nachoxydation mit Wasserstoffsperoxyd

100 g Dodecylen Kp 15 mm 96-98°; $d_{20} = 0,762$; Jodzahl 150, werden in 600 ccm trockenem Tetrachlorkohlenstoff gelöst und mit 7,5 g Ozon/Stunde behandelt. Dauer 3 Stunden 30 Minuten; berechnet 3 Stunden 50 Minuten.

Nach dem Abgasen des Tetrachlorkohlenstoffs Vakuum bei Zimmertemperatur, bis der sich mit Eis beschlagende Glaskolben wieder normale Temperatur angenommen hat, erhält man 128 g Ozonid. Berechnet 129 g.

Dieses Ozonid wird nun langsam in 1000 ccm heißes Wasser unter Rühren eintropfen gelassen. Nach dem alles eingetragen ist, läßt man 60 ccm Perhydrol einfließen und rührt zur Nachoxydation noch 15 Stunden bei 90-95°. Die Wasserstoffsperoxydreaktion ist dann noch deutlich nachweisbar. Nach dem Erkalten wird das Öl in Pentan aufgenommen; die sauren Anteile werden mit alkoholischer Natronlauge ausgezogen und der Pentanrückstand gewogen. Im Pentan befinden sich 35,8 g nicht saure Bestandteile die der Carbonylzahl und der Dichte nach Aldehyde sind.

Durch abermalige Oxydation mit Wasserstoffsperoxyd können diese aber nur zu einem geringen Teil wieder in Säuren übergeführt werden.

Die alkoholische Lauge die die Fettsäuren enthält, wird durch Verdampfen des Alkohols von diesem befreit, angesäuert (H_2SO_4 1 : 1) und nach dem Erkalten mit Pentan ausgeschüttelt.

Nach dem Vertreiben des Pentans hinterbleiben 40,5 g Fettsäuren von der Säurezahl 383, berechnet für C_{12} 389.

3.) Oxydative Spaltung desselben Ozonides mit einer alkalischen Silberoxydsuspension

Ein zweiter Ozonisierungsversuch mit dem gleichen Dodecylengemisch unter den gleichen Bedingungen lieferte wieder 127 g Ozonid.

Dieses Ozonid wurde nun innerhalb von einer Stunde in eine Suspension von 280 g Silberoxyd in 500 ccm 10 %iger Natronlauge bei 90-95° unter Rühren eintropfen gelassen. Die Temperatur muß bereits zu Beginn der oxydativen Aufspaltung 90° betragen, da erst bei dieser Temperatur eine rasche Zersetzung des Ozonides eintritt, während sonst eine Anreicherung desselben stattfindet, wodurch es bei Erreichung von 80-90° zu einer plötzlichen Reaktion kommt, die zwar nicht explosionsartig, aber zum Überschäumen der bereits gebildeten Seifenlösung Anlaß gibt. Der Ablauf der Reaktion wurde zeitlich durch Prüfung auf Wasserstoffsperoxyd mit Kaliumjodidstärkepapier bzw. auf freie Aldehyde mit fuchsinschwefliger Säure verfolgt.

Bereits 5 Minuten nach beendetem Eintragen des Ozonides war keine Wasserstoffsperoxydreaktion mehr wahrzunehmen. Dies deutet darauf hin, daß das Ozonid bereits zersetzt war. Wasserstoffsperoxyd würde ja laufend bei der Ozonidspaltung durch das Wasser entstehen.

Die Aldehydreaktion hingegen war erst 2 Stunden nach dem Eintragen des Ozonids negativ. Dies kommt davon, daß die höhermolekularen Aldehyde im inhomogenen System vom Silberoxyd nicht so rasch oxydiert werden, als wasserlösliche Aldehyde, wie Formaldehyd oder Acetaldehyd, die in 5 Minuten in Säuren übergehen. Hierauf setzt man 400 ccm Salpetersäure langsam unter Rühren

zu, wobei sich das Silberoxyd und das Silber auflösen. Es entsteht eine klare wäßrige salpetersaure Silbernitratlösung auf der oben eine hellgelbe Fettsäureschicht schwimmt. Am Boden des Kolbens befindet sich eine kleine Menge Chlorsilbers, die dadurch gebildet wurde, daß Spuren von Tetrachlorkohlenstoff noch im Ozonid vorhanden waren. Chlorsilber etwa 0,5-1 g. Nach dem Ausschütteln mit Pentan und Ausziehen der Fettsäuren mit alkoholischer Lauge erhält man nach Aufarbeitung der Lauge (Seifenlösung) durch Ansäuern, Ausschütteln mit Pentan und Abdestillieren des Pentans 88,9 g Fettsäuren von der Säurezahl 368 = C₈-C₉. Der Rückstand von der Destillation, der mit alkoholischer Lauge ausgezogenen Pentanlösung, wog 3,5 g, hatte eine Jodzahl von 0,5 und eine Dichte von 0,820/20° d.s. 3,5 % des Ausgangsdodecylengemisches, welches durch Überleiten von Chlordodekan (1) über Aluminiumoxyd bei 250° erhalten wurde. Da dabei, wie später in einem eigenen Bericht gezeigt werden wird, ein etwa äquimolares Gemisch aller 6 möglichen Dodecylene entsteht, läßt sich leicht errechnen, wieviel wasserunlösliche Säuren (von C₆, also Capronsäure an, gerechnet) entstehen werden, und welche mittlere Säurezahl diese aufweisen müssen. Eine äquimolare Mischung der 6 möglichen Dodecylene, die man sich so herstellt denkt, daß je 1 Mol (168 g) Dodecylen Δ 1,2, Δ 2,3, Δ 3,4 u.s.f. zusammengossen werden, wiegt 6 x 168 g = 1008 g. Aus dem Dodecylen Δ 1,2 wird 1 Mol Undekansäure (186 g) gebildet. Die Ameisensäure wird als wasserlösliche Säure nicht erfaßt. Aus dem Dodecylen Δ 2,3 entsteht Dekansäure (Caprinsäure = 172 g) und Essigsäure, die aber wasserlöslich ist u.s.f. Es werden also aus 1008 g Dodecylengemisch 906 g wasserunlösliche Säuren gebildet. Dabei ist die Valeriansäure als wasserlösliche Säure betrachtet worden, da diese erfahrungsgemäß, wie die Destillation des Säuregemisches erkennen läßt, nur in sehr geringem Prozentsatz bei den wasserunlöslichen Fettsäuren sich vorfindet und hauptsächlich im Sauerwasser bei der Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure gefunden wird.

Aus 100 g Dodecylengemisch sollten dann etwa 90 g wasserunlösliche Fettsäuren erhalten werden. Tatsächlich wurden 88,9 g gefunden. Der Wert ist, wenn man die 3,5 g Neutralöl (nicht olefinische Bestandteile) des Ausgangsolefingemisches in Rechnung zieht, dadurch etwas zu hoch, daß geringe Mengen Valeriansäure doch mitbestimmt werden. Aus den obigen Überlegungen errechnet sich die Säurezahl des Fettsäuregemisches zu 364, während 368 gefunden wurde.

4.) Oxydative Aufspaltung eines Ozonides eines eindeutigen Dodecylens Δ 1,2

64 g Dodecylen Δ 1,2 wurden in 300 ccm Tetrachlorkohlenstoff gelöst und bei 0° ozonisiert. Ausbeute 81 g Ozonid; berechnet 82 g, d.s. 99 % der Theorie.

Das Ozonid wurde bei 90-95° in eine Aufschlämmung von 190 g Silberoxyd in 400 ccm 10 %iger Natronlauge eintropfen gelassen. Nach 3 stündigem Nachrühren wurde mit 320 ccm konz. Salpetersäure versetzt und nach Stehen über Nacht von der fest gewordenen Undekansäure (Fp 24°; Lit 28°) abgetrennt. Nach der Aufarbeitung, wie üblich, wurde ein Petrolätherrückstand von 68 g statt 71 g erhalten, d.s. 96 % d. Theorie. Säurezahl 304 statt 301 für Undecylsäure.

5.) Ozonisierung und oxydative Spaltung eines Krackolefins der Ruhrchemie

200 g eines Krackolefins der Ruhrchemie, Fraktion 260-280°, $d_{20} = 0,779$. Molgewicht 212, C Zahl C₁₄-C₁₅, 50 % Olefingehalt, wurde mit 200 ccm Tetra verdünnt und bei 0° ozonisiert.

Das Ozonid 223 g wurde allmählich in 280 g Silberoxyd und 600 ccm 10 %ige Natronlauge gegeben. Temperatur 90° Rühren. Nach der üblichen Aufarbeitung (Aufnehmen des gesamten Öles, nach dem Ansäuern mit 350 g konz. Salpetersäure, in Pentan, Ausziehen der sauren Anteile mit alkoholischer Natronlauge u.s.f.) wurden erhalten:

102 g Fettsäuren mit der Säurezahl 238 C14-C15;
104 g Kohlenwasserstoff $d_{20} = 0,775$.

6.) Spaltung des Ölsäureozonides in Pelargonsäure und Azelainsäure

141 g Ölsäure ($\frac{1}{2}$ Mol) wurden in 800 ccm Tetrachlorkohlenstoff gelöst und bei 0° ozonisiert.

Da das Ölsäureozonid ein dunkles, sehr viskoses Öl ist, läßt es sich nicht gänzlich vom Tetra befreien. Ausbeute daher 195 g statt 165 g.

Das Ozonid wird in eine Suspension von 460 g Silberoxyd in 1000 ccm 10 %iger Natronlauge innerhalb von 2 Stunden eingetropft und hernach noch weitere 4 Stunden bei 95° geführt. Der Tetrachlorkohlenstoff wird dabei durch Verwendung eines ansteigenden Kühlers zu Beginn des Versuches rasch abdestilliert. In die 90° heiße Lösung der Fettsäuren werden innerhalb einer Stunde 400 ccm konz. Salpetersäure eintropfen gelassen. Nach dem Erkalten wird mit Äther (nicht Petroläther, da die Azelainsäure darin unlöslich ist) ausgeschüttelt. Nach dem Trocknen mit Natriumsulfat und Abdestillieren des Äthers hinterbleiben 169 g Gemisch aus Azelainsäure (Heptamethylendicarbonsäure) und Pelargonsäure (Nonansäure) statt 173 g, d.s. 97 % der Theorie, Säurezahl 470 statt 480. Durch Destillation bei 2 mm erhält man 75 g Pelargonsäure, d.s. 95 % der Theorie. Der Rückstand besteht aus Azelainsäure; Ausbeute 91 g, d.s. 97 % der Theorie.

Vorversuche haben ergeben, daß es unter Umständen möglich ist, die beiden Säuren ohne Vakuumdestillation durch selektive Lösungsmittel, z.B. Pentan bei tieferen Temperaturen, zu trennen.

Die Brauchbarkeit der "Silberoxydmethode" wurde bei der praktischen Anwendung an Beispielen der verschiedensten Olefine und Olefingemische immer wieder unter Beweis gestellt. Die Überführung eines Olefins (etwa 100 g) auf dem beschriebenen Weg in Säuren kann in insgesamt 8 Stunden durchgeführt werden, wenn die Ozonisierungsapparatur 6-7 g Ozon/h liefert.

III. Zusammenfassung

Die bisher gebräuchlichen und in der Literatur beschriebenen Methoden zur Überführung von Olefinen in Carbonsäuren durch oxydative Aufspaltung der Ozonide, verlaufen keineswegs quantitativ und sind zur Bestimmung des Ortes der einzelnen Doppelbindungen in Olefingemischen nicht brauchbar.

Es konnte gezeigt werden, daß eine quantitative oxydative Aufspaltung von Ozoniden ohne Verlauf von Nebenreaktionen möglich ist, wenn man das Ozonid mit einer alkalischen Suspension von Silberoxyd behandelt.

Das Verfahren wurde zum Patent angemeldet. (O.Z.-Nr. 12 980, I.-Nr. 70 434)

Ø Herrn Dir. Dr. v. Staden
Organ. Abt.
AWP
H.B.S.
Versuchslabor.

Anzüge

Am.

Ammoniakwerk Marseburg
Gesellschaft mit beschränkter Haftung
Analyt. Laboratorium Me 24a

Berichtesammlung des Versuchs-Laboratoriums
Bericht Nr. **317** 00002305

ANALYTICAL METHODS

30/4.02

Box # 4

Laboratoriumsbericht

Jan Klopfer III
H. Kniepauer
J.K.
Jan
8.2.92

Nr. 186 / 788 Datum Dez. 1941 Verfasser Leinert

Titel Beitrag zur Bestimmung von Xylenolen durch
Bromierung.

