

Bestimmung von S und Cl in organischen zinnhaltigen Ölen durch Aufschluß in der Burgess-Parr-Bombe.

Bei der Untersuchung von Ölen auf ihren Gehalt an Schwefel und Chlor wurden gelegentlich Werte gefunden, die wesentlich zu hoch waren. - Der Grund für diese Fehlanalysen war darin zu suchen, daß diese Öle organische Zinnverbindungen enthielten, die bei dem Aufschluß mit Na_2O_2 in der Parrbombe in Zinnsalze übergeführt werden. Beim Fällen des Sulfats mit BaCl_2 , bzw. des Chlorids mit AgNO_3 fällt neben BaSO_4 bzw. AgCl auch ein Teil des Zinns als Metazinnsäure aus und ergibt so zu hohe Auswaagen.

Bei der Cl-Bestimmung läßt sich der durch das Zinn bedingte Fehler sehr einfach ausschalten, indem die Aufarbeitung nicht gravimetrisch, sondern durch Titration nach Volhard erfolgt.

Probe Nr.	% Cl grav.	% Cl titriert
127/233	4,80	1,60
127/234	5,82	2,10
127/235	6,46	2,10

Etwas schwieriger ist die Bestimmung von S bei Gegenwart von Sn. Wir haben zunächst versucht, die eingeeengte Lösung des Aufschlusses nach Ansäuern mit HCl stehen zu lassen und die sich langsam abscheidende Zinnsäure vor dem Fällen mit Ba^{++} abzufiltrieren. Die Abscheidung der Zinnsäure ist jedoch nicht immer vollständig und erfolgt manchmal erst nach Zusatz von BaCl_2 . - Bessere Ergebnisse wurden unter Vermeidung von HCl durch starkes Einengen mit HNO_3 erzielt. Doch werden auch so oft noch zu hohe Werte erhalten.

Sulfanilsäure :	Ber.:	18,52 % S
Einwaage 0,2g	Gef.:	a) 20,6 % " Aufarbeitung wie sonst üblich.
+0,05 g SnCl_2		b) 19,64 % " Versuch zur Abscheidung der 18,96 % " Zinnsäure in salzsaurer Lösung.
		c) 19,12 % " Versuch zur Abscheidung 19,21 % " der Zinnsäure mit HNO_3 .

Sehr viel einfacher erwies sich dagegen die Ausfällung des Zinns mit NH_3 ; die Fällung ist bereits nach kurzer Zeit vollständig und der Niederschlag gut filtrierbar. - In dem im Filtrat gefällten BaSO_4 ist kein Sn mehr nachweisbar.

Sulfanilsäure:

Einwaage 0,2 g
+ 0,05 g SnCl_2

Ber. 18,52 % S
Gef. 18,57 % S
18,60
18,63
18,50

Thioharnstoff:

Einwaage 0,2 g
+ 0,05 g SnCl_2

Ber. 42,12 % S
Gef. 42,60
41,95

Es wurde auch versucht, in Analogie zur Cl-Bestimmung in zinnhaltigen Ölen die S-Bestimmung nach dem Aufschluß durch Titration mit BaCl_2 und Rhodizonatindicator auszuführen, doch wurden, wahrscheinlich bedingt durch die salzreiche Lösung, schwankende Werte erhalten.

Abschließend geben wir die Arbeitsvorschrift zur S-Bestimmung in zinnhaltigen organischen Ölen.

0,2 g - 0,3 g Substanz werden in bekannter Weise in der Burgess-Parr-Bombe mit $\text{Na}_2\text{O}_2/\text{KClO}_3$ -Gemisch unter Zusatz von Traubenzucker aufgeschlossen, die Schmelze in Wasser gelöst und zur Zerstörung des überschüssigen Peroxyds aufgeköcht. Nach Ansäuern mit Salzsäure zur Bindung der freien NaOH wird mit einem Überschuß von Ammoniak versetzt und einige Zeit erwärmt. - Der voluminöse $\text{Sn}(\text{OH})_4$ -Niederschlag wird dann heiß durch ein Schwarzkreuzfilter filtriert, das Filtrat mit HCl angesäuert (1 ccm Überschuß an konz. HCl) und wie üblich mit BaCl_2 -Lösung tropfenweise heiß gefällt und aufgearbeitet.

290
Analytisches Laboratorium
Me 24a

Berichtesammlung des Versuchs-Laboratoriums
Bericht Nr. 290

3042-47

470000413

30/4.02

für d. Kriminalchemie 1941
d. Kupfer - 3. Nov. 1941
H. Jülich

Laboratoriumsmitteilung

Nr. 159 XXVI / 1941

J. K. Jülich
1. 11. 41

Verfasser Ohle

Titel Über die Bestimmung des Chroms und Zinks in
Kontakten.

Expl. Nr.: 1

Leuna, den 25. Oktober 1941.

Über die Bestimmung des Chroms und Zinks in Kontakten.

Zusammenfassung:

Es wird eine schnelle Analyse des ZnO und Cr_2O_3 enthalten-
den Isobutylkontaktes angegeben. Nach Aufschluß mit Soda-Pott-
asche wird die alles Chrom als Chromat enthaltende Schmelze mit
Salpetersäure 1:2 vorsichtig zur Trockne gedampft und in ali-
quoten Teilen Eisen und Chrom titrimetrisch bestimmt. Aus der
Erkenntnis, daß Cr^{III} -Salze die Zinktitration nach Fromms nicht
stören, ließ sich nach Reduktion der schwefelsauren Lösung
durch Kochen mit Alkohol ohne Abscheidung des Chroms die titri-
metrische Bestimmung des Zinks mit Ferrozyankali ausführen.

Verteiler:

Nr. 1 Direktion/ Dr. Herold
2 A.B.S.
3 Dr. Fröhlich
4 Verfasser
5 Akten
6-7 Reserve

Über die Bestimmung des Chroms und Zinks in Kontakten.

Angeregt durch den Bericht von Fröhlich vom 22.5.41, wurde die Bestimmung von Chrom und Zink näher untersucht und auf ihre Anwendbarkeit zur Analyse des Chrom-Zink enthaltenden Isobutylkontaktes geprüft.

Vor allem sollte die zeitraubende Abscheidung des Chroms als Bleichromat und die anschließende Entfernung des überschüssigen Bleis durch Abziehen mit Schwefelsäure umgangen werden.

Es gelang, durch eine einfache Reduktion der Chromat-Zink-Lösung zum Ziel zu kommen. Die Versuche zeigten, daß sich Zink neben Cr III-Salzen ohne Störung mit Ferrozyankali und Diphenylamin als Innenindikator titrimetrisch bestimmen läßt. Zur Reduktion wird die schwefelsaure Lösung mit Alkohol $\frac{1}{2}$ Stunde gekocht.

Aufschluss und Oxydation des Kontaktes

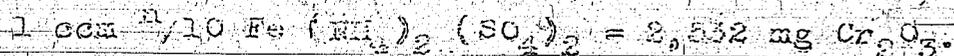
Die Kontaktsubstanz wird mit der 10-fachen Menge Soda-Pottasche aufgeschlossen. Die nun alles Chrom als Chromat enthaltende Schmelze wird mit HNO_3 1:1 aufgenommen, vorsichtig auf dem Sandbad zur Trockne eingedunstet und mit verdünnter Schwefelsäure aufgenommen.

In aliquoten Teilen dieser Lösung kann nun sowohl Chrom als auch Zink titrimetrisch bestimmt werden.

Bestimmung des Chroms

Die Bestimmung des Chroms wurde nach den Angaben von Fröhlich ausgeführt.

Die schwefelsaure Lösung wird mit 5 - 10 Tropfen einer schwefelsauren, 0,2%igen Diphenylaminlösung als Indikator versetzt und mit Ferroammoniumsulfat zur Farbumschlagung von violett nach grün titriert.



Wie die später angegebenen Beleganalysen zeigen, stimmen die Werte gut mit den jodometrisch erhaltenen Ergebnissen überein.

Zinkbestimmung

Das Zink wird nach der von Fröhlich¹⁾ angegebenen Methode titri-

metrisch mit Ferrozyankali gegen Diphenylamin als Ionenindikator
bestimmt, und zwar nach Reduktion durch 72-stündiges Kochen mit
Alkohol in Gegenwart des Chroms als Chrom III-Salz.

Die Titration erfolgt bei 60-70° in 1 - 1,5% -schwefelsaurer
Lösung (10 ccm H₂SO₄ 1:1 auf 100 ccm) bei Gegenwart von 1%
(NH₄)₂SO₄. Als Indikator werden 4-5 Tropfen schwefelsaure Diphe-
nylaminlösung, und, da es sich um verhältnismäßig geringe Zink-
mengen handelt, 2 Tropfen 10%iger Kaliumferricyanidlösung zugege-
ben. Der Umschlag erfolgt von blau nach gelb-grün. Um brauch-
bare Werte zu erhalten, muß der Faktor der Ferrozyankalilösung
unter genau denselben Titrationsbedingungen empirisch gestellt
werden.

Lösungen:

- 1.) Ferrozyankalilösung
 - 10,558 g Ferrizyankali/Liter
 - 0,15 g Ferrizyankali/Liter
 - 0,2 g Kaliumkarbonat/Liter
- 2.) 1%ige Lösung von Diphenylamin in konz. H₂SO₄
- 3.) 10%ige Lösung von Kaliumferricyanid.

Der Mittelwert aus einer größeren Anzahl von Titrationen ergab,
daß 1 ccm dieser Lösung 3,18 mg ZnO entspricht. Da dieser Faktor
rein empirisch ist und sich nicht aus dem Ferrozyanidgehalt der
Lösung errechnen läßt, zeigt sich schon daran, daß 1 ccm gegen
Antimonlybdat getitriert 2,92 mg ZnO entspricht. Der Faktor der
Lösung ist einige Tage gut konstant, er wird zweckmäßig täglich
kontrolliert.

Um festzustellen, wie weit Chrom III-Salze die Titration stö-
ren, wurde der schwefelsauren Zinklösung Chromat zugesetzt, nach
Zugabe von 10 ccm Alkohol 72 Stunde gekocht und anschließend wie-
derlich titriert.

Die Analysen zeigen, daß die Titration nicht gestört wird,
der Umschlag erfolgt hier von blau nach grün.

ZnO vor-gelegt	ZnO gefunden	Bemerkungen
38	38	
40,69	40,70	neben 25,3 mg Cr ₂ O ₃
40,69	40,57	
40,69	40,75	neben 50,6 mg Cr ₂ O ₃
40,53	41,02	

Die Zusammensetzung des Kontaktes:

I. ZnO : = $\frac{67,8}{100,0}$ Merkmale
 mit Ferrozyankali titriert bei Gegenwert
 des Chroms als Chrom III-Salz
 Cr_2O_3 : = 13,6
 mit Ferroammoniumsulfat titriert
 Glühverlust: = $\frac{13,6}{100,0}$

II. ZnO : = $\frac{63,1}{100,3}$ Gravimetrisch als ZnO
 Cr_2O_3 : = 13,6 volumetrisch
 Glühverlust: = $\frac{13,6}{100,3}$

*1. Dr. K. H. Hoffmann
2. Dr. K. H. Hoffmann*

*für H. Krimm
H. Krimm
H. Krimm*

*28. Okt. 1941
30. Okt. 1941
14. Nov. 1941*

Laboratoriumsmitteilung

Nr. 159 XXIV / 41

Verfasser Mayrhofer

Titel Die Bestimmung von Schwefelkohlenstoff in Benzol

*3042-48
30/4.02*

Expl. Nr.: 1

Ammoniakwerk Merseburg G.m.b.H.
Analytisches Laboratorium
No 24a

Leuna, am 13. Oktober 1941

Die Bestimmung von Schwefelkohlenstoff in Benzol.

Zusammenfassung.

Es wird eine Methode zur Bestimmung von CS_2 in Benzol beschrieben.

Grundlage für die Methode bildet die colorimetrische Konzentrationsbestimmung der gefärbten Verbindung von CS_2 + Piperidin + Kupfer.

Die Methode umfasst den Konzentrationsbereich von 10^{-7} - $5 \cdot 10^{-2}$ %, welcher voraussichtlich bis 1 % ausgedehnt werden kann.

Bei Verwendung des Zeiss'schen Polaphot kann im Bereich von $1 \cdot 10^{-6}$ - $50 \cdot 10^{-6}$ % ein Konzentrationsunterschied von $0,65 \cdot 10^{-6}$ % noch gut erfasst werden.

Verteiler:

- 1 x Direktion / Dr. Herold
- 1 x A.B.S.
- 1 x Verfasser
- 1 x Dr. Bankowski
- 1 x I.G. Uerdingen, Hauptlabor.
- 2 x Reserve.

Mayhoffer

Die Bestimmung von Schwefelkohlenstoff in Benzol.

Die Bestimmung von geringen Mengen CS_2 in Benzol nach dem katalytischen Verfahren ist mit Schwierigkeiten verbunden, wenn eine gewisse Konzentration unterschritten wird.

Es wurde daher versucht, eine empfindlichere Methode auf colorimetrischem Wege zu ermitteln.