Vertraulich, stets unter Verschluss halten.

Leg Target
3048 - 0/4.02

Expl. Nr.: 1

Sammlung des Versuchs-Laboratoriums
Nr. **317** 00002305

MoDS

4
Monatsbericht

Verfasser Leinert

von Xylenolen durch

Verschluß halten.

arget

0/4.02

00002306

Ammoniakwerk Merseburg
Analyt. Labor. No 24a

Leuna, 1m Dezember 1941

Beitrag zur Bestimmung von Xylenolen durch
Bromierung.

Zusammenfassung.

Xylenolhaltige Phenole, z.B. Zweiergemische bekannter Zusammen-
setzung, gaben bisher trotz vorsorglicher Maßnahmen (Arbeiten unter
Luftabschluß und Ausschaltung von Bromverlust) noch widerspruchsvolle
Bromverbrauchswerte bei der Bromierung nach Koppeschaar. Unsere Ver-
suche ermöglichten nun, zu sicheren Bromierungsfaktoren der Xylenole
unter Einhaltung bestimmter Bromierungsbedingungen zu gelangen. Dabei
wird das asymmetrische o-Xylenol beim Arbeiten nach Koppeschaar so
beeinflusst, daß je nach Menge von gleichzeitig vorliegendem m-Kresol
verschiedene Bromierungsfaktoren erhalten werden.

Die Ergebnisse der Bromierung sind bei Anwendung der von uns
modifizierten Methode nach Koppeschär (sehr starke Verdünnung und hoher
Bromüberschuss) oder nach der IG-Analyse, Phenolöl " (Bromierung in
Gegenwart von Eisessig) gleichwertig, wenn die entsprechenden Fakto-
ren benutzt werden.

Die benötigten Faktoren werden angeführt und deren Berechnung ge-
geben. Damit gewinnt die Methode nach Koppeschär an Bedeutung, da die
früher empirisch ermittelten Faktoren jetzt wissenschaftlich begrün-
det werden können.

Nachtrag: Nach Abschluß der vorliegenden Mitteilung, die als vorläufige,
interne Notiz, entstanden aus zurückliegenden Monatsberichten, nie-
dergelegt war, erschien ein Referat über eine Arbeit diesbezüglichen
Inhalts von H. Goldhahn (Oe. Chem.-Ztg. 44, 244-47, 1941; I.G.-Fort-
schrittsber. d. Lit.-Abt. Leverkusen, 27. Jg., Ref. 4378-4457, 1941). -
Die in unserem Monatsber. April-Mai 1941 vertretene Anschauung der
Konstitution gebromter Phenolkörper wird durch Versuche des genann-
ten Autors mit m-Kresol gestützt.

Verteiler:

Nr. 1	Direktion/Dr. Herold
2	Dr. Koppe
3-5	HBS.
6	ABS.
7	Verf.
8-10	Reserve.

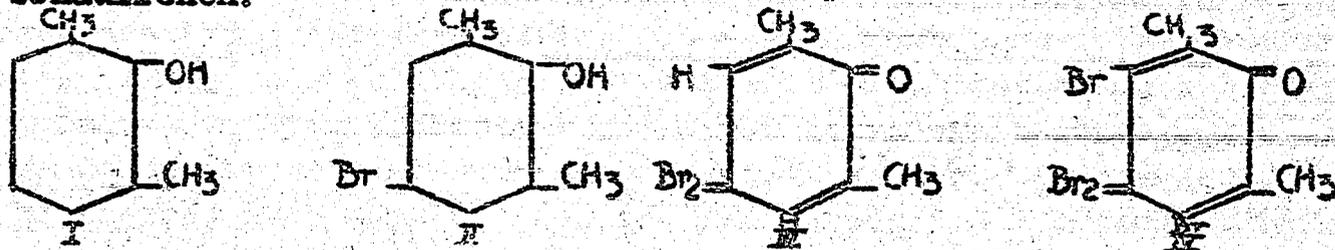
Bei der Überprüfung der Bromaufnahme handelsüblicher, reiner Monoxyphenole, bzw. ihrer Mittelfractionen, anhand der Methode nach W. Koppeschaar (1)



in verschiedenen Ausführungsformen (2) zeigen besonders die Xylenole einen gewissen Bromverbrauch, der je nach Art der Abwandlung der Bromierungsmethode verschieden ist. Von den Dimethylphenolen liefert nur das symmetrische m-Xylenol unter allen bekannten Bromierungsbedingungen stets ein Tribromderivat.

Die übrigen (fünf) Xylenole stützen aber mit verallgemeinerungsfähiger Regelmäßigkeit die sog. „1,2 oder 1,4 -Additionstheorie“, wonach am Ende der Reaktion Brom in der freien Ortho- oder Parastelle substituiert erscheint (3).

- 1) Z. anal. Chem. 15 (1876) 233.
- 2) Treadwell, Lehrb. d. anal. Ch. II, 589 (6. Aufl. 1913), Gutbier u. Birkenbach, Maßanalyse, S. 184 (4. Aufl. 1924).
- 3) Einige Formeln mögen ersehen lassen, auf welche Weise wir uns in Brutto den Endzustand eines mittels überschüssiger Bromid-Bromatlösung in Gegenwart von Säure behandelten Xylenols vorläufig veranschaulichen:



Bei dem vic., m-Xylenol (I) sind beide Ortho-Stellen durch die Methylgruppe besetzt. Es sollte sich bei der Bromierung erwartungsgemäß Monobrom (-5)- 1, 3, 2-Xylenol (II) bilden. Das ist nicht der Fall. - Dagegen fanden wir die Möglichkeit der Bildung von 6,6-Dibrom-Cyklohexadien (1,4) - CK(-3) (III) bei jodfreier Arbeitsweise, also Titration des Bromüberschusses mittels Arsenigsäure, Indigokarmin-Styphaninsäure als Indikator, bestätigt. Bei Betrachtung dieser Formel wird ersichtlich, daß in der Stellung 1 und 5 (das Diens) noch Bromatome substituiert werden könnten (IV). - An sich kann diese Möglichkeit nicht verwirklicht werden. Es hat jedoch den Anschein, als würde schließlich ein die Formen II und IV in gleichen Anteilen enthaltendes Gemisch vorliegen, wenn bestimmte Bromierungsbedingungen eingehalten werden (vgl. Tabelle 1).

In die Metastelle des Phenylkerns tritt kein Brom ein. Hierbei ist es gleichgültig, ob mit Bromüberschuß (nach Koppeschaar u.a.) bromiert wird oder der Brombedarf direkt in dosierter Menge geboten und durch Tüpfeln (nach H.Reinhardt(1)) gemessen wird.

Die Bromierungsvorschrift der I.G.-Analyse "Phenolöl" ist eine indirekte Methode; sie verwendet einen geringen Bromüberschuß (etwa 15 %). Dieses Verfahren liefert bei Kresolen und Xylenolen Bromverbrauchswerte, die mit den nach dem direkten Bromierungsverfahren erhaltenen identisch sind; 1 com Bromlösung entspricht:

Tabelle 1

3,05 mg	p-Xylenol
3,05 mg	as., m-Xylenol
2,44 mg	vic., m-Xylenol
2,03 mg	s., m-Xylenol
3,05 mg	vic., o-Xylenol
3,05 mg	as., o-Xylenol

Andererseits sind indirekte Bromierungsmethoden in Anlehnung an das Verfahren nach Koppeschaar, z.B. zur Ermittlung des Gesamtphenolgehaltes technischer Erzeugnisse und Rohprodukte aus sauren Ölen, allgemein üblich (vgl. Schrifttum (2)).

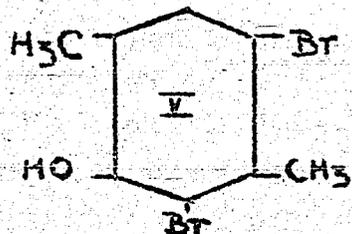
Grundsätzlich bedingen praktisch reproduzierbare Ergebnisse bei der Halogenaufnahme im aromatischen Kern die Anwendung eines gewissen Halogenüberschusses. Diese Maßnahme wurde in der von uns (Aug. 1940) vereinheitlichten Vorschrift der "Bestimmung des Phenolgehaltes in Phenoldünnwässern" wieder besonders beachtet. Als "abgewandelte Koppeschaar-Methode" hat diese Ausführungsform der Phenolbromierung nach Münz (3) bei der Einführung des Phenosolvanverfahrens weite Verbreitung gefunden. Die Vorschrift stellt bei Verwendung eines beträchtlichen Bromüberschusses (etwa 400 %) und eines hohen

- 1) Chem.-Ztg. 17 (1893) S. 413. - Vgl. auch: Day & Taggart, Ind. & Engin. Chem. 20 (1928) S. 545.
- 2) Spilker, Kokerei und Teerprodukte, S. 120 (5. Aufl. 1933), Schumann, Kokereiteer und Rohbenzol, S. 148 (1940). - Gümeyer-Kres und Rumscheidt, Brennstoffchemie 17 (1936) 470.
- 3) Ber. d. Ges. f. Kohlentechnik 3 (1929) 202.

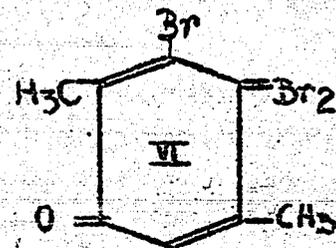
Verdünnungsgrades das Extrem der Arbeitsweise nach der I.G.-A. „Phenolöl“ dar.

Folgendes Bild möge den unterschiedlichen Bromverbrauch der beiden Bromierungsarten veranschaulichen:

Bei direktem Bromieren (Tüpfeln mit KJ-Stärkepapier) oder durch Ansäuern eines gering bemessenen Bromidbromat-Überschusses mit konz. Chlorwasserstoffsäure in Eisessig liegt z.B. aus p-Xylenol schließlich 2,6-Dibrom - 1,4 - Xylenol-5(V), dagegen durch Ansäuern eines sehr erheblichen Bromatbromidüberschusses ($\approx 400\%$) mit verd. Schwefelsäure in sehr viel wässrigem Medium (200-250 ccm Lösung für etwa 17 mg Xylenol) vermutlich 3,3,4-Tribrom-Cyklohexadien(1,4)-on(-6)(VI) vor.



Für 3,05 mg p-Xylenol wird 1 ccm 0,1-n Br₂-Lösung bei direkter Bromtitration oder nach I.G.-Analyse „Phenolöl“ verbraucht



Für 2,03 mg p-Xylenol wird 1 ccm 0,1-n Br₂-Lösung nach der Phenoldünnwasser-Bestimmungsvorschrift verbraucht (Anmerkung 1)

Es werden also je nach den Bromierungsbedingungen für 1 Mol (122,16 g) p-Xylenol 40 000 oder 60 000 ccm 0,1-n-Bromlösung verbraucht, wenn entweder ein geringer oder sehr beträchtlicher Brom-

- 1) Experimentell kann die „Phenolölbromierungsvorschrift“ für wässrige Konzentrate und die „Phenoldünnwasser-Bromierungsvorschrift“ auch für verdünnte Phenolöllösungen (als Phenolat) modifiziert werden. Dabei sind die Maßnahmen der betreffenden Vorschriften bezüglich der Faktoren: Vorbehandlung, Lösungsmittel, Lösungsvermittler, Konzentration, Ansäuerungsart, Bromierungsdauer, Luftleere des Reaktionsgefäßes, Lichtabschluß einzuhalten.

Überschuß jodometrisch zurückgemessen wird (1).

Bei der Ermittlung des Gesamtgehaltes an Phenolen in Gemischen durch Bromierung nach Koppeschaar pflegt man sich auf den zutreffendsten, empirisch gefundenen, sog. „Bromierungsfaktor“ zu verständigen. Beispielsweise bedeutet der Ausdruck „Bromierungsfaktor $f = 1,8$ “, daß für 1,8 mg Phenolgemisch 1 ccm 0,1-n-Bromlösung oder für das mittlere Mol.-Gew. (108) von Carbonsäure, Kresol und Xylenol 60 000 ccm 0,1-n Br_2 -Lösung verbraucht werden.

Annähernd hat der empirisch gefundene Bromierungsfaktor = 1,8 lediglich für Braunkohlenteer-Phenol etwa folgender Zusammensetzung (2) Gültigkeit:

4 Mol Carbonsäure + 3 Mol Kresole + 2 Mol Xylenole, also
rund 40 % " 35 % " 25 % " .

Bei höherem Gehalt der sauren Öle an Carbonsäure ist der Faktor f (empir.) $< 1,8$ (z.B. bei Steinkohlenteer-Kresolöl, f (empir.) = 1,65 - 1,75). Beachtlich ist es, daß je nach Art der Abwandlung der Bromierungsmethode nach Koppeschaar bei einigen Xylenolen, die konstitutionell die Möglichkeit der Bromierbarkeit verschiedenen Grades aufweisen, der Bromierungsfaktor die Werte 2,03; 2,45; 3,05 oder die dazwischen liegenden Werte 2,23 oder 2,72 zeigen kann. Um in wässriger Lösung nach Koppeschaar die vorhandenen Xylenole eines Phenolgemisches zu bromieren und dabei vergleichbare und reproduzierbare Werte zu erhalten, ist es zweckmäßig, mit mindestens 400-figem Bromüberschuß und in stark verdünnter Lösung zu arbeiten.

Auf rund 15 mg Phenole (ber. als C_6H_5-OH), die mit Alkali in 200 ccm dest. Wasser gelöst sind, sollen 50 ccm 0,1-n-Bromid-Bromatlösung und 25 bis 30 ccm 1:1 verd. Schwefelsäure einwirken.

- 1) Beim Ansäuern mit starker Salzsäure und bei Verwendung von Arsenigsäure zum Zurücktitrieren des Bromüberschusses werden für 2 Mol. (mesomeres) p-Xylenol 100 000 ccm 0,1-n-Bromlösung bei der Bromierung nach der Ausweichmethode verbraucht. Dabei entsteht anscheinend ein äquimolekulares Gemisch von Di- und Tribrom-p-Xylenol.
- 2) Typ des M.-D.-Öls.

Es entspricht dann:

Tabelle 2

	2,03 mg p-Xylenol
	3,05 mg as., m-Xylenol
	2,44 mg vic., m-Xylenol
1 ccm 0,1-n-Bromlösung:	2,03 mg s., m-Xylenol
	2,44 mg vic., o-Xylenol
	2,5 mg as., o-Xylenol

1/2

Der Bromverbrauch des asymmetrischen o-Xylenols ist mit einigen Einschränkungen zu versehen. Folgende Beträge wurden festgestellt:

Nach der Koppeschaarmethode werden für 10 mg as., o-Xylenol praktisch Bromverbrauchswerte von 3,95 bis 4,05 ccm 0,1-n-Bromlösung gefunden. (1).

Unter denselben Bedingungen werden aber für 10 mg as., o-Xylenol 4,90 bis 4,95 ccm 0,1-n-Bromlösung verbraucht, wenn gleichzeitig 8,85 mg m-Kresol zugegen sind, sodaß also für 10 mg äquimolekulares, aus as., o-Xylenol und m-Kresol bestehendes Gemisch, 5,20 bis 5,25 ccm 0,1-n-Bromlösung verbraucht werden; (mit anderen Worten: für 1,92 mg 1,2,4-Xylenol-3-Kresol(äquimol.) Gemisch wird 1,0 ccm 0,1-n-Bromlösung verbraucht, oder der Bromierungsfaktor für äquimolekulares as., o-Xylenol-m-Kresol-Gemisch ist $f = 1,92$).

Wird die Bromierung des as., o-Xylenols nach der Vorschrift der I.G.-A. „Phenolöl“ vorgenommen, so werden für 10 mg as., o-Xylenol 3,28 ccm 0,1-n-Bromlösung verbraucht. - Es verbrauchten unter diesen Bedingungen 27 mg as., o-Xylenol 8,8 und 8,9 ccm, 54 mg as., o-Xylenol nach der gleichen Vorschrift titriert, 17,7 ccm 0,1-n-Bromlösung.

Für 3,05 mg as., o-Xylenol wird also 1 ccm 0,1-n-Bromlösung verbraucht. Der Bromierungsfaktor des as., o-Xylenols ist also bei Anwendung der I.G.-A. 606 0,00305 (gef.) und da 1 Mol (122,5 g) 40 000 ccm 0,1-n-Br₂ entspr.: 0,003054 (ber.).

- 1) Die Bestimmung in Anlehnung an das Prinzip von Koppeschaar wird zweckmäßig mit mindestens 400 % Bromüberschuß in wenigstens 150 ccm Flüssigkeit ausgeführt (zuzüglich 50 ccm Bromid-Bromatlösung und Schwefelsäure). Tritt bei jodometrischer Indikation schon nach kurzer Zeit eine besonders auffällige Nachbläuung bei offenem Gefäß ein, so empfiehlt sich, zumal bei der Titration chinoid erscheinender Bromkörper die Vornahme von Kontrollproben unter Zugabe von CCl₄, um den Endpunkt nach Fox & Barker (J.Ch.Soc. 39(1920)169) genau zu treffen.

Der unter allen Bromierungsbedingungen gleiche Bromierungsfaktor für m-Kresol ist bekanntlich $0,0018$.

Eine Äquimolekulare Lösung von as., o-Xylenol und m-Kresol wurde durch Einbringen von 2,7 g des Xylenols, 2,39 g des Kresols und 5,65 cem 10-n Lauge in einen 100 cem fassenden Maßkolben und Auflösen mit ausgekochtem dest. Wasser bis zur Marke erhalten. Die schwach gelb-gefärbte Lösung zeigte nach kurzer Zeit, auch beim Stehen im Dunkeln, Vertiefung der Farbe.

Bei der Bromierung nach I.G.-A. „Phenolöl“ verbrauchte 1 cem des frisch bereiteten Ansatzes, entspr. 50,9 mg Phenolgemisch 22,1 cem 0,1-n-Bromlösung. Auf Grund bekannter Formeln sind die Bestandteile der Mischung

$$100 - \% \text{ m-Kresol} = \% \text{ as., o-Xylenol}$$

$$\% \text{ m-Kresol} = \frac{\left(\frac{\text{Bromverbr. (n/10-cem Br}_2)}{\text{Einwaage}} \right) 3,277 \cdot 100}{(5,556 - 3,277) 100}$$

bestimmt und berechnet oder graphisch ermittelt worden.

Ergebnis:

47	%	m-Kresol (gef.)
46,95	%	m- " (ber.)
53	%	as., o-Xylenol (ber.)
53,05	%	" " (verlangt).

Die indirekte Analyse zeigt schon an sich den Reinheitsgrad der verwendeten Phenole an und bestätigt die Richtigkeit der Faktoren. Ein weiterer Beweis wurde durch nachfolgende Prüfungen erbracht.

Vom 3-Kresol, meta, reinst (Kahlbaum) wurde die frisch rektifizierte, mittlere Fraktion mit dem Erstarrungspunkt $12,35^\circ \text{ C}$ gelöst. 25 cem m/100 3-Kresolatlösung verbrauchten nach Vorschrift (Reinhardt ⁴⁾) 15 cem 0,1-n-Bromid-Bromatlösung, entsprechend $15 \cdot 0,0018 = 0,027 \text{ g}$ 3-Kresol(gef.); $0,027015 \text{ g}$ (ber.).

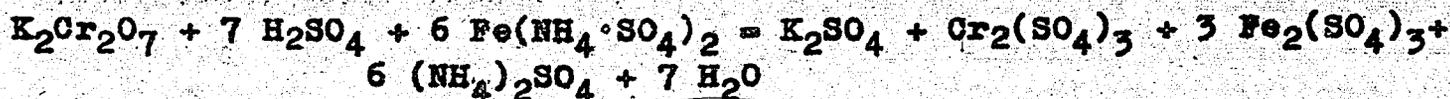
Das asymmetrische 1,2,4-Xylenol; ortho (Merck: $\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})(\text{CH}_3)$ (CH_3), 1:3:4) wurde auf Grund der Formel

$$\text{H}_2\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)\text{OH} + 12 \cdot \text{O} = 2 \text{CH}_3\text{COOH} + 4 \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$$

oxydimetrisch mit Bichromat/Schwefelsäure-Mischung bestimmt, wobei man den Chromsäureüberschuß mit Eisen-II-Lösung in Gegenwart von

⁴⁾ S.-3-Fußnote 1 (Day & Taggart.)

Phosphorsäure und Diphenylamin-Indikator in konz. Schwefelsäure zurücktitrierte (1).

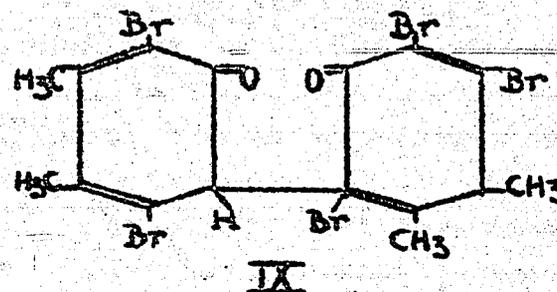
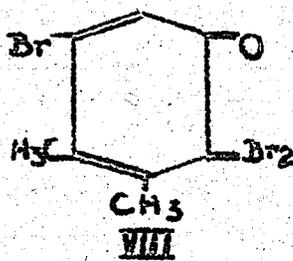
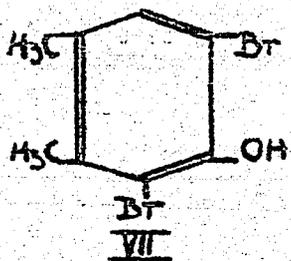


Für 10 ccm m/100-Xylenolatlösung sind hierbei 24 ccm 0,1-n $K_2Cr_2O_7$ verbraucht worden, entsprechend

$$24 \cdot 0,000508 = 0,012192 \text{ g Xylenol (gef.)}; 0,01221 \text{ g (verlangt).}$$

Die durch den oxydativen Abbau entstandene Essigsäure wird erst unter Verwendung von Bromthymolblau als Indikator titrimetrisch erfaßt. Die quantitative Abtrennung der Essigsäure erfolgt durch Destillation über o-Dichlorbenzol aus phosphorsaurer Lösung (2). Es wurden 0,0119 g Essigsäure, entspr. 0,0121 g Xylenol gefunden.

Bei der experimentellen Ermittlung des Bromierungsfaktors des as., o-Xylenols nach „Bestimmung des Phenolgehaltes in Phenoldünnwässern“ ergaben sich folgende Zahlen: 10 bzw. 15 ccm einer m/100-as., o-Xylenolatlösung in 0,1-n-Lauge verbrauchten 4,8 und 4,9 ccm bzw. 7,25 und 7,35 ccm 0,1-n-Bromlösung. Außerdem verbrauchten je 27 mg des gleichen Xylenols 10,7 und 11,1 ccm 0,1-n-Bromlösung. Der Bromierungsfaktor des as., o-Xylenols wurde also empirisch zu 0,0025 gef., d.h. für 2,5 mg wird bei der Bromierung nach dem Prinzip von Koppeschaar 1 ccm 0,1-n-Bromlösung verbraucht. Der gefundene Bromierungsfaktor des as., o-Xylenols liegt also praktisch inmitten der errechneten Werte (3,05 und 2,03). Zur Erklärung der Bromierungsfaktoren des as., o-Xylenols können folgende Möglichkeiten dienen :



1) Kolthoff. Die Maßanalyse, Berlin 1928, S. 263.
 2) Labor.-Ber. 128/601 Me. (Apparatur).

Nach Formel VII verbraucht 1 Mol. *o*-Xylenol 40 000 ccm 0,1-n-Bromlösung. Dieser Fall ist bei der Bromierung mit dosierter Brommenge, also durch direktes Tüpfeln oder Arbeiten nach I.G.-A. „Phenolöl“ zu verwirklichen. - Die Formel VIII stellt lediglich eine hypothetische Annahme eines Tribromderivates des *o*-Xylenols dar; es war nicht zu beobachten, daß reines *o*-Xylenol unter verschiedensten Bromierungsbedingungen etwa 60 000 ccm 0,1-n-Bromlösung (pro Mol) verbraucht hätte. - Nach der Formel IX schließlich würden für 2,443 mg des *o*-Xylenols 1 ccm 0,1-n-Bromlösung verbraucht. Dies ist bei jodfreiem Arbeiten tatsächlich der Fall.