Nach einer in der Zeitschrift Brennstoffchemie 18, 1937, S. 465, referierten Methode der South-Metropolitan-Gas-Corp. wird der Gehalt an CS_2 im Leuchtgas durch Colorimetrie des stark gefärbten Kupfersalzes der Piperidin-Schwefelkohlenstoff-Verbindung bestimmt, wobei man gegen Lösungen bekannten CS_2 -Gehaltes vergleicht.

Bei diesem Verfahren wird Kupferoleat angewandt, das in Benzol löslich ist, sodass bei niedriger Konzentration die Eigenfarbe des nicht an CS_2 -Piperidin gebundenen Kupferoleats die colorimetrische Messung stört.

Es hat sich nun gezeigt, dass man die Anwesenheit von freiem Kupferoleat in Benzol vermeiden kann, wenn man ein benzol-unlösliches Kupfersalz anwendet (z.B. CuSO_4). In diesem Falle wird nur soviel Kupfer in dem Benzol aufgenommen, als vom CS_2 -Piperidinkomplex gebunden wird. Dies geht aus dem Verlauf der erhaltenen Kurven eindeutig hervor.

Arbeitsvorschrift:

Man versetzt 10 ccm des zu prüfenden Benzols mit 2 ccm Piperidinlösung (1%ig in Monochlorbenzol), gibt 5 ccm einer wässrigen 15%igen CuSO_4 -Lösung zu und schüttelt 1 Minute. Hierbei bildet sich primär aus CS_2 und Piperidin eine der Diäthylthiocarbaminsäure analoge Piperidinverbindung, die ihrerseits mit dem Kupfer ein braunes bzw. in grosser Verdünnung gelbes Salz bildet, das in Lösung bleibt.

Gleichzeitig setzt man 2 oder 3 Proben mit bekanntem CS_2 -Gehalt an und ein CS_2 -freies Benzol (als Vergleichslösung im 2. Strahlengang des Photometers). Wenn möglich, photometriert man im Hg-Licht mit dem Filter Hg 436.

Ergebnisse:

Die Messungen wurden mit dem Polaphot von Zeiss-Jena ausgeführt. Die angewandten Schichtdicken hängen von der CS_2 -Konzentration ab und können nach einiger Übung leicht an der Farbtiefe der Lösung vorbestimmt werden.

Da am Polaphot $0,01^\circ$ leicht abzulesen ist und diese Nicol-Drehung einem $\xi = 0,004$ entspricht, so ist der Meßfehler denkbar klein.

Im Bereich von $10^{-7} - 5 \cdot 10^{-5}$ (Schichtdicke 50 mm) entspricht ein Teilstrich $= 0,01^\circ = 0,65 \cdot 10^{-7} \% \text{CS}_2$.

Die Kurven Fig. I - Fig. III geben die Abhängigkeit der Extinktion von der Konzentration bei verschiedenen Schichtdicken:

50 mm : $10^{-7} - 10^{-5} \% ,$

20 mm : $10^{-5} - 10^{-3} \% ,$

1 mm : $10^{-3} - 5 \cdot 10^{-2} \% .$

Zum Vergleich ist in Fig. IV die Extinktionskurve der Kupferoleat-Verbindung wiedergegeben. Bei 50 mm Schichtdicke sind $10^{-4} \%$ gerade noch meßbar.

Für Fälle, in denen kein Photometer, wohl aber eine photographische Einrichtung für Absorptionsanalysen zur Verfügung steht, wurde auch die photographische Methode geprüft. Hier kann man zwei Wege beschreiten:

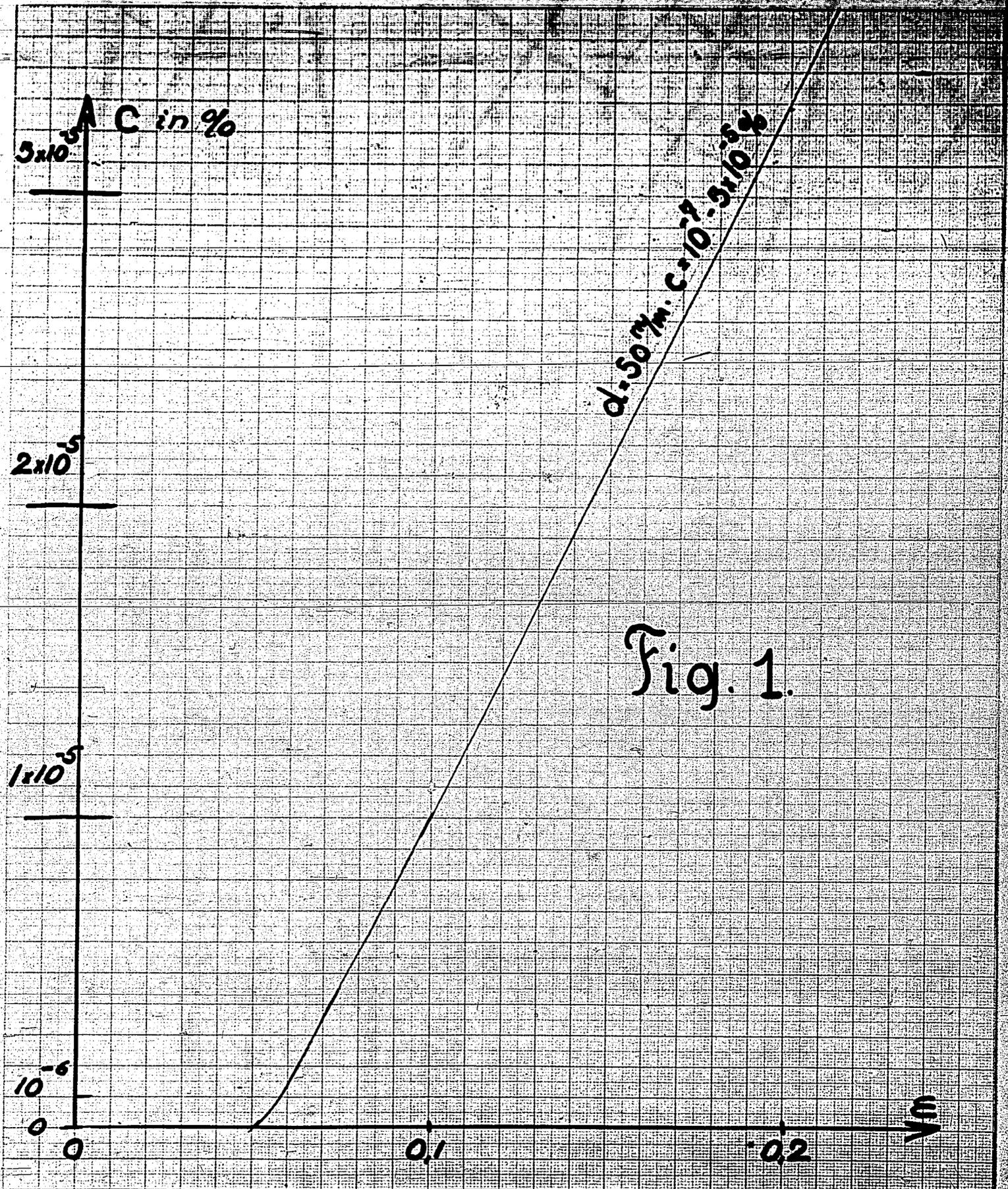
1.) Man nimmt unter Anwendung des Hüfnerrhombus verschiedene bekannte CS_2 -Konzentrationen über der unbekanntes auf und stellt nun fest, zwischen welchen bekannten Spektren liegt das der zu analysierenden Lösung. Dies ist ein Annäherungsverfahren ohne Photometrie.

2.) Man bestimmt im Spektrallinienphotometer nach Zeiss bei einer bestimmten Wellenlänge die Durchlässigkeit und trägt auf einer Kurve die Durchlässigkeit gegen die Konzentration auf.

Fig. V gibt eine so erhaltene Kurve wieder. Die photographische Methode erreicht etwa $1/10$ der Genauigkeit, die mit dem visuellen Photometer erreicht wird. Voraussichtlich kann aber diese Empfindlichkeit durch Wahl anderer Schichtdicken, Belichtungszeiten noch etwas erhöht werden.

Der Empfindlichkeitsgrad der visuellen Methode ist wohl darauf zurückzuführen, daß die Farbe des Cu-Piperidin- CS_2 -Komplexes im physiologisch sehr günstigen Spektralbereich liegt.

Wenn also ein gut arbeitendes Photometer zur Verfügung steht (Pulfrich-Zeiss, Polaphot-Zeiss), so ist die colorimetrische Methode der photographischen wohl vorzuziehen.



Form No. 483-A, Rev. 1-1-50
Huppelbor, No. 240

Fig. 2.

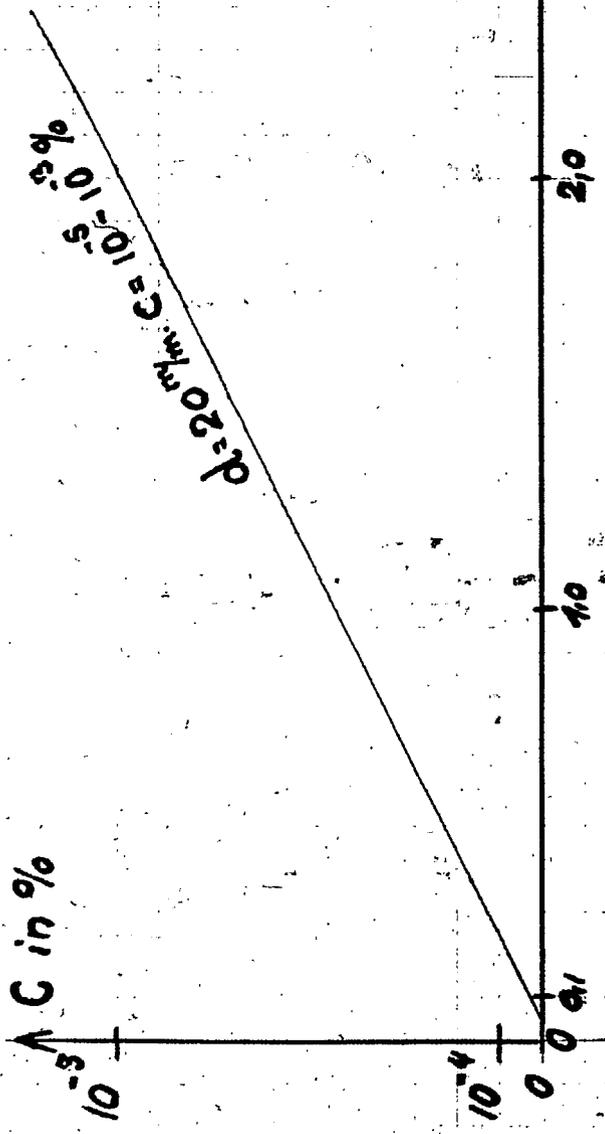
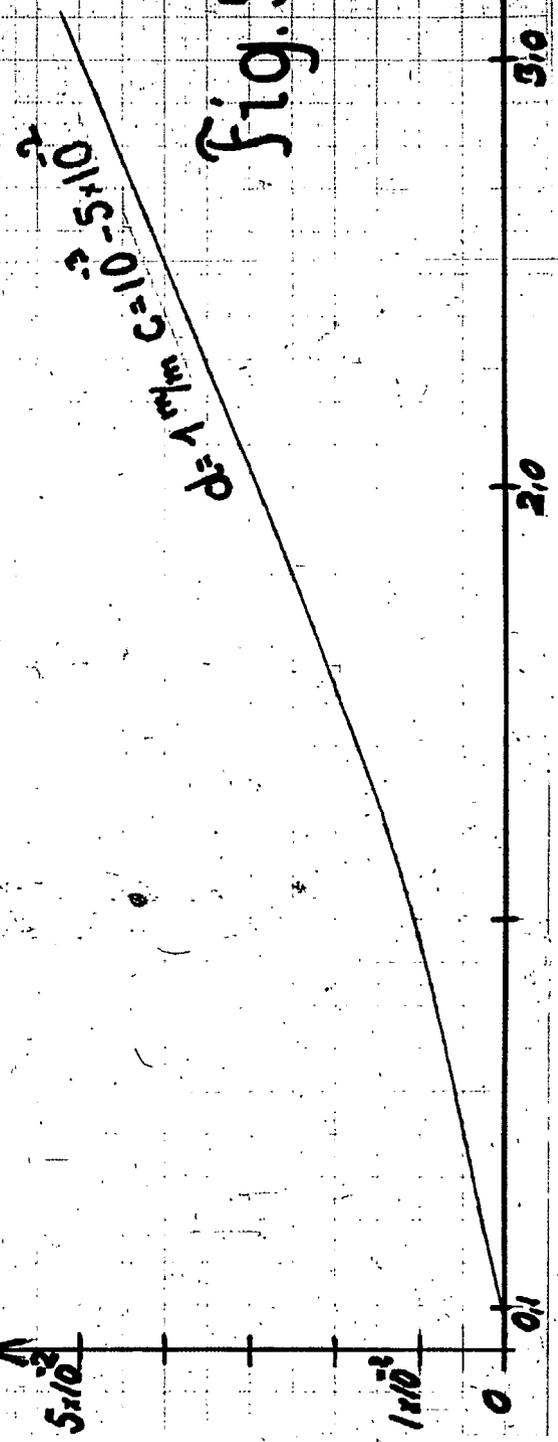
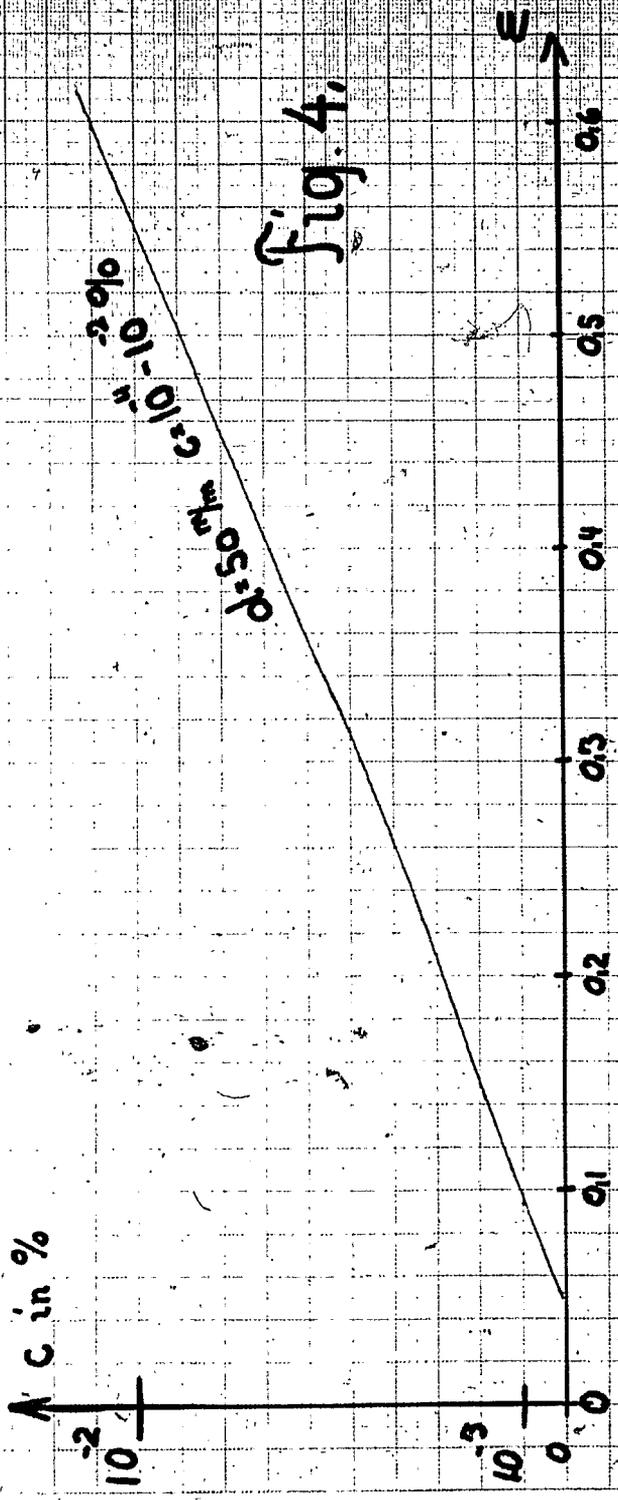