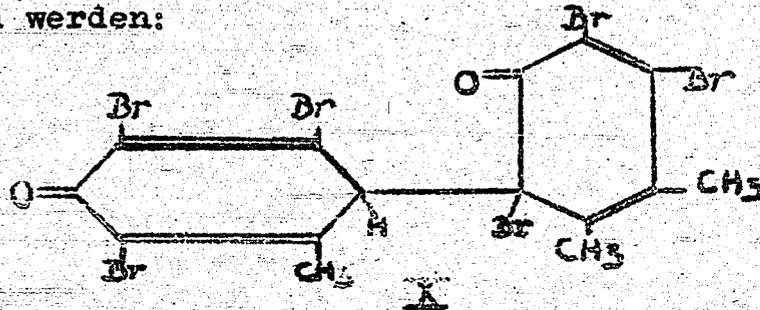
Die Möglichkeit der Bestimmung der Bestandteile eines Zweiergemisches von Phenolen durch Bromierung ist zunächst durch die Voraussetzung bedingt, daß die „Bromierungsfaktoren“ der einzelnen Komponenten der Mischung verschieden und genügend weit auseinander liegen; die unterschiedlichen Bromverbrauchszahlen müssen aber auch additive Größen sein. Wir beobachteten nun, daß die letztere Bedingung nicht erfüllt ist, wenn ein *o*-Xylenol-*m*-Kresol-Gemisch zur Bromierung nach dem Prinzip von Koppeschaar gelangt.

Es verbrauchen nämlich 50,9 mg des äquimolekularen Gemisches, die bei der Bromierung in Eisessig nach der I.G.-A. „Phenolöl“ 22,1 ccm 0,1-n-Bromlösung verbrauchen, bei der Bromierung nach dem Prinzip von Koppeschaar, d.h. in viel Wasser, 26,6 ccm 0,1-n-Bromlösung (gef.), anstelle 24,1 ccm (ber. mit $f(\text{empir.}) = 2,5$). Es hat also eine gegenseitige Beeinflussung bei der Bromierung dieser Phenole stattgefunden. Bevor wir diese Tatsache erkannten, schlossen wir aus Unstimmigkeiten bei nicht äquimolekularer Einwaage, daß die Beeinflussung dabei bis zum gegenseitigen molekularen Ausgleich führen müsse und daß danach der überschüssige Bestandteil einer Mischung für sich reagiert.

In 45 mg eines aus 60 % *o*-Xylenol und 40 % *m*-Kresol bestehenden Gemisches, für die beim Arbeiten nach der I.G.-A. „Phenolöl“ 18,8 ccm, nach Koppeschaar (mit 400 % Bromüberschuß bei großer Verdünnung mit Wasser) dagegen 22,7 ccm 0,1-n-Bromlösung verbraucht wurden, sind 38,34 mg Mischung mit dem Bromierungsfaktor 1,92 und 6,66 mg überschüssiges *o*-Xylenol vorhanden, auf die der Bromierungsfaktor $f(\text{empir.}) = 2,5$ zutrifft.

Ohne stattgefundene, gegenseitige, äquimolekulare Beeinflussung der beiden Phenole würden für 45 mg der Mischung (60:40) 20,6 cem 0,1-n-Bromlösung beim Arbeiten nach der Vorschrift zur „Bestimmung des Gesamtphenolgehaltes in Phenoldünwässern“ verbraucht worden sein.

Auf Grund dieser Beobachtungen und des dann angestellten Modellversuchs (Äquimol. Einwaage) ist zu erwarten, daß bei der erschöpfenden Bromierung einer as.,-o-Xylenol-m-Kresol-Mischung durch 400 % Br₂-Überschuß ein dem vermutlichen Bromierungsprodukt IX des as.,o-Xylenols ähnlicher Körper entsteht. In dem oben formulierten as.-Di-, Tri-Brom-Xylenol könnte der Platz der Dibrom-Xylenol-Komponente durch m-Kresol in folgender Weise (X) eingenommen werden:



Es sei noch bemerkt, daß der regelrechte Bromverbrauch des as. o-Xylenols durch die Anwesenheit von p-Kresol nicht beeinflusst wird. Ortho-Kresol wird sich aller Erfahrung nach bei Bromierungen nach Koppeschaar wie p-Kresol verhalten. Da die getrennte Bestimmung des as. o-Xylenols neben o-Kresol durch Bromieren nach Koppeschaar kaum praktische Bedeutung hat, so wurde auf die Überprüfung in dieser Richtung verzichtet.

Leinert

00002317

Analytisches Laboratorium
Me 24a

Leuna, im Dezember 1941

Maßanalyse mit Hilfe von Eisensalzen.

(„Ferrometrie“).

Zusammenfassung:

Das System Fe^{2+}/Fe^{3+} wird als Aufnahmesystem für maßanalytische, im besonderen für gasanalytisch-oxydimetrische Zwecke eingesetzt; das entstandene oder verbliebene zweiwertige Eisen wird in einer Schlußtitration mit Permanganat gemessen („Ferrometrie“). Als Anwendungsbeispiel für diese einfache, leicht zu handhabende, weder Jod noch Kadmium verbrauchende Meßweise wird die ferrimetrische H_2S -Bestimmung, ihre Methodik und praktische Ausführung unter Berücksichtigung der Fehlerquellen beschrieben und durch Versuchsergebnisse belegt.

Bei den Titrationen mit Permanganat hat sich ein Zusatz von Ba^{2+} (frische Fällung von $BaSO_4$ in der Titrierlösung) als einfache Titrierhilfe bewährt und wird zu allgemeinerer Anwendung vorgeschlagen.

Auch Oxydationsmittel sind ferrimetrisch messbar. Dies wird am Beispiel der Bichromatbestimmung und -Rücknahme gezeigt. Die einfache und sichere Endpunktsanzeige, die der Chromsäuretitration besonders zustatten kommt, erhöht allgemein den Anwendungsbereich der Methode und die analytische Nutzung dieses Oxydationsmittels; als Beleg hierfür wird eine neue SO_2 -Bestimmung beschrieben.

Verteilung:

- 1 Direktion / Dr. Uerld
- 2-4 H.B.S.
- 5 A.B.S.
- 6 Verfasser
- 7-10 Reserve

Maßanalyse mit Hilfe von Eisensalzen.

Das analytische Prinzip, das den in dieser Arbeit beschriebenen titrimetrischen Bestimmungen gemeinsam zugrunde liegt und dessen wesentliche Voraussetzung die Tatsache bildet, dass das zweiwertige Eisen auch neben viel dreiwertigen mit Permanganat genau titrierbar ist, ist schon um die Mitte des vorigen Jahrhunderts methodisch angewandt worden; zuerst von S c h w a r z ¹⁾, wie Fr. M o h r ²⁾ in seinem "Lehrbuch der chemisch-analytischen Titriermethode" angibt ³⁾. Später hat H a n u s ⁴⁾ dasselbe Prinzip zur Bestimmung einiger Schwermetall-Sulfide benutzt; andere, neuere Anwendungen sind weiter unten genannt.

Auch diese Arbeit will auf die mannigfachen Anwendungsmöglichkeiten aufmerksam machen und durch Beispiele zu ihrer Benutzung beitragen, denn in der Gegenwart gewinnen diese einfachen Bestimmungsmethoden, die sich kurz unter dem Ausdruck "Ferrometrie" zusammenfassen lassen, dadurch an Bedeutung, dass sie ergänzend und zum Teil auch ersetzend an die Seite der jodometrischen Methoden treten.

Die ferrimetrische H₂S-Bestimmung.

Prinzip. Schwefelwasserstoff wird von überschüssigem Ferrisalz ⁵⁾ in saurer Lösung quantitativ aufgenommen und nach



oxydiert. Das in äquivalenter Menge entstandene Ferrosalz wird durch Titration mit Permanganat gemessen (ferrimetrische Messweise)

- 1) Anleit.z.Massanalyse (Braunschweig 1853), S.126.
- 2) Titriermethode I S.212 (5.Aufl.)
- 3) Entnommen aus Beckurts; Die Methoden der Massanalyse, S.681 (Braunschweig 1913), dem Nachfolgewerk (8.Aufl.) von Mohrs klassischem Lehrbuch.
- 4) Z.f.anorg.Chem.17,111(1898).
- 5) Wir verwenden Eisenammoniakalaun in gesättigter Lösung. Die Lösung ist an sich schon genügend sauer (schwefelsauer durch hydrolytische Dissoziation), Schwefelsäure wird erst später vor der Titration zugesetzt.- Der Überschuss ist beliebig, man braucht nicht abzumessen. Die anzuwendende Menge ergibt sich praktisch von selbst aus dem Unterdruck, der durch die Absorption entsteht.- Es ist auch möglich, die Alaunlösung nur als Absorptionsmittel anzuwenden und gasvolumetrisch die Volumabnahme zu bestimmen, z.B. als (1.) Arbeitsgang der gewöhnlichen Gasanalyse (Drehschmidt, Orsat).

Die Messreaktion verläuft schon in der Kälte rasch und vollständig, unabhängig vom Ferri-Überschuss und frei von Nebenreaktionen Fehlerquellen. Ferrisalz ist, seinem niedrigen Oxydationspotential entsprechend, ein schwaches Oxydationsmittel⁶⁾ und lässt keine über die Stufe des elementaren S hinausgehende Einwirkung auf den H₂S zu. Damit ist eine der Hauptfehlerquellen der H₂S-Analyse, die Überoxydation, im ersten Analysenabschnitt sicher vermieden. Da die Messreaktion selbst ebenfalls sicher verläuft, sind nur noch folgende Möglichkeiten in Betracht zu ziehen, die zu Fehlern Anlass geben können:

- 1.) Einwirkung des Luftsauerstoffs auf das Ferrosalz vor und während der Titration. Dieser Einfluss ist in der Kälte gering.
- 2.) Angriff des Permanganats während der Titration auf den ausgeschiedenen Schwefel, dessen Abtrennung durch Filtrieren wir uns tunlichst (auch mit Rücksicht auf 1) ersparen wollen. Diese Gefahr ist ebenfalls geringer als bei anderen Methoden, weil die Messreaktion weit rascher verläuft als der Angriff auf den Schwefel, der hier e l e m e n t a r⁷⁾ vorliegt und zumeist schon durch das Schütteln grob zusammengeballt ist. Dennoch bleibt oft ein Rest in feiner Verteilung bestehen, der angegriffen werden könnte.
- 3.) Die Erkennung des Titrationsendpunkts kann dadurch beeinträchtigt sein, dass die zu titrierende Lösung nicht ganz farblos ist. Nun verschwindet zwar die starke Braunfärbung der Eisenalaunlösung sofort auf Zusatz von Säure (Schwefelsäure 1:1), aber ein schwacher bräunlich-grünlicher Farbton bleibt bestehen⁸⁾. Man hilft sich meist durch das (etwas unbequeme) Titrieren in der Porzellanschale, die dem Auge einen weißen Untergrund darbietet, aber auch dem Zutritt des Luftsauerstoffs Tür und Tor öffnet.

6) Schon SO₂ wird nicht mehr vollständig oxydiert, ist also auf diesem Wege nicht bestimmbar (auch nicht mit Permanganat unmittelbar; s. Treadwell I. Bd., S. 143/44 u. 328/29 (7. Aufl.), ferner Alsterberg C. 1926 II, 1991).

7) Bei allen Methoden, die über eine Sulfid-Fällung wie CdS arbeiten, muß dieses Sulfid erst wieder zersetzt werden, und das Oxydationsmittel steht mindestens im Augenblicke dieser Zersetzung a t o m a - r e m S gegenüber.

8) Zu der Entfärbung mit Phosphorsäure haben wir uns nicht entschließen können, weil sie ein zwar sehr schwaches, aber der Tönung nach besonders störendes Violett-Rosa hinterlässt. (Vielleicht einem molekulargelösten sauren Ferriphosphat zuzuschreiben).

Diesen drei Fehlermöglichkeiten, die doch recht verschiedener Art sind, kann man mit einem einzigen Handgriff wirksam begegnen. Man setzt der Lösung vor der Titration eine kleine Menge Bariumacetat-Lösung (etwa 1-normal) zu. Durch dieses höchst einfache Mittel wird erreicht, dass das frisch gefällte Bariumsulfat

1. den feinverteilten S mitreißt und vor weiterem Angriff schützt,
2. der Suspension eine vorzüglich deckende weisse Farbe erteilt.

Dadurch wird auch die Porzellanschale entbehrlich, und man kann bequem im gewohnten Erlenmeyer titrieren. Das erstmalige "Stehenbleiben" des roten Tropfens ist auf dem rein weissen Grunde des Bariumsulfats ausgezeichnet zu erkennen, der Endpunkt ist scharf und bei einiger Übung auf den $\frac{n}{10}$ - Tropfen genau festlegbar 9).

Diese einfache Massnahme des Bariumzusatzes dürfte allgemein bei vielen Permanganatmethoden mit Vorteil anwendbar sein und ist wohl auch noch weiterer Anwendungen fähig.

Arbeitsvorschrift.

Lösungen: Ferriammonsulfat (Eisenammoniakalaun), gesättigt.
Schwefelsäure 1:1
Bariumacetat, etwa 1-normal.
 $\frac{n}{10}$ -Permanganat.