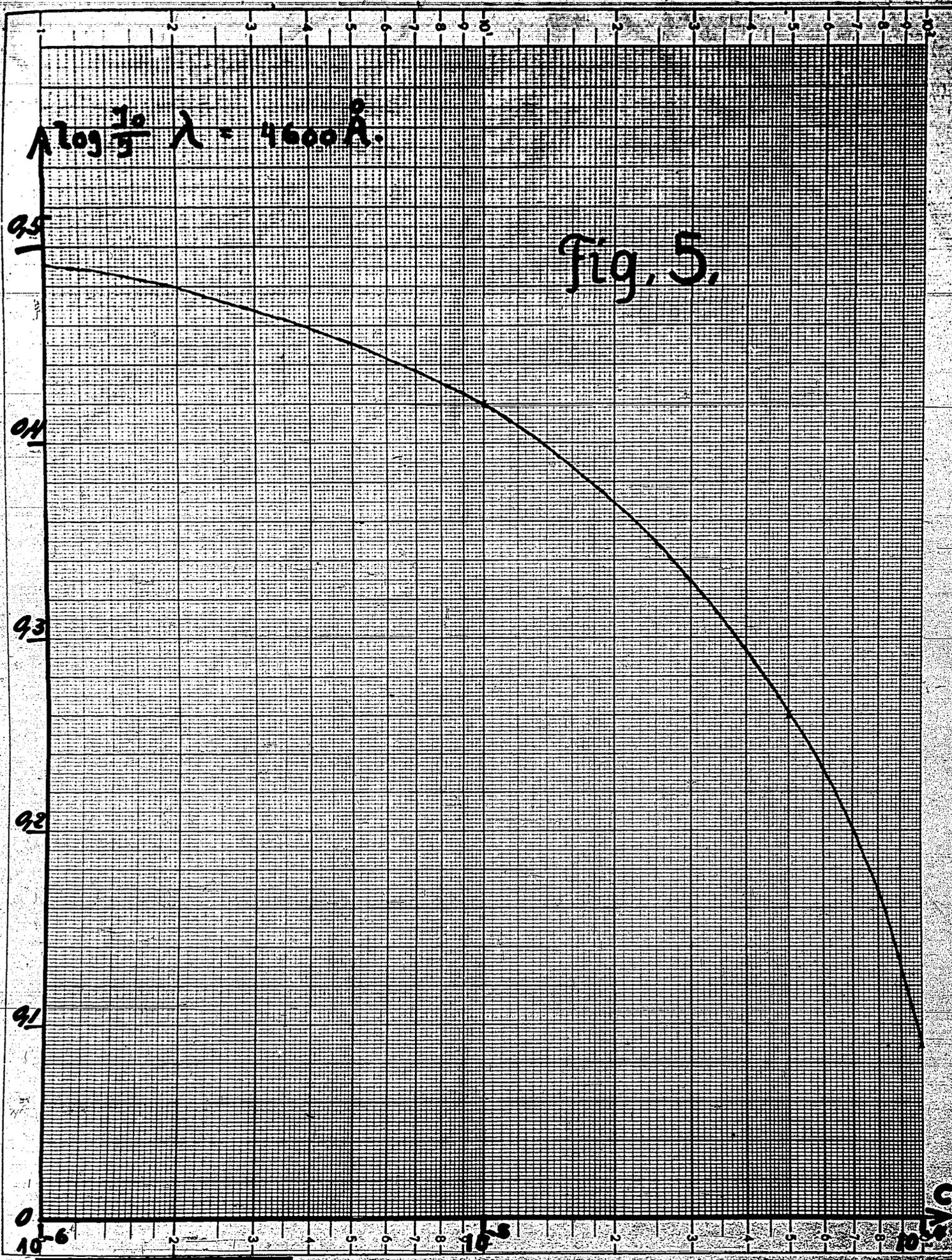
Fig. 3.





$\lambda \log \frac{1}{\lambda} = 4600 \text{ \AA.}$

Fig. 5.



10⁻⁵

Die Anwendung der Ramanspektren zur Analyse.Übersicht

Es wird die Eignung der Ramanspektren zur Analyse von Gemischen organischer Flüssigkeiten und Gase begründet und an einem praktischen Beispiel (Analyse eines Gemisches von C_4 - Kwen, welche bei der Butandehydrierung entstehen) aufgezeigt.

Prof. G. Weitzel

Der Ramaneffekt hat seit seiner Entdeckung im Jahre 1928 hauptsächlich nach zwei Richtungen hin Anwendung gefunden. Mit dem Ultrarotspektrum kombiniert, gibt er Auskunft über innere Schwingungen, Bindungskräfte und Gestalt der Moleküle. Seine praktische Bedeutung, vor allem für die organische Chemie, liegt in der Verwendbarkeit des Ramanspektrums zur Analyse.

Die sich aus dem Ramanspektrum eines Stoffes ergebenden Ramanfrequenzen sind identisch mit den Frequenzen von Schwingungen, die von den Atomen des Moleküls ausgeführt werden. Die Anzahl, Größe und Intensität dieser Frequenzen ist von der Struktur des Moleküls, den Massen der Atome und den zwischen diesen herrschenden Kräften abhängig. Aus diesem Grunde haben Stoffe, die sich in einer der genannten Eigenschaften unterscheiden, verschiedene Spektren, im besonderen auch alle Arten von Isomeren (Ketten-, Stellungs-, cis-trans-Isomere-, Tautomere) mit Ausnahme der optischen Isomeren. Das Spektrum von Lösungen und Gemischen entsteht durch Überlagerung der Spektren ihrer Komponenten.

Aus diesen Tatsachen ergibt sich die Eignung des Ramaneffektes zur Lösung analytischer Fragen. Während das Anwendungsgebiet der auf Atomspektren beruhenden Emissionsspektralanalyse die anorganischen Stoffe sind, hat die mit den Spektren der Moleküle arbeitende Ramananalyse vor allem für die organische Chemie große Bedeutung. Die rein chemischen Methoden werden hier, besonders bei nahverwandten Stoffen, sehr kompliziert; auch die physikalischen Verfahren zur Trennung, Identifizierung und Analyse organischer Stoffe (fraktionierte Destillation, Messung von Absorption, Brechungsindex, Dampfdrücken) sind in vielen Fällen sehr langwierig und haben einen beschränkten Anwendungsbereich. Der Ramaneffekt liefert für jeden Stoff ein charakteristisches Linienspektrum und bietet so, trotz den Beschränkungen, denen auch er unterworfen ist (nur Flüssigkeiten und mit flüssiger Luft noch kondensierbare Gase sind ohne großen experimentellen und zeitlichen Aufwand aufzunehmen, Fluoreszenz und Absorption im sichtbaren Wellenlängengebiet können die Gewinnung eines Spektrums vereiteln), eine wertvolle Ergänzung zu den älteren Methoden.

Es ist leicht, mittels des Ramanspektrums z.B. Aromaten und Olefine neben gesättigten Kohlenwasserstoffen in Benzinen und synthetischen Treibstoffgemischen nachzuweisen, Butan neben Isobutan, Methylcyclopentan neben Cyclohexan, o-, m- und p-Xylole nebeneinander zu erkennen. Theoretisch läßt jedes Gas- oder Flüssigkeitgemisch, sofern Absorption und Fluoreszenz nicht stören, eine qualitative Analyse zu, praktisch nur bei nicht zu großer Zahl der Komponenten (wegen Überlagerung der Linien) und nicht zu geringer Konzentration derselben (Nachweisgrenze 1 - 5 %).

Die Abhängigkeit der Intensität der Ramanlinien von der Konzentration des Stoffes bildet die Grundlage für die quantitative Analyse. Wie eine solche mit Hilfe von photometrischen Intensitätsmessungen exakt auszuführen ist, wird im Beiheft 41 zur "Angew. Chem." beschrieben. Da uns ein Spektrallinienphotometer noch nicht zur Verfügung steht, haben wir halbquantitative Analysen durch Intensitätsschätzung und -vergleich mit dem Auge gemacht.

Als Beispiel sei die Analyse eines Gemisches angegeben, das durch katalytische Dehydrierung von technischem Butan entstanden war und also alle gesättigten und ungesättigten C₄ - KWe enthalten konnte. Das Dehydrierungsprodukt sollte zu Alkylierungsreaktionen verwen-

det werden, daher bestand großes Interesse für seinen Gehalt an Butenen. Der Nachweis eines eventuellen Butadiengehaltes war wegen der ungünstigen Einwirkung dieses Stoffes auf den weiteren Verlauf des Prozesses wichtig.

In nachstehender Tabelle sind die Ramanfrequenzen (in cm^{-1}) der in Frage kommenden Stoffe und der zu analysierenden Probe verzeichnet. Die in Klammern stehenden Zahlen bedeuten die geschätzten Intensitäten der betreffenden Linien.

Die Anwesenheit fast sämtlicher Linien von n-Butan im Spektrum der Probe läßt darauf schließen, daß eine beträchtliche Menge dieses Stoffes im Gemisch enthalten ist. Die Frequenzen 1638 und 1671 cm^{-1} zeigen ungesättigte Kohlenwasserstoffe an. Nach den übrigen Linien handelt es sich um trans-Buten-2 (500, 737, 865, $1392, 1671 \text{ cm}^{-1}$), cis-Buten-2 (407, 571, 687 cm^{-1}) und Butadien-1.3 ($911, 1209, 1638 \text{ cm}^{-1}$). Der Gehalt an Buten-1 ist sicher kleiner als 5 %. Bei höherer Konzentration wäre die Linie 850 cm^{-1} im Spektrum zu sehen. Die stärkste Frequenz bei 1636 cm^{-1} gibt in diesem Falle keine sichere Auskunft, weil sie mit der Frequenz 1634 cm^{-1} von Butadien zusammenfällt. Die Frequenzen 796 und 1062 cm^{-1} lassen auf die Anwesenheit von i-Buten schließen, letztere wegen ihrer Breite und Intensität, obwohl sie mit einer Linie des n-Butans zusammenfällt. Die Linie 961 cm^{-1} zeigt i-Butan an.