Das zu untersuchende Gas wird mit der Eisenalaunlösung "gesättigt", d.h. man lässt so viel Lösung in das Gefäss (Gaswurst; auf die Fernhaltung von Hg-Spuren genau achten!) einlaufen, wie bei Atmosphärendruck freiwillig aufgenommen wird (gegebenenfalls leicht kühlen). Gut durchschütteln, einige Minuten liegen lassen, mehrfach umschütteln. Inzwischen wird die Permanganatbürette fertig gemacht, wenn nötig der Titer bestimmt.

Dann wird das verbliebene Gas, wenn es weiter untersucht werden soll, abgepumpt oder herauskondensiert. Die Flüssigkeit wird nun in einen Erlenmeyerkolben abgelassen, gut mit Wasser nachgespült (bis auf das doppelte oder dreifache Volumen; bei grossen H_2S -Mengen wird an dieser Stelle aufgefüllt und dann gemessene Teile abgenommen), 10 - 20 ccm (je nach dem Lösungsvol.) Schwefelsäure 1:1 zugesetzt, umgeschwenkt, 10 - 20 ccm Bariumlösung zugefügt und sofort titriert; nicht auf Rot- oder Rosafärbung hintitrieren, sondern das Verschwinden der roten Tropfen beobachten! Nach dem ersten, der "stehenbleibt", wird abgelesen.- Dann überzeugt man sich noch durch zwei weitere Tropfen von der Rosa-Anfärbung.

9) Der Umschlag ist auch wiederholbar. Hat man z.B. übertitriert, so nimmt man mit $\frac{n}{10}$ - $FeSO_4$ in kleinem Überschuss zurück und titriert von neuem auf "Stehenbleiben".

Berechnung: 1 Mol H_2S = 22,4 Liter = 34 g reduzieren 2 Grammatome Fe, und diese wiederum 2 Grammäquivalente Permanganat. 1 ccm $\frac{n}{10}$ - $KMnO_4$ zeigt demnach $\frac{22,4}{2 \cdot 10} = 1,12$ ccm H_2S -Gas (0° , 760 mm) an.

Ein Verbrauch von t ccm $\frac{n}{10}$ - $KMnO_4$ zeigt also an:

t = 1,12 ccm H_2S (gasförmig)
 oder t = 0,0017 g H_2S
 oder t = 0,0016 g S.

Versuchsergebnisse.

Vorversuche. Für den gasanalytischen Zweck der Methode war zunächst zu prüfen, ob nicht auch andere Gase wie H_2 , CO oder ungesättigte Kohlenwasserstoffe unter den Versuchsbedingungen auf die Lösung des dreiwertigen Eisens reduzierend einwirken.

Um diese Frage klarzustellen, wurden vier verschiedene Gasproben:

- 1.) ein Gemisch von H_2 und CO (je etwa 100 ccm),
- 2.) Propylen " 150 " ,
- 3.) Acetylen " 100 " ,
- 4.) Butadien " 120 " ,

genau nach der Arbeitsvorschrift mit Eisen(3)Lösung behandelt und die erhaltenen Lösungen zur Titration gebracht. Es konnte kein Verbrauch von Permanganat festgestellt werden. Nur beim Butadien zeigte sich, dass ein kleiner Verbrauch (2,5 ccm) auftrat, wenn die Eisenlösung nicht zuvor entgast worden war; wurde sie entgast, so blieb auch dieser Verbrauch aus - ein Befund, der mit der erhöhten Löslichkeit des Butadiens im Einklang steht und zugleich beweist, dass auch das Di-Olefin keine merkliche Reduktion des Eisens zu bewirken vermag.

Ausführungsbeispiele

mit eingemessenen Mengen (Tabelle S.6).

Die Proben sind in der Gasbürette abgemessen, Hg-frei in Gaswürste genommen und beliebig verdünnt worden, derart, dass um mehr als eine Zehnerpotenz verschiedene H_2S -Mengen sowohl wie -Konzentrationen zur Untersuchung kamen. Sie wurden nach der auf S. 4 gegebenen Arbeitsvorschrift behandelt, nur die ersten vier Versuche noch mit einem Zusatz von Mangan(2)sulfat zur Titrierlösung, jedoch ohne Bariumzusatz; alle weiteren mit Ba.

Die eingemessenen Beträge (e) sind bereits auf die Normalbedingungen umgerechnet (ebenso die Sollwerte e.q.). Die erhaltenen Lösungen sind teils aufgefüllt und in gemessenen Teilen (q) titriert worden, teils auch im Ganzen verarbeitet (q=1). t gibt den bei der Titration tatsächlich erhaltenen Wert an, sodaß t. 1, 12 die gefundenen ccm Normalgas verzeichnet.

Vers. Nr.	Eingemessen e ccm (red.)	Ungef. Verdünnungsgrad	Teilungsverhältnis q	KMnO ₄ -Verbrauch (Titrierwert) t ccm $\frac{n}{10}$	Gefundener Wert t. 1, 12 ccm H ₂ S (0°, 760 mm)	Sollwert e. q
<u>O h n e B a r i u m</u>						
1	57,4	1:10	1	51,5	57,7	57,4
2	34,2	1:7	1	31,5	35,2	34,2
3	81,8	1:7	50/250	14,85	16,62	16,36
4	81,8	1:7	50/250	15,2	17,0	16,36
<u>M i t B a - Z u s a t z</u>						
5	81,8	1:7	50/250	14,80	16,57	16,36
6	81,8	1:7	25/250	7,40	8,29	8,18
7	5,0	1:150	1	2,85	3,19	3,0
8	155,2	1:3	50/500	13,9	15,56	15,52
9	155,2	1:3	50/500	13,90	15,56	15,52
10	155,2	1:3	5/500	1,40	1,57	1,55
11	155,2	1:3	100/500	28,05	31,4	31,04
12 ⁺	155,2	1:3	25/500	7,05 ⁺	7,89 ⁺	7,76
13	186,4	1:1,5	50/500	16,75	18,75	18,64
14	186,4	1:1,5	25/500	8,37	9,36	9,32
15	186,4	1:1,5	50/500	16,70	18,70	18,64

⁺ in starker Verdünnung titriert (300 ccm Wasser). Auch dies hat das Ergebnis unbeeinflusst gelassen.

ormal-
erhal-
t gibt
as t.

Sollwert
e . q

760 mm)

57,4

34,2

16,36

16,36

16,36

8,18

3,0

15,52

15,52

1,55

31,04

7,76

18,64

9,32

18,64

as Er-

Die soeben beschriebene Anwendung der ferrimetrischen Meßweise hatte die Bestimmung des Reduktionsmittels H_2S zum Gegenstand. Auf demselben Prinzip fußt die vielgebrauchte Bestimmung des einwertigen Kupfers, die ihrerseits die quantitative Erfassung des Acetylen aus Gasen mittels der Ilosvay'schen Lösung auf einfache Weise ermöglicht hat. Die Hydroxylaminbestimmung nach Raschig ist ein weiteres Beispiel dieser Anwendungsart. Alle diese Bestimmungsweisen beziehen sich auf reduzierende Stoffe.

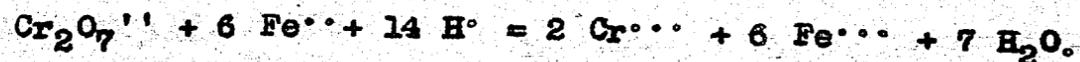
Aber auch oxydierende Stoffe können im Ferri-Ferro-System gemessen werden. Wir wenden dafür das gleiche ferrimetrische Prinzip an (nicht das analoge ferrimetrische) und wählen als Beispiel eines vielseitig verwendbaren Oxydationsmittels das selbst als Maßflüssigkeit (Standardlösung!) vorzüglich bewährte, eine Fülle analytisch verwendbarer Reaktionen bergende Kaliumbichromat.

Die Bichromatbestimmung.

Der Reaktionsreichtum der (Bi-)Chromsäure, der Chromate und Bichromate hat bisher vor allem deshalb maßanalytisch nicht voll ausgeschöpft werden können, weil die Chromsäuretitration einer einfachen und sicheren (p_H -unabhängigen!) Endpunktsanzeige ermangelt. Daher ist eine sicher angezeigte, wenn auch mittelbare Erfassung des sechswertigen Chroms analytisch besonders dann von Wert, wenn sie auch die Rücknahme von Überschußbeträgen gestattet; denn dadurch wird Kaliumbichromat als Oxydations- wie auch als Fällungsmittel voll einsetzbar, und sein Anwendungsbereich in der praktischen Maßanalyse wird wesentlich erweitert.

Als Beispiel einer solchen Anwendung wird zum Schluß eine neue Bestimmungsweise der schwefligen Säure beschrieben.-

Prinzip: Das Ferri-Ferro-System wird in diesem Falle dadurch geschaffen, daß man das zu bestimmende (oder zurückzunehmende) Oxydationsmittel (Cr_2O_7'') in schwefelsaurer Lösung auf eine überschießend abgemessene Menge Ferro-Lösung bekannten Titors¹⁰⁾ einwirken läßt:



Die Reaktion verläuft rasch und vollständig; die Lösung ist danach frei von sechswertigem Chrom.

¹⁰⁾ 0,1 n $FeSO_4$ mit 100 ccm konz. Schwefelsäure im Liter.

Der verbliebene Ferro-Überschuß wird sofort mit Permanganat zurückgemessen. Das elektropositive Chrom-(3)-Ion stört die Rücktitration nicht, seine schwachgrünliche Färbung wirkt vielmehr günstig auf die Endpunktserkennung in der BaSO₄-Suspension. Der Unterschied zwischen vorgelegter und zurücktitrierter Menge ergibt den Oxydations- und damit den Mengenwert des Bichromats.

War Bichromat in bekannter Menge zu anderweitigen Bestimmungszwecken (z.B. SO₂) angewandt, so zeigt sein Verbrauch, d.h. wiederum der Unterschied zwischen dem zuletzt gefundenen und der angewandten Menge, die Menge des gesuchten Stoffes an. (Anwendungsfall, s. SO₂-Beispiel).

Die Ausführung ist wieder überaus einfach.

Ausführungsbeispiel:

Eine genau eingemessene Menge Kaliumbichromatlösung wurde im Erlenmeyerkolben mit etwas Wasser verdünnt, mit H₂SO₄ 1:1 angesäuert und mit 50,00 ccm $\frac{n}{10}$ FeSO₄-Lösung versetzt. Nach Zusatz von Ba-acetat und Umschwenken wurde das nicht verbrauchte Fe⁺⁺ zurücktitriert mit

19,40 ccm $\frac{n}{10}$ KMnO₄ (Faktor = 1,000).

Der Faktor der FeSO₄-Lösung, auf dieselbe Weise bestimmt, betrug 0,885.

Vorgelegt waren also:	50,00 · 0,885 = 44,25	$\frac{n}{10}$ FeSO ₄ ;
Zurücktitriert:	19,40	" KMnO ₄ ;
<u>Gefunden:</u>	24,85 ccm	$\frac{n}{10}$ K ₂ Cr ₂ O ₇ .
	=====	
<u>Eingemessen waren:</u>	25,00	" " " "

Als Anwendungsbeispiel folgt die Beschreibung der "chromato-ferrometrischen" Bestimmung von SO₂. - Die vor kurzem von A. Grupp¹¹⁾ mitgeteilte Schnellbestimmung des Bleis folgt einem sehr ähnlichen Prinzip.

11) Z. analyt. Chem. 119, S. 333.

SO₂ - Bestimmung.

Ausführung:

In die Gasbürette waren 26,8 ccm (red.) reines SO₂-Gas eingemessen worden.

Die Probe wurde Hg-frei in ein größeres Gassammelgefäß kondensiert und mit etwas Luft verdünnt. Darauf wurden genau 50 ccm $\frac{n}{10}$ K₂Cr₂O₇-Lösung in das Gefäß eingesaugt und der Einführungsweg mit Schwefelsäure nachgespült. Der Gefäßinhalt wurde gut durchgeschüttelt, danach mit reichlich Wasser in den Titrierkolben (Erlenmeyer) gespült und 50,00 ccm FeSO₄-Lösung, deren Faktor zu 0,883 ermittelt war, hinzugegeben. Nach Zusatz von Ba°° wurde titriert. Verbrauch: 18,00 $\frac{n}{10}$ Permanganat.

Berechnung:

Es waren 50 · 0,883 = 44,15 ccm $\frac{n}{10}$ -FeSO₄ verwandt worden; hiervon wurden 18,00 " zurücktitriert.

26,15 ccm waren also vorher verbraucht worden. Das ist der Betrag, den die SO₂ von 50 ccm Bichromat übriggelassen hatte. Sie selbst hat also 50,00

26,15
= 23,85 ccm $\frac{n}{10}$ Bichromat verbraucht. In Gasform sind dies 23,85 · 1,12 = 26,72 ccm SO₂.

(Eingemessen: 26,8 " ").

Kurz ausgedrückt: man hat nur die Oxydationsbeträge zusammenzuzählen:

50,00
+ 18,00
68,00 und den Reduktionsbetrag (FeSO₄) abzuziehen:
- 44,15
23,85 · 1,12 = 26,72.

H. Weidmann

Dr. Rammann
Dr. Zobel ✓
Dr. Franke
Dr. Dietrich

h

Bericht Nr.: 855 / II
Datum: 23.2.1943
Betrieb: Organische Abteilung

ANALYTICAL
METHODS

30/4.02 ✓
Box # 4

Überschrift: Untersuchungen über Ketonöle.

Verfasser: Müller

Leg Target
3043 - 0/4.02

Exemplar 1

Zurück an Referate-Büro
Me 24

855

Leuna-Werke, den 23. Febr. 1943 Ho.

00002327

U n t e r s u c h u n g e n ü b e r K e t o n ö l e .

I n h a l t :

Vorbemerkung - Ausgangsmaterial

I Ketonöl Deuben

- 1) Vorreinigung
- 2) Fraktionierung
- 3) Reinhg. der Acetonfraktion
- 4) Ausbeute - Ermittlung

II Analytische Methoden

III Ketonöl Hydrierung

- 1) Zusammensetzung
- 2) Trennung der C₄-Keton-Fraktion

IV Hydrierung der C₄-Keton-Fraktion

- 1) Vorversuche
- 2) Hydrierungsergebnisse
- 3) Aufarbeitung d. Hydrierungen
- 4) Dehydrierung des sek. Butanols
- 5) Hydrierung für analyt. Zwecke

V Methoden z. Gewinnung reiner Ketone

- 1) Abscheidung über Bisulfitverbindung
- 2) Gewinnung über Oxime
- 3) " " Phenylhydrazone
- 4) " " Semicarbazone
- 5) Konstanten reiner Ketone

VI Rückstandsöl von Hydrierung Leuna

- 1) Zusammensetzung
- 2) Gewinnung von C₅-Keton

VII Zusammenfassung

Verteiler:

Direktion 3x

Dr. Hanisch 1x

Hydrierung 1x

Dr. Laves 1x

Dr. E. Müller 1x

Ref.-Büro 1x

Vorbemerkung:

Die nachstehenden Arbeiten wurden während meiner Kriegerversetzung nach Leuna in Isobutyl-Labor der Organischen Abteilung ausgeführt mit durch die Kriegsverhältnisse bedingten zahlenmässig äusserst geringen Hilfskräften, die zudem des öfteren durch neue, stets wieder anzulernende ersetzt wurden. Die Arbeiten hatten hauptsächlich analytischen u. methodischen Zweck: Feststellung der Hauptbestandteile der Ketonöle nach Art u. Menge und Auffindung von Methoden, diese von einander zu trennen.

Ausgangsmaterial war einmal Ketonöl aus der Schwelerei Deuben, wo es durch Extraktion des Rohbenzins mit Wasser u. direkt. Dampf u. Anreicherung des Extraktes erhalten wird; zum anderen C₄-Ketonöl aus der Hydrierung in Leuna, erhalten durch Wasserextraktion einer Leichtbenzinfraction bis 105°; aus dem Extrakt ist das Aceton grösstenteils abdestilliert, sodass das C₄-Ketonöl den Sumpf der Acetongewinnung darstellt. Ketonöl aus Deuben ist ein schwarzes, leicht flüssiges, sehr übel riechendes Öl, C₄-Ketonöl ist von gleicher Beschaffenheit, jedoch wesentlich besserem Geruch. Analysen der beiden Produkte

Probe von	K e t o n z a h l	A c e t y l z a h l	S	N	d ^{20°}
Deuben	38.6 = 63 % C ₃ +C ₄	1.5 = 0.52% CH ₄ O	2.1%	3.6%	0.879
Hydrierung					
Fass v. 1941	23.5 = 42 % C ₄	5.5 = 2.5 % C ₂ H ₆ O	0.2	4.0	-
Fass v. 1942	24.2 = 43.5% C ₄	11.5 = 13.2 % C ₂ H ₆ O	0.18	2.15	0.846

I Ketonöl von Deuben
 =====

Zwecks Aufarbeitung war eine Vorreinigung nötig, da bei direkter Destillation sich gleich zu Beginn im Kühler fester Bestandteile (NH₄)₂S u. (NH₄)₂CO₃) absetzten u. zudem äusserst übel riechende, nicht völlig kondensierbare Gase entwichen.

- a) Destillation nach Ansäuern mit H₂SO₄ auf p_H ~ 2 : dabei störungsfreies Destillieren möglich, ausserdem werden N-Basen zurückgehalten.
- b) Extraktion des Ketonöls mit gleicher Menge Wasser u. 2 malige Wiederholung des Vorgangs ergibt einen wässrigen Anteil mit der Hauptmenge des C₃ u. C₄-Ketons sowie einen Ölanteil mit hauptsächlich C₅ u. höheren Ketonen.
- c) Ausblasen des Rohöls mit Luft und Kondensation des Ketongemisches in Tiefkühlern, Absorption der flüchtig. S-Verbdgg. in Cd-acetat u. Ag NO₃-Lösung ergab sehr gute Abtrennung vom Ölanteil, in dem der weitaus grösste Teil des S zurückblieb, während nur verschwindend wenig S absorbiert wurde.

1) Vergleichende Ergebnisse der Vorreinigung:

00002329

Vorreinigung durch	Gesamt-Destillat			H ₂ O	Sumpf		
	Menge	darin % S % N des Rohöls			Menge	darin % S % N des Rohöls	
einfache Destillation	78,5 %	26	76	9,6%	9,5%	-	-
Destillation aus saur. Lösg.	79,5 %	23	83	9,9%	10,6%	77	17
H ₂ O-Extraktion	91,4 % ¹⁾	24	96	-	8,5% ²⁾	76	4
Ausblasen	66,0 %	4 ²⁾	-	8,5%	23,0%	86	-

1) einschl. alles azeotrop destill. H₂O - 2) H₂O extrahiert, Ölanteil. 3) mit Cd-acetat u. Ag NO₃ nur 0,3% S absorbiert.

Aus der Übersicht ergibt sich, dass etwa 80% destillierbares Ketongemisch vorliegen vom Sdp. 55-100°, das den grössten Teil alles N als neutrale N-Verbdg. (Nitrile) enthält; der Rückstand von etwa 10% enthält die grösste Menge des S; von den flüchtigen S-Verbindungen ist nur ein ganz geringer Teil als H₂S vorhanden.

Aus experimentellen Gründen würde nur Destillation aus saur. Lösgl u. Wasser-Extraktion weiterhin angewandt.

2) Fraktionierung des Ketongemisches.

Zur Fraktionierung standen verschiedene Labor Dest. Kolonnen zur Verfügung, deren Wirksamkeit zuvor durch Destillation eines C₄-Keton-Wassergemisches zahlenmässig festgelegt wurde. Gutwirkende Kolonnen sind die nach Jantzen, Podbiel^{eln} u. Spiralkolonnen mit Vakuummantel.

Mittels dieser Kolonnen und anreichernder Destillation, d.h. Einsatz einzelner Fraktionen nacheinander wurde eine Eingrenzung gewisser Ketonfraktionen erzielt, wie die Übersicht zeigt:

Siedegrenze	vom eingesetzt. Rohöl	N %	S %	
55 - 60 °	21,1 %	0	0,05	= Aceton-Fraktion
60 - 70 °	5,9 %	1,4	0,1	Zwischen-Fraktion
70 - 74 °	10,7 %	6,2	0,13	C ₄ -Keton-Fraktion
74 - 80 °	9,4 %	16,8	0,15	
80 - 90 °	2,2 %	-	-	
90 - 100 °	1,3 %	-	-	C ₅ -Keton-Fraktion
	<u>50,6 %</u>			

Die Differenz von etwa 30% ist entferntes Wasser sowie Verluste beim anreichernden Destillieren.

Die Übersicht zeigt, dass die Acetonfraktion nur geringe Mengen S-Verbindungen, die C₄-Keton-Fraktion hauptsächlich u. in erheblicher Menge N-Verbindungen (Nitril) enthält.

3) Reinigung der Aceton-Fraktion

Zwecks Entfernung der S-Verbindungen wurde versucht, sie zu oxydieren durch Überleiten im Luftstrom bei 100 - 110° über Glasperlen und anschliessend bei gleicher Temp. über A-Kohle. Dadurch wurde schon wesentlich reineres Produkt erhalten. Wegen der ungenügenden K MnO₄-Probe wurde das Produkt nochmals über K MnO₄ + H₂SO₄ destilliert, wodurch zwar ein praktisch S-freies Aceton jedoch in schlechter Ausbeute resultierte.

Oxydation der S-Verbindungen durch Chlor (Einleiten von Chlorgas oder Behandeln mit Chloramin) ergab stets chloriertes Aceton, schied also aus.

Versuche, die S-Verbindungen durch Überleiten des Acetons über Schwermetalloxyde zu absorbieren, schienen zunächst erfolgversprechend. Es zeigte sich jedoch, dass der S-Gehalt nicht unter einen Gehalt von 0,1 - 0,03% zu drücken war bei Verwendung von Fe₂O₃ bzw. Zn(OH)₂-Kontakt. Auch Vorschaltung eines Eisenkontaktes (fein verteiltes Metall aus Fe(CO)₅), der nach einem Oppauer Werksbericht organ. gebund. S als H₂S abspaltet, hatte keine bessere Wirkung.

Im Hinblick auf das in der Hydrierung entwickelte Reinigungsverfahren mit Chlorierung der Acetonfraktion in wässriger Lösung u. Filtration über A-Kohle wurden die Versuche eingestellt.

4) Ausbeute-Ermittlung.

Um eine Unterlage über die vorhandenen Ketonmengen zu erhalten, wurden zwei Ansätze mit Deubener Ketonöl aufgearbeitet. Bei dem 1. Ansatz wurde als Vorreinigung Destillation über H₂SO₄ angewandt, ausserdem noch eine S-Entfernung durch Luftoxydation u. A-Kohle-Absorption. Der 2. Ansatz sollte als Betriebsversuch nach Vorreinigung mit H₂O-Extraktion grössere Mengen der Fraktionen ergeben, infolge grober Unachtsamkeit im Betrieb ging der grösste Teil der niedrigst siedenden Fraktionen verloren, sodass nur die von etwa 65° ab anfallenden Fraktionen einigermaßen beweiskräftig sind.

00002331

Im 1. Ansatz wurden gefunden:

Siedegrenze	vom eingesetzt. Rohöl	S %	N %	
55 - 60°	26,8 % mit	0,1	0	Acetonfraktion
60 - 70°	9,5 %	0,7	2,2	Zwischenfraktion
70 - 76°	23,6 %	0,3	6,5	C ₄ -Ketonfraktion stark H ₂ O-haltig
76 - 85°	4,6 %	-	9,1	C ₄ -Ketonfraktion stark nitril- u. alkoholhaltig.
85 - 98°	16,2 %	1,35	2,6	C ₅ -Ketonfraktion nitrilhaltig
	80,7 %			

Der 2. Ansatz (Betriebsversuch) ergab in der Vorreinigung als Ölschicht 9,9% (nach Abtrennen des Wassers) im H₂O-Extrakt 33,6% Sdp. > 60° (nach Abtrennen u. Aussalzen der wässrigen Schichten); durch Labor-Destillation der mit H₂SO₄ versetzten beiden Teile erhalten:

a) aus der Ölschicht

Siedegrenze	vom eingesetzt. Rohöl	mit Ketonzahl	
55 - 70°	0,5 %	44,2 =	64 % C ₃ -Keton
70 - 80°	0,7 %	40,5 =	73 % C ₄ -Keton
80 - 100°	0,5 %	32,7 =	59 % C ₄ bzw. 70% C ₅ -Keton
100 - 140°	1,45 %	25,4 =	55 % C ₅ " 63% C ₆ -Keton
140 - 180°	0,4 %	12 =	34 % C ₇ -Keton
	3,55 %		

b) aus dem H₂O-Extrakt

Siedegrenze	vom eingesetzt. Rohöl	Ketonzahl	K e t o n	Nitril	H ₂ O
55 - 60°	4,4 %	62,6	91 % C ₃	-	9,8 %
60 - 70°	8,0 %	50,5	73 % C ₃	4,7% C ₂	12,5 %
70 - 76°	14,0 %	38,4	69 % C ₄	18,1% C ₂	17,0 %
76 - 99°	3,5 %	21,0	38 % C ₄	34,4% C ₂	13,8 %
89 - 102°	1,0 %	20,6	37 % C ₄	33,0% C ₃	4,0 %
102 - 125°	0,5 %	0	-	18,7% C ₃	-
	31,5 %				

Bei Zusammenziehung der Resultate beider Versuche ergibt sich folgendes Bild: im Ketonöl von Deuben sind enthalten

- 28 % Aceton, davon 85% mit 1 mal Destillation zu erhalten
- 29 % C₄-Keton, " ca 60% als azeotrop bei 70-76° siedendes Gemisch n. Nitril u. H₂O
- 1 % C₅-Ketone) im H₂O unlösl. Ölrückstand
- 1 % C₆-u. höh. Ketone)
- 7-11 % C₂-u. C₃-Nitril, mit Ketonen zusammen siedend.