Auf Grund von Intensität und Anzahl der Linien läßt sich die näherungsweise Zusammensetzung der Probe wie folgt angeben: 60 % n-Butan, 20 % trans-Buten-2, je 5 % cis-Buten-2, Butadien, i-Butan und i-Buten.

Kein a-Butylen ?!! *hw*

In derselben Weise kann die Zusammensetzung von Gemischen höherer Kohlenwasserstoffe ermittelt werden, soweit die Spektren der einzelnen Isomeren bekannt sind. Dies ist derzeit bei den gesättigten Kohlenwasserstoffen bis zu den Oktanen einschließlich der Fall. Daraus ergibt sich die Möglichkeit, eine genaue Bestimmung der Isomeren in synthetischen und Naturbenzinen auszuführen. Besonders für die ersteren hat das bisher konkurrenzlose Verfahren Bedeutung; es läßt sich z.B. der Verlauf von Alkylierungs- und Isomerisierungsreaktionen qualitativ und annähernd quantitativ verfolgen. Freilich ist es wegen der größeren Ähnlichkeit zwischen den Spektren der höheren Paraffine notwendig, eine Fraktionierung

vorzunehmen, sodaß in einer Fraktion nicht mehr als etwa drei bis vier Isomere vorhanden sind.

Selbstverständlich ist das Ramanspektrum auch für Gemische anderer Stoffe anwendbar, sofern keine störende Fluoreszenz oder Absorption auftritt. In diesem Laboratorium wurden z.B. Alkohole (bis C_5 einschließlich), Acetylen-Kohlenwasserstoffe, Aromaten, Cycloparaffine, Aldehyde und Ketone mit Erfolg untersucht.

Zum Schluß sei die zweite zur Ermittlung des Schwingungsspektrums führende Methode erwähnt: die Untersuchung der Absorption im kurzwelligen Ultrarot. Das Ultrarotspektrum unterscheidet sich vom Ramanspektrum in der Intensität der Linien; während im Ultrarot diejenigen Schwingungen aktiv sind, bei welchen sich das Dipolmoment ändert, sind es im Ramanspektrum die mit einer Änderung der Polarisierbarkeit verknüpften. Bei einfach gebauten Molekülen schließen sich diese Änderungen oft gegenseitig aus, so daß Raman- und Ultrarotspektrum sich hier ergänzen. Wegen der einfacheren Technik, der leichten Lesbarkeit der Spektren (es fehlen Ober- und Kombinationsfrequenzen) und des größeren Anwendungsbereiches (im Ultrarot sind nur Gase und leicht verdampfbare Flüssigkeiten zu untersuchen) dürfte den Ramanspektren auf dem hier beschriebenen Gebiet die größere praktische Bedeutung zukommen.

Zusammenfassung:

Der Ramaneffekt liefert eine Methode zur qualitativen und quantitativen Analyse flüssiger und gasförmiger Mischungen organischer Stoffe, welche die anderen Methoden im allgemeinen an Einfachheit und Sicherheit übertrifft und in vielen Fällen als einzige zum Ziel führt. Voraussetzungen für ihre Durchführung sind das Fehlen von Absorption und Fluoreszenz im sichtbaren Wellenlängenbereich und Kenntnis der Ramanspektren der Mischungskomponenten.

An Hand der Produkte, die bei der Dehydrierung von technischem Butan anfallen, konnte mit der Ramanmethode das Vorhandensein von n-Butan, trans- und cis-Buten-2, Butadien, Isobutan und Isobutylene, sowie annähernd die Menge der einzelnen Komponenten festgestellt werden.

L. Ufer
get. Timm

Die Arbeiten wurden in den Monaten Januar und Februar 1941 im Physikalischen Labor H, Gruppe Dr. Timm, durchgeführt.

Tabelle

n-Butan	i-Butan	i-Buten	Buten-1	Buten-2 Cis	Buten-2 Trans	Butadien 1,3	Probe
		165 (2)	237 (0)		219 (3)		
379 (1)		261 (2)	282 (1)	304 (2)			376 (1)
			320 (0)				
	370 (4)	382 (5)		402 (4)			407 (0)
428 (5)	437 (1)	432 (5)	437 (2)		507 (7)	513 (4)	430 (4)
		512 (1)					500 (2)
		694 (1)	533 (0)	581 (1)			571 (0)
			623 (1)	685 (1)			687 (0)
786 (2)		777 (0)			746 (5)		737 (1)
835 (8)	795 (10)	806 (8)	850 (4)				796 (2)
							836 (6)
							865 (0)
953 (2)		882 (4)	908 (2)	876 (7)	870 (4)	906 (2)	911 (0)
979 (2)	965 (4)	995 (1)	972 (1)	978 (4)			961 (2)
		1021 (0)	1019 (2)	1018 (5)			
1056 (6)		1059 (4)	1068 (1)	1044 (4)	1043 (2)		1062 (4)
1070 (1)							
1144 (3)	1170 (4)	1252 (7)	1166 (0)			1204 (5)	1209 (0)
			1257 (2)				
1302 (2)	1325 (3)	1275 (1)	1293 (5)	1267 (8)	1309 (8)	1277 (4)	1302 (4)
		1367 (4)	1376 (0)				1376 (2)
		1384 (5)		1389 (4)	1389 (4)		1392 (2)
		1415 (8)	1416 (3)				
1445 (10)	1452 (7)	1437 (4)	1450 (2)	1462 (7)	1455 (9)	1436 (4)	1455 (6)
		1460 (4)					
		1484 (1)					
			1636 (7)			1634 (16)	1638 (2)
		1653 (10)		1663 (8)	1675 (8)		1671 (1)

Physikalisches Laboratorium H.

Lu 949, den 7.10.1941

Prüfung vom 7.10.41
Nachtrag. *Ma*

Ein Erfahrungsaustausch mit Herrn Dr. Luft von der Betriebskontrolle Oppau hat ergeben, dass die in dem Bericht No. 1657 enthaltene Darstellung über den Wert des Ultrarotspektrums für die Analyse durch die neuesten Entwicklungsarbeiten der Betriebskontrolle Oppau überholt ist.

Während bisher die Verwendung des Ultrarotspektrums zur Analyse in Anbetracht der experimentellen Schwierigkeiten nicht zweckmässig war, ist neuerdings durch die Entwicklung des registrierenden Ultrarotspektrographen der Betriebskontrolle Oppau eine Wandlung eingetreten. Mit diesem Apparat kann man die Ultrarotabsorption von Gasen, Flüssigkeiten und Folien im Bereich von 1 bis 14 μ in etwa 30 Minuten aufnehmen und zur quantitativen Analyse verwenden.

Da der neue Spektrograph erst seit kurzer Zeit in Betrieb ist und eine Grundlage der Ultrarotanalyse in Form der Absorptionsspektren reiner Substanzen geschaffen werden muss, steht die Ultrarotanalyse erst am Anfang ihrer Entwicklung. Es ist jedoch zu erwarten, dass sich Raman- und Ultrarotanalyse in wertvoller Weise ergänzen werden, da die Ramananalyse eine vollständigere Übersicht über das Schwingungsspektrum gibt und die Ultrarotanalyse mit Hilfe des neuen Spektrographen schneller und genauer zu quantitativen Ergebnissen führt. Eine Zusammenarbeit zwischen Raman- und Ultrarotlaboratorium ist geplant und eine genauere Gegenüberstellung der Leistungsfähigkeit der beiden Methoden soll einem späteren, gemeinsamen Bericht vorbehalten bleiben.

Yal

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

3042-50

30/4.02

Unser Zeichen: O.Z. 15 079 H/T
Ludwigshafen a. Rh., den 6. März 1945

James A. H. Herald
"Perinde"

Verfahren zur Gewinnung von Wasserstoffperoxyd.

Es ist bekannt, dass Wasserstoffperoxyd mit einer Reihe von organischen Stoffen Verbindungen bildet. Beispielsweise entstehen Alkyl- und Acylperoxyde durch den Ersatz von einem bzw. beiden Wasserstoffatomen des Wasserstoffperoxyds durch einen bzw. zwei Alkyl- oder Acylradikale. Aceton reagiert mit Wasserstoffperoxyd unter Bildung von cyclischen Anlagerungsverbindungen. So entsteht durch Einwirkung von Caroscher Säure, SO_5H_2 , auf Aceton Dicycloacetonperoxyd



Schmelzpunkt 132°.

Eine zweite Verbindung dieser Art, das Tricycloacetonperoxyd von der vermutlichen Konstitution $(CH_3)_2 \begin{array}{c} \diagup O-O \diagdown \\ C \quad C \quad C \\ \diagdown O-O \diagup \end{array} (CH_3)_2$ und dem

Schmelzpunkt 94 bis 95°, bildet sich, wenn man zu einer Mischung von etwa gleichen Gewichtsteilen Wasserstoffperoxydlösung von 50% und Aceton konzentrierte Salzsäure unter Kühlung zugibt. Sie ist in Wasser, Säuren und Alkalien unlöslich, dagegen in Ather, Benzol und anderen organischen Lösungsmitteln leicht löslich; sie kristallisiert gut, ist flüchtig und explodiert heftig durch Schlag oder bei Erhitzen.

Während nun das Wasserstoffperoxyd aus sehr vielen seiner organischen Verbindungen nicht als solches wiedergewonnen werden kann, lassen sich die Anlagerungsverbindungen von Aceton und Wasserstoffperoxyd, in folgendem kurz Acetonperoxyd genannt, mehr oder weniger weitgehend in ihre Komponenten aufspalten. So zerfällt Acetonperoxyd beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure in Aceton und Wasserstoffperoxyd, und zwar das Trimere in höherem Grad als das Dimere.

Durch diese Aufspaltbarkeit des Acetonperoxyds wird eine teilweise Wiedergewinnung des Wasserstoffperoxyds aus ihm ermöglicht, z.B. durch rektifizierende Destillation.

Ein erheblicher Teil des Wasserstoffperoxyds fällt dabei aber der Zersetzung anheim, sodass man bei dieser bekannten Arbeitsweise auf Ausbeuten von nur etwa 30% an Wasserstoffperoxyd kommt.

Vorläufig geheim

Es wurde nun gefunden, dass man die bei der üblichen sauren Aufspaltung von Acetonperoxyd auftretenden hohen Verluste an Wasserstoffperoxyd dadurch weitgehend vermeiden kann, wenn man die Spaltung in Gegenwart eines Lösungsvermittlers ausführt. Als solcher eignen sich hierbei z.B. wasserlösliche organische Lösungsmittel in Methanol, Athanol, auch Aceton selbst. Auch Mischungen von zwei oder mehr Stoffen kommen als Lösungsvermittler in Betracht. Durch Anwesenheit solcher Mittler in dem Gemisch aus Acetonperoxyd und wässrig-saurem Verseifungsmittel lässt sich die Hydrolyse von Acetonperoxyd ausserdem in bedeutend kürzerer Zeit und bei viel niedrigeren Temperaturen durchführen. Man erhält dabei Ausbeuten bis zu 80 bis 90% an Wasserstoffperoxyd.

Beispiel 1.

12 Gewichtsteile Tricycloacetonperoxyd werden mit 300 Gewichtsteilen Athanol und 150 Gewichtsteilen 10%iger Schwefelsäure unter Rückflusskühlung 10 Minuten lang gekocht, alsdann wird das Athanol im Vakuum abdestilliert. Der wässrige Rückstand enthält neben Schwefelsäure 4,8 Gewichtsteile Wasserstoffperoxyd oder 87% des eingesetzten aktiven Sauerstoffs.

Beispiel 2.

Eine Mischung von 12 Gewichtsteilen Acetonperoxyd, 400 Gewichtsteilen Methanol und 100 Gewichtsteilen 5%iger Schwefelsäure wird 15 Minuten lang unter Rückflusskühlung gekocht, worauf das Methanol unter vermindertem Druck destilliert wird. Im Rückstand befinden sich 4,5 Gewichtsteile Wasserstoffperoxyd = 82 % des eingesetzten aktiven Sauerstoffs.

Beispiel 3.

12 Gewichtsteile Acetonperoxyd werden zusammen mit 200 Gewichtsteilen Aceton und 50 Gewichtsteilen 10%iger Schwefelsäure 30 Minuten lang unter Rückflusskühlung gekocht; dann wird das Aceton im Vakuum abdestilliert. Im Rückstand verbleiben 3,5 Gewichtsteile Wasserstoffperoxyd = 65 % des eingesetzten aktiven Sauerstoffs.

Patentanspruch.

Verfahren zur Gewinnung von Wasserstoffperoxyd durch saure Hydrolyse von Acetonperoxyd, dadurch gekennzeichnet, dass man in Gegenwart eines Lösungsvermittlers arbeitet.

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT

510006436

919

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT
Anorganische Abteilung
Frankfurt a. M. - Grödenheim

Berichtesammlung des Versuchs-Laboratoriums
Bericht Nr. **313**

3042-51

30/4.02

Dr. Moeller:

Ueber die Spaltung von Erdölemulsionen.

Ueber die Spaltung von Erdölemulsionen.

Viele Erdölquellen liefern heute ein Roherdöl, das nicht nur aus organischer Substanz, welche unmittelbar der Destillation unterworfen werden kann, besteht, sondern eine Emulsion von Oel und Salzwasser. Solche Emulsionen trennen sich auch bei längerem Stehen selbst in der Wärme nicht, sondern können nur durch Zusatz von Emulsionsspalttern geschieden werden. Auch mit hochgespanntem elektrischem Strom ist eine Aufspaltung der Emulsionen möglich. Nach der Literatur (Asphalt und Teer Strassenbautechnik 1932, S. 539) werden z.B. die in Deutschland durch Behandlung von bergmännisch abgebautem Oelsand mittels heissem Wasser und Dampf erhaltenen Erdölemulsionen mit Wechselstrom in einer Art Cottrell-Apparat getrennt.

In Amerika wird das Problem der Spaltung von Erdölemulsionen mit chemischen Reagentien, wie aus der grossen Zahl der dort in den letzten Jahren erteilten Patente hervorgeht, intensiv bearbeitet. Besonders die TRETOLITE COMPANY hat sich die Anwendung fast aller oberflächenaktiven Körperklassen für diesen Zweck schützen lassen.

Nach Mitteilungen von Herrn Dr. TOCHTERMANN, Ludwigshafen, verwendet man in Rumänien neben Produkten der TRETOLITE COMPANY Monopulseife und Desemulsina als Emulsionsspalter. Desemulsina wird in Rumänien angeblich aus Rizinolsulfosäure, Rüböl und einer Fettsäure aus vegetabilischen Ölen hergestellt. Das Produkt hat aber auch einen Geruch, der an Naphtensäure erinnert. Auf Veranlassung von Herrn Dr. TOCHTERMANN erhielten wir aus Rumänien verschiedene Roherdölemulsionen, für welche von Leuna und Griesheim neue wirksame Spalter aufgesucht werden sollten. Es handelte sich um fünf Fässer mit je etwa 175 kg und zwei Kannen mit je 15 kg Inhalt von folgenden Lieferanten:

Fässer N^o 10 u. 47 von » CREDITUL MINIER », Brazi
 Fass N^o 52 von » PETROLUL BUCURESTI » A.G., Bukarest
 Fässer N^o 497 u. 578 von » STEAUA ROMANA », Ploesti
 Kannen N^o 392 u. 393 von » STEAUA ROMANA », Ploesti.

An Leuna wurden Proben von diesen Materialien weitergeleitet, und wir erhielten von dort ein Muster aus dem Roherdölfaß Nr 3080 von der „ASIA ROMANA“, Bukarest. Der Inhalt der Kannen Nr 392 (von Feld Viforata) und 393 (von Feld Aricesti) war bereits mit einem Spalter behandelt worden, ohne dass eine Trennung erreicht worden wäre.

Mit den verschiedenen Produkten wurden hier Versuche eingeleitet. Zunächst konnte festgestellt werden, dass diese Roherdöle (abgesehen von Faß Nr 52, das sich beim Stehen teilweise trennte) aus recht stabilen Emulsionen von Salzwasser in Öl bestehen. Salzwasser ist die disperse Phase, die durch den Spalterzusatz ausgeflockt und abgeschieden werden muss. Einfache Flockung genügt nicht, sondern die Salzwasserflocken müssen zusammenfließen und eine leicht abtrennbare wässrige Schicht bilden. Welche Substanz für die ausserordentliche Stabilität der Wasser-in-Öl-Emulsionen verantwortlich zu machen ist, konnte noch nicht geklärt werden.

Ein aus dem Roherdöl des Fasses Nr 10 abgetrenntes Salzwasser hatte ein spez. Gew. von 1,119 bei 20°C und enthielt nach der Analyse unseres Analytischen Laboratoriums:

9,50 % Cl	oder umgerechnet	13,78 % NaCl
5,43 % Na		1,15 % CaCl ₂
0,417 % Ca		0,53 % MgCl ₂
0,135 % Mg		

Wie aus der folgenden Zusammenstellung der spez. Gew. der Roherdöle hervorgeht, dürfte der Salzwassergehalt verschiedener Muster recht verschieden sein; denn es ist anzunehmen, dass die Unterschiede in erster Linie auf diesen zurückzuführen sind:

Spezifische Gewichte der Roherdöle:

10	47	52	497	578	3080	392	393
0,935	0,850	0,908	0,890	0,875	0,945	0,860	0,845

Die Muster 10 und 3080 müssten danach die grössten Salzwassermengen enthalten. Das stimmt mit den bisherigen Versuchsergebnissen überein: Aus 100 g von Nr 10 konnten 34 ccm, aus 100 g von Nr 3080 = 42 ccm Salzwasser abgetrennt werden. Wegen des grossen Salzwassergehaltes wurden die ersten Versuche vorzugsweise mit diesen Emulsionen ausgeführt.

Nach orientierenden Vorversuchen in Reagenzglas wurden grössere Versuchsreihen unter möglichst gleichen Bedingungen abgesetzt. In allgemeinen wurden je 50 g Roherdöl in einen Schüttelsylinder eingewogen und mit 50 - 100 g (ausnahmsweise bis zu 1 kg) pro Tonne Roherdöl mit den auf ihre spaltenden Eigenschaften zu prüfenden Substanzen versetzt. Die Spalter wurden je nach ihrer Löslichkeit als 2,5 bis 10 %ige Lösungen in Wasser oder Benzol angewandt. Um eine gute Verteilung zu erzielen wurde 10 Minuten geschüttelt. Es ist erforderlich, die Scheidung bei einer Temperatur von 30 - 60° C vor sich gehen zu lassen, da bei tieferen Temperaturen die hohe Viskosität der Emulsionen das Absetzen des ausgeschiedenen Wassers ausserordentlich verlangsamt. Selbstverständlich wird durch eine Temperaturerhöhung die Koagulation ebenfalls beschleunigt.

Die Messungen wurden dadurch erschwert, dass bei steigender Zusatzmenge die Abtrennung des Wassers nicht in allen Fällen rascher und besser verläuft. Manche Spalter zeigen ein Optimum der Zusatzmenge, bei welcher das Wasser besonders schnell und quantitativ abgeschieden wird. Es ist dies eine Beobachtung, die auch bei anderen Grenzflächenreaktionen ihr Analogon findet. Trotzdem führen auch grössere Zusatzmengen, oft aber erst nach längerer Einwirkungszeit ebenfalls zur vollständigen Abscheidung des gesamten Wassers bzw. der Salzlösung. Es genügt deshalb streng genommen nicht, die verschiedenen Substanzen nur in einem konstanten Zusatzverhältnis zu untersuchen, aber wir haben uns, um zunächst einmal einen Überblick zu erhalten, im allgemeinen auf eine gleiche oder nur wenige verschiedene Zusatzmengen beschränken müssen.

Ein Bild von der Wirkung verschiedener Zusatzmengen gibt die folgende Tabelle. Je 50 g Roherdölemulsion aus Fass 10 wurden mit steigenden Mengen Emulphor O (oxaethylierter Spermaalkohol) behandelt:

Absatzzeit in Stunden	Abgeschiedene Salzlösung nach Zusatz von			
	200 g/t	400 g/t	1000 g/t	2000 g/t
2	4,0 ccm	2,5 ccm	0,5 ccm	0,1 ccm
7	6,5 "	5,6 "	1,7 "	0,8 "
24	9,0 "	8,0 "	4,9 "	16,0 "
48	9,5 "	9,0 "	5,8 "	16,0 "
72	10,0 "	9,5 "	16,5 "	16,0 "
96	10,0 "	10,0 "	16,5 "	16,0 "
120	10,5 "	10,5 "	16,5 "	16,5 "

Es zeigt sich, dass die Abscheidung der Salzlösung bei der kleinsten Zugabemenge zunächst am raschesten verläuft, die quantitative Abscheidung aber bei der grössten Zusatzmenge am frühesten erreicht wird. Die Wirkung von 1000 g/t ist nach 48 Stunden noch geringer als die von 400 g/t.

Sehr überraschend war die wiederholt festgestellte Beobachtung, dass die Erwärmung des Roherdöles vor dem Zusatz des Spalters sich besonders günstig auswirkt. Die Ausscheidung der Salzlösung verläuft wesentlich rascher und vollständiger, wenn der Spalter der auf 40 - 50°C erwärmten Emulsion zugesetzt wird, als wenn man ihn bei gewöhnlicher Temperatur einmischt und erst danach auf dieselbe Temperatur erwärmt. In manchen Fällen kann bei vorhergehender Erwärmung eine quantitative Abscheidung der Salzlösung schon mit viel geringeren Spaltermengen erzielt werden, als ohne diese. Tagelanges Erwärmen nach dem Spalterzusatz gleicht den Unterschied nicht aus, wie aus dem folgenden Beispiel hervorgeht. Je 50 g Roherdöl aus Fass N2 10 wurden mit 200 g/t Emulphor EL (oxaethyliertes Rizinusöl) versetzt und anschliessend bei 50°C aufbewahrt.

Temperatur d. Emulsion z. Zt. des Spalterzu- satzes	Ausgeschiedene Salzlösung nach				
	20 Min.	1½ Std.	2½ Std.	17 Std.	28 Std.
20°C	--	4 ccm	5,5 ccm	11 ccm	12 ccm
50°C	10 ccm	14 "	15 "	16 "	17 "

Es ist uns nicht bekannt, ob dieser Umstand in der Praxis schon beachtet wird, obwohl das zur Vermeidung von Fehlresultaten offenbar von grosser Wichtigkeit ist. Es besteht jedenfalls die Gefahr, dass Erfolge, die im Laboratorium erzielt wurden, in der Praxis nicht bestätigt werden können, wenn man hier ohne Kenntnis von der Bedeutung dieses vermittelnden Faktors arbeitet.

Wir haben unsere Versuche mit einer grösseren Reihe von Reagentien, die auf Grund ihrer Konstitution und Grenzflächenaktivität als Spalter in Frage kommen könnten, durchgeführt. In der folgenden Tabelle sind die Ergebnisse nach Möglichkeit nach der chemischen Zusammengehörigkeit der Reagentien in Gruppen zusammengefasst worden. Die meisten Versuche wurden, wie oben erwähnt, ^{bei 50°C} mit je 50 g Roherdöl in Schüttelzylinder durch-

geführt. Gute Ergebnisse wurden mit Mengen bis zu 1 kg Krösl nachgeprüft. Die Emulsionen wurden in allen Fällen vor Zugabe des Spalters auf 50°C erwärmt, um gleich günstige Verbedingungen zu haben.

Um den Ueberblick zu erleichtern, werden in diesem Bericht alle mit den einzelnen Spaltern an verschiedenen Emulsionen in oft mehreren Versuchsreihen erhaltenen Ergebnisse in eine Angabe über die Wirkung des Spalters zusammengefasst. Alle Einzelheiten der Versuche mit den genauen Zahlenangaben werden gesondert in Tabellen wiedergegeben werden. Im allgemeinen beziehen sich die Angaben auf die Wirkung eines Spalterzusatzes von 200 g/t (oder 2 kg pro 10 Tonnen), weil man Spalter, die grössere Zusatzmengen erfordern, solange die hochwirksamen Spalter zur Verfügung stehen, in der Praxis ablehnen wird. Selbstverständlich wurden die Resultate auch mit anderen Zusatzmengen nachgeprüft. Mit guten Spaltern wird man, je nach den Verhältnissen und erwünschten Absitzzeiten - mit den besten Reagentien kann man schon in wesentlich kürzeren Fristen als 24 Stunden praktisch vollständige Trennungen erreichen - auch mit kleineren Zusatzmengen auskommen können; grössere Zusätze an schwach wirksamen Spaltern führen oft ebenfalls zu einer guten Trennung.

Es wurde noch kein Spalter gefunden, der bei allen Emulsionen gleich wirksam ist. Besondere Eignung in einem vereinzelt Falle werden in der folgenden Zusammenstellung besonders erwähnt. Bezüglich weiterer Einzelheiten muss auf unser umfangreiches Zahlenmaterial verwiesen werden.

Für die Klassifizierung der Wirkung des verschiedenen untersuchten Reagentien unter den gegebenen Bedingungen wurden die folgenden Bezeichnungen gewählt:

- sehr gut: sehr gute und rasche Trennung der Emulsionen, auch bei kleineren Zusatzmengen als 200 g/t
- gut: gute Trennung, nach 24 Stunden sind 80 - 90 % der Salzlösung abgeschieden.
- mittel: die Spalterwirkung ist gut ausgeprägt, 200 g/t reichen jedoch nicht zur vollständigen Abscheidung der Salzlösung aus.
- schwach: eine Spalterwirkung ist zwar vorhanden, aber zu einer guten Trennung sind Zusatzmengen von 1-2 kg pro Tonne erforderlich.
- gering: sehr grosse Zusatzmengen wirken spaltend.

sehr gering: die spaltende Wirkung ist gerade noch erkennbar.
keine: eine Wirkung ist nicht festzustellen.

Zusammenfassung der Versuchsergebnisse.