II Analysen - Methoden.

Bei Fortsetzung der Versuche erwies sich eine Überprüfung bzw. Festlegung der Analysenmethoden für die verschiedenen Bestandteile als nötig. An einzelnen Bestimmungen werden ausgeführt:

Ketonzahl durch Umsetzung der Probe mit einer 7%ig. wässrig. methanol. Hydroxylaminchlorhydratlösung u. Titration der abgespaltenen HCl mit $\frac{n}{2}$ NaOH gegen eine Vergleichslösung von p_h4, Indikator Bromphenol-blau. Die Umsetzung ist nach 1 Std. beendet, u. gibt i.M. 98% der Theorie.

Wasser durch Titration mit Jodpyridin-SO₂-Lösung. Da die CO-Gruppe mit Pyridin-SO₂ reagiert (vgl. C.B. 1941 II 763), wird sie vorher mit HCN in Cyanhydrin übergeführt, indem die Ketonhaltige Probe in methanol. gesätt. KCN-Lösung gegeben u. nach 1/2 Std. erst titriert wird.

Bestimmung des Stickstoffs durch die Halbmikromethode nach Dumas.

Bestimmung des Schwefels durch Verbrennung im Luftstrom nach der Methode von Grote-Krekeler und gewichtsanalytische Bestimmung der H₂SO₄.

Bestimmung der Alkohole durch Acetylierung mit eingestellter Eisessig-Pyridinlösung. Zwecks reproduzierbarer Werte ist die genaue Einhaltung gewisser Versuchsbedingungen erforderlich. Geringe Gehalte an H₂O, Nitril, Keton stören nicht, in grösseren Mengen vorhanden, setzen sie den Umsetzungsgrad wesentlich herab.

Bestimmung von Methanol durch Acetylierung ist abhängig von der Einwage u. infolgedessen unsicher. Die kolorimetrische Bestimmung des Methanols nach Oxydation zu Formaldehyd mit Schiff'scher Base ist ebenfalls stark von der Einwage abhängig; die Reaktion kann nur zur angenäherten, dafür aber spezifischen Bestimmung von Methanol dienen.

III Ketonöl von Hydrierung Leuna

Das i.J. 1941 bezogene Fass stellt den > 60° siedenden Sumpf des aus Leichtbenzin erhaltenen Wasserextraktes dar (Analyse nach Ketonzahl 42 % C₄-Keton, 0.2 % S, 4.0% N).

1) Zusammensetzung

Zwecks Aufarbeitung wurde es durch Wasserextraktion vorgereinigt, danach Ölanteil (=10%) u. Wasserextrakt (=80%) fraktioniert u. Ketongehalt der Fraktionen bestimmt. Danach gefunden (Zahlen auf eingesetztes Rohöl berechnet):

	im Ölanteil	im Wasserextrakt	zusammen
Aceton	1,3 % (bis 70°)	11,5 % (bis 70°)	13 %
C ₄ -Keton	0,6 % (70 - 90°)	18,2 % (70 - 82°)	19 %
C ₅ -Ketone	1,2 % (90 - 115°)	2,5 % (82 - 120°)	4 %
C ₆ -u.höh.Ketone	(115°)	-	<u>0,4 %</u>
		Gesamt-Ketone	36,4 %

Bei der Aufarbeitung eines grösseren Ansatzes mit Vorreinigung durch H₂O-Extraktion u. mehrfache anreichernde Destillation des wässrigen Anteils wurden eine Reihe von Fraktionen erhalten, die insbesondere auf ihren Gehalt an Keton, Nitril u. Alkohol untersucht wurden.

Vom Ölanteil (9,5 % vom Rohöl) enthielten die Fraktionen

- bis 85° nur C₃ + C₄-Ketone
- 85 - 110° C₅-Ketone (Ketongehalt 60%)
- 110 - 130° C₅ + C₆-Ketone (Ketongehalt ca 30%) neben viel, sehr übel riechenden organ.S-Verbindungen.

Vom wässrigen Extrakt (infolge grosser Verluste bei Destillation im Betrieb keine quant.Angabe möglich) enthielten die Fraktionen

54 - 60°	neben Aceton bis 20 % Methanol)		kolorimetrisch
60 - 70°	" " 7 % ")		nachgewiesen
70 - 74°	77,8% C ₄ -Keton,	15,0% H ₂ O,	5,2% Acetonitril, 7,3 % Methanol
74°	80,5% "	13,2% "	8,7% " 3,5 % Aethanol
74 - 76°	52,4% "	11,6% "	8,3% " 20,1 % "
76 - 79°	30,4% "	12,9% "	7,0% " 32,2 % "
79 - 80°	13,4% "	13,5% "	14,8% " 44,0% "
80 - 81°	21,3% "	16,6% "	4,4% " 43,8 % "

In den über 80° siedend. Fraktionen ist neben Keton hauptsächlich iso-Propanol, in der Fraktion 97-98° entspr. sek. Butanol enthalten (beide als Nitrobenzoesäure-ester nachgewiesen). Über 100° siedende Bestandteile sind praktisch nicht vorhanden.

Die i.J. 1942 bezogenen Fässer 1392 u. 3121 stellen dagegen den ganzen wässrigen Extrakt des Leichtbenzins dar; die Analyse ergab 43,5 % C₄-Keton, 0,18 % S, 2,15 % N, 33,0 % H₂O.

Die Untersuchung erfolgte nur durch 2-mal-Destillation u. Bestimmung der Hauptbestandteile in den Fraktionen.

Danach wurden gefunden

- 12 - 13 % Aceton (in Frakt. bis 70°)
- 31 - 32 % C₄-Keton (in Frakt. 70 - 87°)
- 4 % Nitril (in allen Frakt. vorhand.)
- 14 % C₂-C₄-Alkohole (in allen Frakt. vorhand.), hauptsächlich Aethanol
- 17 % Wasser
- Rest Kohlenwasserstoffe, Ester u.a.

2) Trennung eines C₄-Keton-Acetonitril-Wasser-Gemisches.

Aus beiden Rohprodukten wurden etwa von 70 - 80° siedende Fraktionen gewonnen, die hauptsächlich diese 3 Bestandteile enthielten, daneben noch Alkohol u. Kohlenwasserstoffe. Verschiedene Möglichkeiten wurden untersucht.

- a) Entwässerung mit stark hygroskopischen Salzen wie K₂CO₃, CaSO₄ benötigt sehr grosse Mengen dieser Salze u. ist verlustreich.
- b) Überführung des C₄-Ketons in das Acetal z.B. mit Trimethyloläthan verlief völlig negativ;
- c) Verseifung des Nitrils verlief mit 100%ig. Phosphorsäure bei Gegenwart von C₄-Keton nur zu 30-35%, mit Alkali nur bei Gegenwart von Fe₂O₃ auch nur zu etwa 30%.
- d) Scharfe Fraktionierung mittels Glockenbodenkolonne (30 Böden) ergab eine von 72-74° siedende C₄-Keton-Fraktion mit etwa 80% C₄-Keton, d.h. das azeotrop siedende Gemisch mit Acetonitril u. H₂O (Sdp. des Gemisches C₄-Keton + H₂O 72.4° mit 88% Keton).
- e) Danach schiebt nur eine Trennung des 3-Stoff-Gemisches möglich durch Entfernung von Nitril u. H₂O durch Destillation mit geeigneten Mitnehmerflüssigkeiten, also azeotrope Destillation.

In Versuchen mit Mischungen der Komponenten Keton, H₂O, wurde gefunden, dass durch Destillation mit Petroläther der Siedegrenzen 40-70° Wasser bis 60° vollständig entfernt wird. Aus einer Mischung C₄-Keton, Acetonitril u. H₂O destillieren mit Petroläther

- bis 60° etwa 85% des vorhand. H₂O
- 75 - 90 % des vorhand. Nitrils
- 20 - 30 % " " Ketons;

Nach einer Zwischenfraktion von 60 - 77° in einer Menge von 20% des eingesetzt. Gemisches werden von 77 - 78° 55 - 60% Keton erhalten mit 94% C₄-Keton, 1% H₂O, 2% Acetonitril.

Bei Übertragung dieser Methode auf eine aus Rohöl herausgeschnittene C₄-Ketonfraktion 73 - 74°, Verwendung von Benzin Sdgr. 60 - 80° (Verhältnis Benzin: H₂O = 6:1) und Destillation an Glockenbodenkolonne mit Entwässerungsaufsatz waren die Ergebnisse noch günstiger; es wurden erhalten

bis 60° Wasserschicht mit 99% d. vorhand. H₂O
60% " " Nitrils
60 - 70° Zwischenfraktion I mit 30% d. vorhand. Nitrils
20% " " C₄-Ketons
70 - 77° Zwischenfraktion II: Gemisch Benzin + C₄-Keton
77 - 79° Ketonfraktion mit 70% des eingesetzt. C₄-Ketons, enthaltend
< 1% H₂O u. 1-2 % Nitril.

Fraktionierungen der Wasserschicht ergaben auf ca 40% angereichertes Nitril, der Ketonfraktion ein C₄-Keton Sdp. 78.2 - 79.2°.

Nach einer Absprache mit Herren der Hydrierung, die das gleiche Problem der Gewinnung von C₄-Keton in ähnlicher Weise gelöst u. bereits in halbtechnisch. Versuche durchgeführt haben, wurden die weitere Bearbeitung von mir eingestellt.

IV Hydrierung einer acetonitrilhaltigen C₄-Keton Fraktion.

Nach der von der Hydrierung eingereicht. Pat.-Anm. OZ 13 739 wird wasser- u. nitril-freies C₄-Keton gewonnen durch azeotrope Destillation des vorliegenden Keton-Nitril-Wasser-Gemisches mit Tetrachlorkohlenstoff.

Demgegenüber sollte versucht werden, durch Hydrierung einer solchen acetonitrilhaltigen C₄-Keton Fraktion eine bessere Trennung des Gemisches zu erreichen unter Gewinnung von Aethylamin u. Butanol durchzuführen und nach dessen anschliessender Dehydrierung zum nun reinen C₄-Keton zu gelangen.

- 1) In Vorversuchen wurden in einer Menge von 10 Vol% die Kontakte 3390 (Ni auf Al₂O₃ 3:1), 4381 (Cu + MgO 1:1) u. 1930 (Cu + ZnO + Cr₂O₃ 2:2:1) bei 165°, 215° u. 185° unter Konstanthaltung des Wasserstoffdruckes auf ca 200 at verwandt. Von ihnen gab nur Kt. 3390 vollständige Hydrierung, Kt. 4381 Überhydrierung zu Benzin u. Kt. 1930 sehr unvollständige Hydrierung. In einer 2. Versuchsserie wurden reines C₄-Keton Acetonitril u. ein Gemisch beider bei Gegenwart von ca 15% H₂O hydriert mit Kt. 3390. Es zeigte sich dabei, dass C₄-Keton vollständig zu sek. Butanol, Acetonitril zu einem Gemisch von Mono, Di- u. Triäthylamin unter Abspaltung von NH₃ hydriert wurden; in dem Gemisch Keton-Nitril wurden 89% des letzteren zu Aminen umgesetzt, 10% Nitril blieben als solches vorhanden.

Als Ausgangsmaterial für weitere Hydrierungen diente die früher erhaltene C₄-Keton-Fraktion-Sdp. 73-74. Zwecks Feststellung der erfolgten Umsetzung wurden in dem

Hydrierungsprodukt analytisch bestimmt: Dichte, Refraktion, H_2O , Ketongehalt, Amin durch Titration u. Berechnung auf Dimethylamin, aus der Differenz gegen die eingesetzte Gesamt-N Menge unverändertes Nitril und aus der Differenz der Summe dieser Bestandteile gegen 100 der Gehalt an Butanol. Maßgebend für die Vollständigkeit der Hydrierung sind N-Bilanz und Ketongehalt; Ferner die Refraktion von mindestens n_D^{20} 1,3970.