<u>R e a g e n s</u>	<u>Spalterwirkung.</u>
<u>I. Bereits verwendete Spalter.</u>	
1. Desemulsina	gut
2. Monopolseife	sehr gut
<u>II. Höhere Alkohole.</u>	
3. Iso-Amylalkohol	keine
4. N-Oktylalkohol	keine
5. Leuna-Alkohol, Fraktion 160-220°C	keine
6. Cetylalkohol	gering
7. Oktadecylalkohol	gering
<u>III. Terpenalkohole.</u>	
8. α -Terpineol	keine
9. Fenchylalkohol	keine
<u>IV. Phenolhomologe.</u>	
10. Phenol	keine
11. Kresol	keine
12. Xylenol	keine
13. β -Naphthol	keine
<u>V. Aromatische Amine.</u>	
14. Anilin	keine
15. Toluidin	keine
16. Xylidin	keine
17. α -Naphthylamin	keine
<u>VI. Höhere Xanthogenate.</u>	
18. K-iso-Amylxanthat	keine
19. K-Cetylxanthat	sehr gering
<u>VII. Dithiophosphorsäureester und deren Salze.</u>	
20. Dikresylester und K-Salz	gering
21. Dibutylester und K-Salz	gering
22. Dicktylester und K-Salz	gering

R e a g e n z

Wirkung

VIII. Fettsäuren, Seifen u. sw.

23. Oelsäure keine
 24. Naphtensäure keine
 25. Na-Oleat keine
 26. Na-Naphtenat keine,
 (in manchen Fällen sehr gering)
 27. Na-Rizinoleat keine
 (in manchen Fällen sehr gering)

IX. Alkohol-Sulfonate.

28. Lu 311, Oleylalkoholsulfonat sehr gering,
 (gering bei Fass 497)
 29. Lu 320, Palmkernfettalkoholsulfonat sehr gering,
 (gering bei Fass 497)

X. Andere Sulfurierungsprodukte und anionaktive Netzmittel.

- (Monopolseife, vgl. 2.) sehr gut)
 30. Sulf.Rizinusöl gering,
 mittel bei Fass 10
 31. Monopolbrillantöl gering,
 mittel bei Fass 10
 32. Praestabitöl G mittel
 33. Intrasol schwach,
 mittel bei Fass 10
 34. Nekal A, trocken gut,
 besonders bei Fass 3080
 35. Leonil SB schwach
 36. Netzmittel E, Wolfen gering
 37. Ursolan GL sehr gering,
 mittel bei Fass 10, 497, 3080
 38. Igepon APH sehr gering

XI. Kationaktive Netzmittel.

39. Stearylaminchlorhydrat sehr gering
 40. Palmkernölfettamindichlorhydrat sehr gering
 41. Technisches Zephirol gering,
 mittel bei Kanne 393
 42. Octadecyl-trimethylammonium-
 methylsulfat sehr gering
 43. Pyridiniumdodecylchlorid sehr gering,
 gering bei Kanne 392, 393.
 44. Emulphor FM (Triäthanol-
 aminmonoölsäureester) keine

XII. Oxaethylierungsprodukte, mit Angabe des Molverhältnisses an Äthylenoxyd.

- | | |
|--|-------------|
| 45. Emulphor EL, Rizinusöl
+ 40 Mol | sehr gut |
| 46. Emulphor O, Spermölkohol
+ 28 Mol | mittel |
| 47. Emulphor A, Oelsäure
+ 6 Mol | schwach |
| 48. Rizinolsäure + 20 Mol | gut |
| 49. Naphtensäure + 1,1 Mol | sehr gering |
| 50. Naphtensäureglykolester | sehr gering |
| 51. Naphtensäure + 3 Mol | sehr gering |

(Versuche mit höher oxaethylierten Naphtensäuren sind noch nicht abgeschlossen.)

- | | |
|--|--------------------|
| 52. Tallöl, polyoxaethyliert | sehr gering |
| 53. Kolophonium, polyoxaethyliert | schwach bis mittel |
| 54. Leuna-Alkohol, Fraktion
160-220°C, + 6 Mol | sehr gering |
| 55. Dodecylalkohol + 6 Mol | sehr gering |
| 56. Isooctylphenol + 8 Mol | schwach |
| 57. M IV-Phenol + 5 Mol | sehr gering |
| 58. " " " + 7 " | sehr gering |
| 59. " " " + 9 " | gering |
| 60. " " " + 11 " | schwach |
| 61. " " " + 13 " | mittel |
| 62. Sebofettsäuremonoglycerid,
polyoxaethyliert | sehr gering |
| 63. Palmkernfettamin + 3 Mol | sehr gering |
| 64. Stearylamin + 5 Mol | sehr gering |
| 65. Stearylamin + 7 Mol | gering |

XIII. Phthalstersäuren.

- | | |
|----------------------------------|-------------|
| 66. Gemisch von Phthalstersäuren | sehr gering |
| 67. Phthalheptylestersäure | gering |
- (Versuche mit höheren Phthalstersäuren sind noch nicht abgeschlossen.)

XIV. Verschiedene.

- | | |
|--|-------------------------------------|
| 68. Polyglycerinstearinsäure-
ester 2628 | schwach,
gut bei Fass 10, Kanne/ |
| 69. Kondensationsprodukt von
Kolophonium, Chloräthylglykol
und Pyridin | gering,
gut bei Fass 10 |

R e a g e n s

Spalterwirkung

70.	C ₁₂ -Glykol, Louna	keine
71.	Palmkerndimethylaminoxid	keine, gering bei Kanne 392
72.	Sebacinsäure HOOC·(CH ₂) ₈ ·COOH	keine
73.	Trikresylphosphat	keine

Die Emulsion aus Fass 52 schied den grössten Teil des Salzwassers schon ohne Zusatz ab, sodass sie zur Beurteilung der Wirkung zugesetzter Reagentien nur schlecht dienen kann.

Aus den vorbehandelten Erdölen der Kannen 392 und 393 ist mit normalen Zusatzmengen der genannten Reagentien nur in Ausnahmefällen eine weitere Abscheidung von Salzwasser zu erreichen. Es hat den Anschein, als ob in diesem Falle die kationaktiven Netzmittel eine gewisse Rolle spielen könnten.

Abgesehen von diesen Sonderfällen hat sich gezeigt, dass die Monopolseife im allgemeinen wesentlich besser wirkt, als Desemulsina und nur noch von Emulphor EL, dem hochoxaethylierten Rizinusöl, übertroffen wird. Nur bei Fass 47 ist Monopolseife besser als Emulphor EL. Emulphor O, oxoethylierter Spermölkalkohol, erreicht meist die Wirkung von Desemulsina. Die Oxaethylierungsprodukte sollen noch weiter untersucht werden, da sich die Wirkung in einigen Fällen, z.B. bei Kolophonium und auch bei Naphtensäurederivaten, noch verbessern lassen wird. Die fortschreitende Oxaethylierung steigert bei allen untersuchten Reagentien die Spalterwirkung. Soweit wir feststellen konnten, fallen die oxoethylierten Substanzen nicht unter die zahlreichen amerikanischen Emulsionsspalter-Patente, sodass es zweckmässig sein wird, das Verfahren der Spaltung von Erdölemulsionen mit Hilfe oxoethylierter Substanzen zum Patent anzumelden. Die sehr gute Löslichkeit dieser Substanzen in Wasser und in Öl ist wohl mit ein Grund für ihre rasche und intensive Wirkung.

Von sulfurierten Substanzen und Netzmitteln zeigte neben den Derivaten des Rizinusöls (wie Monopolseife usw.) Nekal A, trocken, die beste Wirkung. Erstaunlich ist das Versagen der Alkoholsulfonate (Lu 311 u. 320).

Es empfehlen sich weitere Untersuchungen mit dem Polyglycerinester und vor allem auch dem Phthalsäureester.

Die zu geringe Wirkung des Diester der Dithiophos-

phorsäure lässt erwarten, dass die stärker polaren Derivate der gewöhnlichen Phosphorsäure, insbesondere Mono- und Diester, als Spalter in Frage kommen, falls sie auf einfachen Wege billig hergestellt werden können. Die Triester werden, ebenso wie Trikresylphosphat, Emulsionen nicht spalten.

Die grössten ausgeschiedenen Salzwassermengen betragen bei den beschriebenen Versuchen für 100 g Emulsion von:

Fass	10	34,0	ccm	Salzlösung
"	47	9,0	"	"
"	52	35,0	"	"
"	497	17,4	"	"
"	578	9,0	"	"
"	3080	42,0	"	"
Kanne	392	4,0	"	"
"	393	4,4	"	"

Ueber die Menge der nach Ausscheidung dieser Salzwassermengen im Erdöl noch zurückbleibenden Chloride kann noch nichts Endgültiges gesagt werden. Die genaue Feststellung der jedenfalls sehr geringen wenn überhaupt noch vorhandenen Mengen bereitet Schwierigkeiten, die sowohl zu hohe als auch zu niedrige Werte veranlassen können. Letztere werden z.B. erhalten, wenn beim Ausschütteln mit Wasser die Chloride nicht restlos extrahiert werden. Auch beim Veraschen des Erdöls können Verluste an Chloriden oder Chlor eintreten. Dieser Teil der Aufgabe wird weiter bearbeitet. Es ist aber sehr unwahrscheinlich, dass in dem Erdöl nach der Spaltung noch feste Chloride enthalten sein können, da die in den Emulsionen enthaltenen Salzlösungen nicht gesättigt sind und also noch ungelöste Chloride aufnehmen könnten. So enthielt, wie erwähnt, Salzwasser aus Fass 10 nur etwa 16 % Chloride, während die Löslichkeit von Kochsalz zwischen 0 und 40°C = 26,28 bis 26,68 % beträgt. Vermutlich handelt es sich bei dem nach der Spaltung im Erdöl noch etwa nachweisbaren Chloridgehalt um nicht vollkommen ausgeschiedene Salzlösungen, die vielleicht von anderen festen Verunreinigungen festgehalten werden.

Durch genaue Beobachtung aller Einzelheiten muss der vorläufig noch ziemlich undurchsichtige Vorgang der Spaltung von Erdölemulsionen geklärt werden. Das Ziel ist die Aufstellung einer Arbeitshypothese, welche eine Richtlinie für die Auswahl

51000447

11

geeigneter Substanzen und zweckentsprechender Verfahren liefert.

Mosler

Ffm.-Griesheim, den 15. Februar 1937.
Dr. Moe/K.

Leuna Werke, den 11. Juli 1932.

Berichtesammlung des Versuchs-Laboratoriums

Bericht Nr.

311

Herstellung von Methylamin
durch Druckkatalyse aus Methanol und Ammoniak.

3042-52

30/4.02

1.) Hochdrucka) Rohstoffe.

Als Methanol kann anstandslos Rohmethanol verwendet werden. Die Versuche im Kilo-Ofen wurden sämtlich damit durchgeführt. Weder das darin enthaltene Wasser (2 %), noch Dimethyläther und CO_2 stören den Prozess in erkennbarer Weise. Auch die sonstigen Verunreinigungen üben im Vergleich mit Reinformethanol in den Kleinöfen einen wesentlichen Einfluss nicht aus. Die Destillationsversuche (s.u.) sind alle mit Produkten aus dem Kilo-Ofen vorgenommen worden.

Als Ammoniak kam flüssiges Ammoniak aus Bomben zur Verwendung. Es wurden aber sowohl im Kleinofen wie im Kilo-Ofen Versuche mit flüssigem Ammoniak aus den Destillationsversuchen angestellt (s.u.).

b) Umsetzung.

Die Reaktion setzt merklich schon bei 16 MV. ein. Für die Praxis kommt der Temperaturbereich von 18-22 MV in Betracht. Bisher wurden in der Hauptsache Kontakte auf Basis Tonerddehydrat verwendet. Für eine betriebsmäßige Durchführung des Prozesses ist zunächst ein in bestimmter Weise peptisiertes, unlösliches Tonerddehydrat vorgesehen, welches, zwar nicht der wirksamste, wohl aber der bisher mechanisch haltbarste Kontakt ist. Ein Nachlassen der Katalysatorwirkung auf die Dauer tritt nur in geringem Maße ein und kann durch allmähliche Temperatursteigerung unbedenklich ausgeglichen werden.

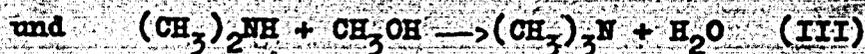
Die Kontaktbelastung beträgt für diesen Fall etwa das einfache Kontaktvolumen je Stunde auf flüssiges Methanol bezogen.

Es besteht die begründete Aussicht, durch weitere Kontaktversuche sowohl Aktivität wie aber besonders die Selektivität der Kontakte zu steigern.

Unter dieser wird die Fähigkeit verstanden, nur die Reaktionsgeschwindigkeit der Hauptreaktion



nicht aber diejenige der Folge-Reaktionen



zu erhöhen.

Es gelingt zwar leicht, das Methanol vollständig zu amidieren, aber der Anteil der Reaktionen II und III an der Gesamtreaktion ist dabei beträchtlich.

Bisher bestehen Möglichkeiten, die Reaktion I gegen II und III zu begünstigen und damit das Verhältnis der drei Basen zu einander im Endprodukt zu beeinflussen, nur in der Wahl des Rohstoffverhältnisses und des Umsetzungsgrades der Rohstoffe. Der Temperatureinfluss steht noch nicht mit Sicherheit fest, ist aber nach den bisherigen Beobachtungen gering.

Die beiden genannten Faktoren wirken sich so auf das Basenverhältnis aus, daß die primäre Base gegenüber sekundärer und tertiärer umso mehr überwiegt, je geringer der Anteil des umgesetzten Methanol zum eingeführten ist und je größer der Ammoniaküberschuss ist.

Für eine betriebsmäßige Ausübung des Prozesses ist vorläufig unter Verwendung des oben genannten Kontaktes an einen etwa 60 - 70 %igen Umsatz des eingeführten Methanols und an die Zugabe der 2,6 - 2,7 fachen Gewichtsmenge Ammoniak im Vergleich zum Methanol gedacht.

Dann ist auf Grund der Versuche mit einem solchen Ablauf der Folge-Reaktionen II und III zu rechnen, daß neben dem Methylamin noch 20 % davon an Dimethylamin und 13 % davon an Trimethylamin gebildet werden.

Die Ausbeute des in den Prozess eingeführten Methanols würde dann auf verwertbare Basen bezogen (prim. + sek. Base) etwa 80 % betragen. In den 20 % Verlust sind sowohl die laufenden Betriebsverluste wie das zu wertlosen Tri-Amin umgesetzte Methanol enthalten.

Neben-Reaktionen wie NH_3 -Zerfall, Methanol-Zerfall oder Bildung von Dimethyläther treten in nennenswertem Umfange nicht ein.

Auf Dimethyläther wurde das Destillationsammoniak (s.u.) untersucht. *Über* die gasliefernden Reaktionen wurden außer durch Gasanalyse geprüft durch einen Stoff-Bilanz-Versuch am Kilo-Ofen über 50 Stunden. Er ergab einen Stoffverlust von 7 %, was bei der verhältnismäßig unvollkommenen Versuchsanlage (viele Ventile, tote Leitungen, viele Flanschen) und in anbetracht ihrer

Kleinheit (Kilo-Ofen) durchaus im Rahmen der normalen Arbeitsverluste liegt.

Zur Entfernung des gebildeten Tri-Amins aus dem Prozess ist nach Abtrennung, gemeinschaftlich mit dem Ammoniak, von den anderen Basen durch Druckdestillation (s.u.) für den ersten Betrieb an eine Abgabe des gesamten Ammoniaks, -also bei nur einmaliger Verwendung für die Umsetzung- an die Sulfatfabrik gedacht. Das Tri-Amin würde dort als Sulfat gebunden und mithin sein N-Gehalt verwertet werden, sodaß der Methyl-Amin-Erzeugung nur der (CH_3OH) -Verlust zur Last fällt. Ein aus solchem Destillations-Ammoniak hergestelltes Sulfat ist geruchlos und nicht hygroskopisch. Ausserdem würde es im Rahmen der großen Sulfatfabrikation praktisch verschwinden.

Die Frage, ob eine Kristallisationsbeeinflussung des Ammonsulfates durch die geringe Tri-Amin-Sulfat-Beimengung eintritt, wird z.Zt. durch einen Groß-Eindampf-Versuch in der Sulfatfabrik geprüft.

Für später wird in Aussicht genommen, das nicht umgesetzte Ammoniak wieder in den Prozess zurückzuführen, weil die Neubildung von Trimethyl-Amin aller Wahrscheinlichkeit nach weitgehend oder vollständig durch vorhandene tertiäre Base zurückgedrängt wird. Dadurch würden sowohl Methanol- wie Ammoniak-Ausbeute beachtlich erhöht werden.

Ein Bilanzversuch hierzu, dessen Reproduzierbarkeit allerdings noch nicht sicher gestellt ist, weil die Wiederholungsergebnisse noch nicht vorliegen, hat gezeigt, daß bei Verwendung eines nur 2-Mol.-%igen Ammoniaks im Vergleich zu reinem Ammoniak bereits eine Zurückdrängung der Tri-Neubildung um über 50 % erreicht wird.

Versuche mit höher Tri-haltigem Ammoniak sind in Vorbereitung.

Sollte die Tribildung auch beim NH_3 -Kreislauf nicht ganz verhindert werden können, so bleibt stets die Möglichkeit, einen Teil abzuzweigen und in Sulfat zu verwandeln und so den Tri-Gehalt im Kreislauf auf erträglicher Höhe zu halten. Für den NH_3 -Kreislauf wäre es dann zweckmäßig, das Frisch- NH_3 nicht im Hochdruckteil, sondern während der Destillation bei der Konzentrierung (s.u.) zuzusetzen. Eine bessere Verwendung des Tri-haltigen Ammoniaks als in der Verarbeitung zu Sulfat würde sich in der Benützung für das Andrussowsche Blausäureverfahren bieten, weil dabei nicht nur der N-, sondern auch der C-Gehalt des Tri-Amins bewertet werden könnte.

c) Materialfragen.

Materialprüf-Versuche im Kilo-Ofen ergaben, daß außer desoxydiertem Kupfer (Mn-Kupfer) auch Chrom-Stähle im Hochdruckteil verwendet werden können bis zu den Stellen, wo die Reaktionsprodukte kondensieren. Von da an bis zur Abkühlung auf gewöhnliche Temperatur muß desoxydiertes Kupfer als Baumaterial benutzt werden.

2.) Niederdruck.

a) Trennung

Die Aufarbeitung des Reaktionsproduktes kann ausschliesslich durch Destillation erfolgen. Sie geschieht nach den bisher vorliegenden Versuchen zweckmässig in vier Stufen und zwar wie folgt:

- 1.) ~~Abtrennung des Wassers und nicht umgesetzten Methanols von NH_3 und Basen (Entwässerung) ,~~
- 2.) Wiedergewinnung von Methanol aus dem wässerigen Produkt der ersten Stufe (Methanol-Rückgewinnung) ,
- 3.) ~~Trennung von NH_3 und Tri-Amin von Mono- und Di-Amin (Basen-Konzentrierung) ,~~
- 4.) Trennung von Mono- und Diamin (Fein-Destillation) .

Bei allen Destillationsversuchen wurde nur periodisch gearbeitet. Die Entwässerung erfolgte schliesslich in einer 3 m-Raschig-Kolonnen bei 7 - 10 fachem Rücklauf. Um das Wasser-Methanol-Gemisch darin auf 2 - 3 % NH_3 + Basen-Gehalt herabsetzen zu können, mußte mit der Übergangstemperatur am oberen Kolonnenerde bis 90° gegangen werden.

Dadurch stieg der Wassergehalt des destillierten NH_3 + Basen - Gemisches auf 2 - 3 %. Trotz dieses ziemlich hohen Gehaltes konnten hoch - prozentiges Mono- und Di-Amin erhalten werden.

Für die betriebsmässige Durchführung der Entwässerung ist aber an eine kontinuierliche Destillation in bedeutend längerer Kolonne gedacht worden, und es wird mit Bestimmtheit damit gerechnet, daß der Wassergehalt des destillierten rohen Basengemisches dann merklich geringer ist, weil mit beträchtlich niedrigeren Übergangstemperaturen gearbeitet werden kann. Dies wird sich vermutlich auch für die spätere Feindestillation günstig auswirken.

Die kontinuierliche Arbeitsweise hat den weiteren Vorteil, daß das Wasser-Methanol-Gemisch vollkommen von Basen und Ammoniak befreit werden kann. Ein kleiner Rest davon würde übrigens bei der Methanol-Rückgewinnung in das Methanol gelangen und dadurch in den Prozess zurückgehen.

Zur Methanol-Rückgewinnung aus dem wässerigen Anfall ist nichts zu bemerken, weil sie grundsätzlich bekannt ist.

Die Trennung des Mono- und Diamins einerseits (Basenkonzentrierung von Triamin und Ammoniak andererseits) wurde bisher in einer 7 m langen Glockenboden-Kolonnen (68 Böden, 100 mm l.W.) vorgenommen. Wegen des Vor - liegens eines Dampfdruck-Maximums im Gemisch zwischen Ammoniak und Triamin gelang eine weitgehende Trennung der tertiären Base von den übrigen Basen.

Unter den herrschenden Versuchsbedingungen liegt das Maximum bei etwa 15 - 20 % Tri-Amin im NH_3 . Das Maximum ist wahrscheinlich sehr flach. Darüber sind genauere Untersuchungen im Gange. Deshalb empfiehlt sich ein größerer NH_3 -Überschuss. Bisher konnte erreicht werden, daß nach Abdestillieren des Ammoniaks das zurückbleibende Gemisch von Mono- und Diamin noch etwa 1 - 2 % an Triamin enthält.

Auch für die Basenkonzentrierung ist die kontinuierliche Arbeitsweise vorgesehen, und zwar in Glockenboden-Kolonnen, weil dann wahrscheinlich eine noch weitgehendere Entfernung des Ammoniaks aus dem Basengemisch möglich sein wird als bei periodischer Destillation, ohne daß merkliche Mengen prim. und sek.amins in das Destillat gelangen. Denn dabei kann stets im Gegensatz zur periodischen Arbeitsweise ein gleichmäßig zusammengesetzter sehr Mono- und Diamin-ärmer Rücklauf erhalten werden.

Bei Durchführung eines Ammoniakkreislaufes wird es zweckmäßig sein, zur besseren Austreibung des Triamins von den anderen Basen das Frisch-Ammoniak des Umsetzungsprozesses in den unteren Teil der Kolonne zuzusetzen.

b) Reinheitsgrad.

Die Trennung des Monamins von Diamin (Feindestillation) wurde bisher im Anschluss an das Abdestillieren des Ammoniaks in derselben Kolonne durchgeführt. Dabei machte sich sehr nachteilig bemerkbar, daß das Verhältnis von Blasengröße zum Kolonneninhalt an Flüssigkeit sehr klein war (etwa 5 : 1), daher fielen die Zwischenfraktionen im Vergleich zu den eigentlichen Hauptfraktionen sehr groß aus. So betrug der Anteil an etwa 94 %igem Monoamin auf das insgesamt erhaltene Monoamin bezogen etwa 80 %, beim Diamin, welches anschliessend aus dem Blaseneinsatz ausdestilliert wurde, sogar nur 55 %. Dieses besonders ungünstige Verhältnis beim Diamin erklärt sich aus dem Umstand, daß die gesamte Kolonne noch mit Diamin angefüllt war, welches mangels Blasensumpfs nicht daraus abgetrieben werden konnte.

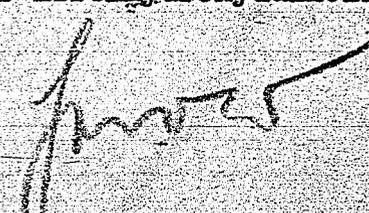
Für eine betriebsmäßige Destillation, welche zweckmäßig periodisch vorgenommen wird, müßte deshalb der Blaseninhalt ein sehr großes Vielfaches vom Kolonneninhalt sein. Dann würden sicher die Zwischenfraktionen nicht nur einen kleinen Anteil an der Gesamt-Amin-Menge betragen, sondern die großen Hauptfraktionen würden höher konzentriert anfallen. Weiter würde es sich empfehlen, das Diamin nicht nach jedem Blaseneinsatz abzudestillieren, sondern es anzusammeln und später nur mit vollem Blaseneinsatz davon abzudestillieren. Auch hierdurch würden Konzentration und Hauptfraktionsanteil steigen.

Diese Maßnahme hätte den weiteren Vorteil, daß während der Mono-Amin-Destillation praktisch nahezu konstanter Druck vorliegt, besonders wenn wie oben für die Basenkonzentration erwähnt, schon dabei die Entfernung des NH_3 praktisch vollständig geschehen ist. Nur bei der zeitweise vorzunehmenden Diamin-Destillation müßte dann vorübergehend eine kleine Druckstufe überwunden werden, welche durch den höheren Dampfdruck des Mono-Amins verursacht wird.

Nur durch eine besondere Kolonne für Diamin-Destillation liesse sich dieser an sich geringe Nachteil vermeiden.

c) Materialfragen

Als Kolonnenmaterial hat sich in allen Fällen, wo kein hochkonzentriertes Methanol auftritt, Aluminium bewährt. Schmiedeeisen wird von den wasserhaltigen Rohbasen leicht angegriffen und als Eisenhydroxydulkolloid gelöst.



Berichtesammlung des Versuchs-Laboratoriums

Bericht Nr. 340 530000454

3042-52
30/4.02

Laboratoriumsversuche zur Gewinnung von

Adipinsäure und Alkyladipinsäuren

Von Dr. Ing. H. J. Fröhlich

Leuna-Werke, den 10. 12. 1940.

Laboratoriumsversuche zur Gewinnung von
Adipinsäure und Alkyldipinsäuren.

Von Dr. Ing. H. J. Fröhlich.