2) Versuchsergebnisse

Aus den ausgeführten Hydrierungsversuchen, deren Einzelwerte nicht angeführt seien, ergibt sich folgendes:

Als Kontakt erwies sich als am besten No. 3990, im Labor hergestellt (ein im Betrieb hergestellter Kontakt gleicher Zusammensetzung verhielt sich ganz schlecht), der gepulvert in einer Menge von 7-10% der Ketonfraktion zugesetzt wurde. Die Hydrierung war in 5-7 Std. bei 7 MV = 165 - 170° beendet, unter Verwendung eines Druckes von 200 - 250 at H_2 .

Mit dem Kontakt 1930 musste auf Temp. von 300-400° gegangen werden, wobei Nitril nur etwa zur Hälfte hydriert wurde u. auch sonst noch Nebenreaktionen eintraten.

Ebenso wurde mit Kt. 3390 in einigen Fällen ohne auffindbaren Grund nur etwa die Hälfte des Nitrils hydriert, Keton dagegen immer vollständig. Mit 1 bzw. 3% KOH alkalisierten Kontakt 3390 ergab schon bei 1% KOH Zusatz Nitril-Hydrierung zu 90%, bewirkte aber auch noch Nebenreaktionen, gekennzeichnet durch erhöhte Refraktion.

3) Aufarbeitung der Hydrierungen.

Der am einfachsten erscheinende Weg, das Gemisch von sek. Butanol, Aethylaminen u. Wasser durch azeotrope Destillation zu trennen, führte nur teilweise zum Ziele. Die Fraktionierung an gut wirkender 2 m Kolonne ergab für einen Versuch

von 65 - 86°	47 % Destillat mit	10 - 22 % H_2O u.	5 - 12 % $C_2H_5-NH_2$
86 - 98°	18,4	6,5 "	1,3 "
98 - 100°	28,4	0,2 "	0,75 "
100 - 134°	2,5	- "	5 - 25 "

als praktisch reiner sek. Butanol wurden von 98-100° nur 31% des eingesetzten C_4 -Ketons erhalten, der übrige grössere Teil destillierte mit H_2O u. Amin zusammen. Aus dem hohen Amingehalt der über 100° siedenden Anteiles ist Propylamin nachgewiesen, bzw. Propionnitril (Sdp. 98°) in der C_4 -Keton-Fraktion 73-74°.

Zur vollständigen Abtrennung des Amines wurde die Hydrierung durch Einleiten von HCl-Gas neutralisiert. CO_2 -Gas war nicht verwendbar, da trotz langsamen Einleitens starke Aminverluste eintraten. Es wurde dann das Alkohol-Wasser Gemisch über eine Kolonne abdestilliert und unter Zusatz von Benzin entwässert. Als Rückstand blieb

salzsaures Amin, das mit Alkali zerlegt wurde, um reines wässriges Amin zu erhalten. Die Analyse mehrerer, solcherart gewonnener Aminlösungen ergab stets Vorliegen von Mono-, Di- u. Triäthylamin in wechselnden Verhältnissen. Das bei der Bildung des Di- u. Triamines abgespaltene NH_3 geht wahrscheinlich bei der Entspannung des Autoklaven verloren.

Die Analyse mehrerer wasserhaltiger Amingemische ergab folgende Zusammensetzungen an N-Verbindungen:

Versuche	NH_3	$\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$	$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$	V e r h ä l t n i s		
					$\text{C}_2\text{H}_5\text{-NH}_2$	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$	$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$
5	0 %	24,0	36,9	10,7	1	: 1,54	: 0,45
9b	0,9%	41,4	19,9	18,9	1	: 0,48	: 0,46
13	0 %	4,0	16,8	4,6	1	: 4,2	: 1,15
14	0 %	1,4	19,9	5,5			

In einem 2. Ansatz wurden ohne vorherige Neutralisation des Amines u. ohne azeotrope Entwässerung durch Destillation erhalten von $72 - 86^\circ$ 30% Destillat mit 11-31% H_2O u. 3-7% $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$, $86 - 95^\circ$ 5% Destillat mit 22% H_2O u. 2% $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$, $95 - 99^\circ$ 54% Destillat mit 0,5% H_2O u. 1% $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$. Auf die eingesetzte Menge C_4 -Keton berechnet, sind in den 3 Fraktionen 87% des gebildeten Butanols erhalten, in der Fraktion $98 - 99^\circ$ 55% als praktisch reiner Alkohol.

Eine beschleunigte Trennung des Amin-Alkohol Gemisches nach Neutralisation durch Dampfdestillation führte bei der Aufarbeitung zu unerklärlichen erheblichen Verlusten an Butanol, sodass eine Kolonnen-Destillation erforderlich bleibt. Eine einigermaßen befriedigende Gewinnung von sek. Butanol konnte durch azeotrope Entwässerung bisher nicht erreicht werden; die Ausbeuten an reinem Butanol lagen bei etwa 40%. Die Hydrierung von Keton-Nitril Gemischen bedarf noch einer genaueren Bearbeitung hinsichtlich Sicherheit der Reaktion und Beschränkung der Hydrierung von Nitrilen nur zu primären Aminen.

4) Dehydrierung von sek. Butanol zu C_4 -Keton.

Zur Dehydrierung wurde eine Butanolfraktion von $98-99^\circ$ in N_2 -Strom über auf ca 400° geheizten Kontakt 2493 (Zn S auf Bimsstein) geleitet, Dauer für 0,5 l etwa 2 Std. Dabei erhalten:

nach 1 maliger Dehydrierung 90,7% C_4 -Keton
 " 2 " " " 94,4% "
 " 2. Hydrierung nur des Rückstands : keine Erhöhung des Ketongehalts.

Eine 1 malige Fraktionierung des behydrirten Produktes lieferte:

von $70 - 75^\circ$ 9 - 14 % des Gemisches, mit ca 7 % H_2O
 $75 - 80^\circ$ 77 - 80 % " 0,4 %

nochmalige Fraktionierung der Frakt. 75 - 80°
von 78 - 79° 68% rein. C₄-Keton (n_D^{20°} 1.3790, d₄^{20°} 0,806).

Aus dem Vorlauf wurde nach Entwässerung noch weiteres reines C₄-Keton gewonnen.
Auf gesamtes erhaltenes Keton berechnet, verlief die Dehydrierung zu 88% d. Theorie

5) Hydrierung für analytische Zwecke.

Ausser dieser präparativen Gewinnung von Aminen und Butanol bzw. C₄-Keton diente die Hydrierung auch dazu, manche aus Ketonölen erhaltenen Fraktionen zu untersuchen, da nach vollständiger Hydrierung nur noch Gemische von Alkoholen mit Wasser u. Aminen vorliegen neben etwa vorhandenen anderen Körperklassen.

Auf diese Weise wurde z.B. festgestellt, dass in Ketonfraktionen von 79 - 90° und 90 - 100° nur C₄-Keton u. nur Acetonitril vorliegen, obgleich nach den Siedegrenzen ihre nächsthöheren Homologe zu erwarten wären.

V Methoden zur Gewinnung von reinen Ketonen.
=====

1) Abscheidung der Ketone als Bisulfitverbindung.

Bekanntlich lagern Ketone Bisulfit an, unter Bildung beständiger Verbindungen, wobei jedoch nur asymmetrische Methylketone diese Reaktion geben.

Durch Schütteln einer C₄-Ketonlösung in Alkohol oder Benzol mit einer 40%igen NaHSO₃-Lösung in geringem Überschuss schied sich, zumal beim Abkühlen, die Bisulfitverbdg. gut kristallisiert ab; ihre Isolierung durch Absaugen oder Zentrifugieren war jedoch recht verlustreich, da die Bisulfitverbdg. etwa zum gleichen Teil in der wässrigen Salzlösung gelöst blieb. Die feste Bisulfitverbdg. wird in Wasser gelöst u. durch Zugabe von Alkali wieder abgeschieden.

Zwecks Anwendung auf Ketonfraktionen wurde entspr. dem Ketongehalt mit der berechneten Menge 40%ig. Bisulfitlsg. unter Abkühlung längere Zeit geschüttelt und die entstandene Paste aufverschlossener Nutsche und Verwendung einer Kühlfalle abgesaugt u. die noch feuchte Paste nach Suida (Monatshfte f. Chem. 48. 167) in wenig Wasser gelöst. Dadurch wurde eine Trennung erreicht in den Pastenteil (von dem sich meist noch eine geringe Ölschicht abschied), der die gelöste Bisulfitverbdg. enthielt und mit Alkali ein nun stark angereichertes Keton ergab und in die Mutterlauge, aus 2 Teilen bestehend, von denen die obere Ölschicht Kohlenwasserstoffe und nicht mit NaHSO₃ reagierendes Keton, die untere Salzlösung noch gelöste Ketonbisulfitverbdg. u. wasserlösl. Bestandteile enthält. Nach dieser Methode wurden die aus Ketonöl als Ölschicht abgetrennten Fraktionen von 70 - 110° aufgearbeitet. Die Ausbeuten waren jedoch unbefriedigend; z.B. wurden aus der Frakt. 80 - 90° von der eingesetzten Ketonmenge nur 62% wieder erhalten, davon 48% in Pastenteil, daraus 85% rein. C₄-Keton erhalten;

34 % i.d. Mutterlange, daraus 71 % C₄-Keton erhalten;
18 % nicht isolierbar.

Aus der Frakt. 90 - 100° wurden in gleicher Weise nur 37% des Einsatzes als etwa 80%iges C₅-Keton erhalten, aus der Frakt. 100 - 110° 36% des Einsatzes als fast reines C₅-Keton.

Die Umsetzung mit Bisulfit ergibt also nur schlechte Ausbeuten, führt aber wenigstens zu starker Anreicherung der Ketone.

Erwähnt sei noch, dass die Ketonbisulfitverb. auch schon aus saurer bis neutraler Lösung mit Dampf ganz oder teilweise flüchtig ist. Da auch Acetonitril sehr leicht flüchtig, ist eine Trennung Keton-Nitril auf diese Weise nicht möglich.

2) Gewinnung der Ketone über die Oxime.

Entsprechend der maanalytischen Bestimmung der Ketone mit Hydroxylaminchlorhydrat wurde versucht, das entstandene Ketoxim zu isolieren, um daraus nach Verseifung reines Keton zu erhalten.

Im Modellversuch wurde C₄-Keton mit einer ca 50%ig. wässrigen NH₂OH.HCl in 50-75% Überschuss einige Stunden unter Rückfluss erhitzt, danach mit Na₂CO₃ neutralisiert, das abgeschiedene Ketoxim abgetrennt, die Salzlösung mehrfach ausgeäthert und nach Vereinigung mit dem Ketoxim die gesamte Flüssigkeit gut fraktioniert. Dabei destillierte (nach dem Aether) bei 148 - 150° alles C₄-Ketoxim über mit n_D^{20°} 1,4419 (nach Lit., Sdp 152/153°, n_D^{20°} 1,4429); Ausbeute 71% vom eingesetzten Keton. Die Verseifung erfolgte durch mindest. 12std. Kochen mit ca 30%ig. H₂SO₄, Abdestillieren u. Entwässern des Keton; Ausbeute an rein. C₄-Keton 62 % des eingesetzten Ketoxims.

Bei Anwendung dieser Umsetzung auf Ketonfraktionen aus Rohöl der Hydrierung wurde nach Ausäthern das erhaltene Gemisch von Ketoxim u. Nichtketon-Bestandteilen gut fraktioniert, wobei 150° nur die gesuchten Ketoxime erhalten wurden. Die Ausbeute daran fiel mit steigender Siedegrenze der Ketonfraktionen stark, infolge zunehmender Verharzung, sie betrug z.B.:

bei Ketonfraktionen bis 100°	80 - 85 %
" " " 115-125°	nur noch ca 30%.

Auf Fraktionen mit niedrigem Ketongehalt ist diese Methode schlecht anwendbar. Ausserdem erlaubt sie wegen der nahe bei einander liegenden Siedepunkte der Ketoxime keine genügende Trennung der Homologen.

3) Gewinnung der Ketone über die Phenylhydrazone.

Nach einer Angabe in Holde (7. Aufl. S. 499) werden Ketone in geringer Konzentration aus Kohlenwasserstoffdestillaten leicht als Phenylhydrazone gewonnen; nach deren Verseifung ist noch eine Reinigung über die Semicarbazonverbindung nötig.