Im Februar 1938 wurde in Leuna die erste Anlage zur Gewinnung von Adipinsäure in Betrieb genommen. In vorangegangenen Laboratoriumsversuchen waren die günstigsten Bedingungen festgelegt worden, unter denen die Oxydation von Cyclohexanol mit Salpetersäure vorzunehmen ist. Die beste Ausbeute von ungefähr 87 - 89 % der Theorie wird erhalten, wenn man 1 Mol Cyclohexanol in 8 Mole 62%ige, auf mindestens 60° vorgewärmte Salpetersäure unter gutem Rühren derart einfließen läßt, daß bei gleichzeitiger Kühlung die Reaktionstemperatur 80° C nicht übersteigt. Nach beendeter Cyclohexanol-Zugabe und Nachlassen der Stickoxyd-Entwicklung kristallisiert beim Abkühlen der Lösung auf 15° C die Adipinsäure weitgehend aus. Ihre Löslichkeit in der nach der Reaktion noch ungefähr 40 % HNO₃ enthaltenden Säure beträgt nur 0,47 %. Nach dem Abfiltrieren, Auswaschen mit eiskaltem Wasser und Umkristallisieren wird so eine rein weiße Säure erhalten, die nach dem Trocknen einen Schmelzpunkt von 151° C besitzt.

Im Verlauf dieser Arbeiten war eine Reihe von Fragen aufgetaucht, die durch Labor-Versuche beantwortet werden mußten. Diese Versuchsarbeiten lassen sich in zwei Gruppen einteilen:

- A. Versuche, die durch die Erfordernisse des Betriebes bedingt waren und
- B. Versuche, die zum Ziel hatten, die bisher benutzte Rohstoffgrundlage "Phenol" durch "Benzol" zu ersetzen.

A. Betriebsbedingte Labor-Versuche.

1) Gasanalytische Untersuchung der Cyclohexanol-Oxydation.

Die anfangs erwähnten Oxydationsbedingungen ergaben im Gegensatz zu den in der Literatur oder anderorts angegebenen weit bessere Ausbeuten.

530000456

So wird z.B. von Bouveault und Loquin (Bl. (4)3, 438) die Vorschrift gegeben, 300 g Cyclohexanol in 1620 g käufliche, siedende Salpetersäure während 3 Stunden einfließen zu lassen und das Reaktionsgemisch noch 10 Minuten im Sieden zu erhalten. Die Adipinsäure-Ausbeute soll bei dieser Arbeitsweise 52 % d.Th. betragen.

Holleman, van der Laan u. Slijper (R. 24, 23) lassen 100 g des durch Reduktion von Phenol mit Wasserstoff in Gegenwart von Nickel entstehenden Gemisches von viel Cyclohexanol und wenig Cyclohexanon in 1000 g siedende Salpetersäure vom spez. Gewicht 1.232,3%ig einlaufen. Der Siedepunkt dieser Salpetersäure liegt bei + 108° C.

Die von Dr. Kögler, Leuna, vorgenommenen Versuche zur Festlegung der optimalen Oxydationsbedingungen hatten gezeigt, daß Temperaturen über 80° C die Ausbeute herabsetzen. In der gleichen Richtung wirkt die Anwendung schwächerer Säure als 62%ige HNO₃.

Zweck und Ziel der Gasanalysen.

Bei diesen Versuchen war zunächst nur der Verlauf der Oxydationsreaktion hinsichtlich der Adipinsäure-Ausbeute untersucht worden. Neben dieser für die Ausnutzung des Rohmaterials (Cyclohexanol) wichtigen Frage interessierten auch die Umwandlung des Oxydationsmittels (HNO₃) und ein evtl. weitergehender oxydativer Abbau, desgleichen die Bildung niederer aliphatischer Säuren. Auf diese Fragen mußte die Analyse der bei der Reaktion entstehenden Abgase Antwort geben. Zur Durchführung der dahin zielenden Untersuchungen wurde eine modifizierte R u f f s c h e Apparatur verwandt, deren Aufbau durch nebenstehende Skizze wiedergegeben wird.

Oxydations-Apparatur.

In dem 500 ccm fassenden, mit gasdichtem Jenaer Schliffrohrer, Thermometer, Tropftrichter und langem Rückflußkühler versehenen Rundkolben wurde eine bestimmte Menge Salpetersäure vorgelegt, in der bei manchen Versuchen der Oxydationskatalysator gelöst oder suspendiert wurde. Nun wurden für jeden Versuch je 15,0 g Cyclohexanol oder SR II-Gemisch (ungefähre Zusammensetzung: 50 % Cyclohexanol, 30 % Methylanol und 20 % Dimethylanol) in den Tropftrichter eingewogen

530000457

und die im Kolben vorgelegte Säure durch Erwärmen des Wasserbades auf 60° C vorgewärmt. Gleichzeitig wurde die Gasapparatur mittels Wasserstrahl- und Quecksilberpumpe gut evakuiert. Am Schliff S konnten beide Apparaturen miteinander verbunden werden.

Beschreibung der Gasapparatur.

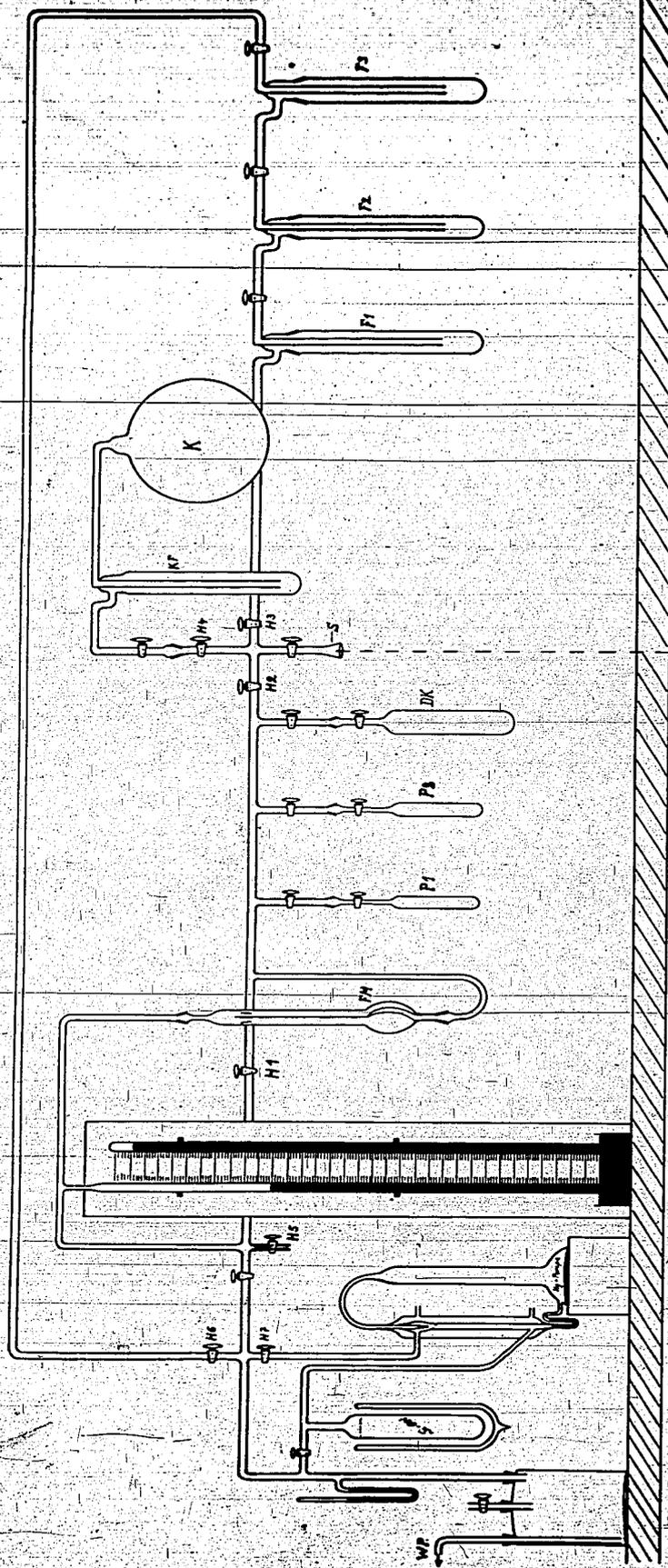
Die Apparatur zur Analyse des bei der Oxydation entstehenden Gasgemisches gliedert sich in zwei Hauptteile, die durch den Hahn H₁ voneinander getrennt sind. Der links des Hahnes H₁ befindliche Teil dient der Erzeugung des Vakuums und besitzt außer den beiden Pumpen ein Hg-Manometer, das mit dem Mantel des als Nullinstrument benutzten Glasfedermanometers verbunden ist. Der rechts vom Hahn H₁ gelegene Teil ist zur Aufnahme des Gasgemisches bestimmt und an den Innenraum des Glasfedermanometers angeschlossen. Die Druckmessung mit Hilfe eines Nullinstruments ist durch die Anwesenheit des quecksilberanreifenden Stickstoffdioxyds bedingt. Die zur Destillation und Kondensation der Gase benötigten Glaspulpen P₁ und P₂, der Dichtekolben DK, ein mit Ausfrierfalle versehener Glasballon K sowie drei Gasfallen F₁, F₂ und F₃ sind mittels Normalschliffen über einen Rohrstege miteinander verbunden. Der rechte Destillationsteil der Apparatur kann unter Umgehung des Federmanometers über die drei Gasfallen direkt durch die Hg- bzw. Wasserstrahlpumpe evakuiert werden.

Das Volumen des Glasballons K einschließlich der Kondensfalle KF bis zum Schliff am Hahn H₄ war durch Auswägen mit Wasser bestimmt worden. Auf die gleiche Weise wurde das Volumen des für die Bestimmung des Molekulargewichts einer Gasfraktion benötigten Dichtekolbens DK in mehreren Versuchen festgelegt. Nun wurde auf Grund des Boyle-Mariotte-schen Gesetzes $p \cdot v = \text{konst.}$ mit dem bekannten Volumen des Dichtekolbens und des Glasballons die verschiedenen Teilvolumina der Destillationsapparatur bestimmt. Die Empfindlichkeit des Glasfedermanometers gestattete, diese Volumenbestimmungen auf 0,5 ccm genau auszuführen.

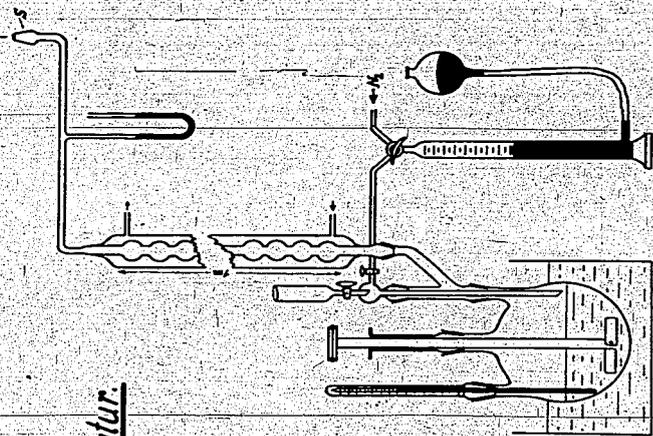
Nachdem, wie oben beschrieben, die Oxydationsapparatur vorbereitet und die Gasapparatur evakuiert worden waren, wurde ein Stickstoffstrom zur Entfernung des Luftsauerstoffs einige Zeit durch den Rührkolben geleitet. Dann wurden die Apparaturen A und B über den

530000458

A. *Apparatur zur Analyse des bei der Oxidation von Cyclohexanol mit HNO₃ entstehenden Gasgemisches.*



B. *Oxidations - Apparatur.*



Schliff S miteinander verbunden. B. war also zunächst mit einer Atmosphäre Stickstoff gefüllt. Nun wurde langsam mit dem Eintropfen des Cyclohexanols bzw. Alkylnols begonnen. Die Oxydationsreaktion setzte sofort ein, es entwickelten sich braune Gase und der Druck stieg an, was an dem in der Gasableitung befindlichen, mit Azetylentetrabromid gefüllten U-Manometer festgestellt werden konnte. Durch vorsichtiges Öffnen und Schließen des am Schliff S befindlichen Kapillarhahnes wurde gerade soviel Gas in die evakuierte Gasapparatur fortlaufend abgesaugt, daß in der Oxydationsapparatur möglichst genau eine Atmosphäre herrschte. Durch Berieseln mit kaltem Wasser wurde dafür gesorgt, daß die Reaktionstemperatur im Rührkolben $+ 70^{\circ}$ nicht überschritt. Im Durchschnitt war das Eintropfen von 15,0 g Cyclohexanol oder Alkylnol in 25 Minuten beendet. Darauf wurden weitere 25 Min. zur Beendigung der Nachreaktion gerührt und dann mit Hilfe des mit der Oxydationsapparatur in Verbindung stehenden Azotometers eine genau gemessene Menge Stickstoff durch die Apparatur langsam hindurchgeleitet, bis der Gasraum farblos geworden war. Die zu bestimmende Gasmenge, vermehrt um die bekannte Menge Spülstickstoff, befand sich nun in dem genau bekannten Volumen der Dest.Apparatur, welches von den Hähnen H_1 , H_3 und S begrenzt wurde. Das nach dem Versuch in der Oxydationsapparatur verbleibende Stickstoff-Volumen fällt aus der Rechnung heraus, da die Apparatur vor dem Versuch bereits mit 1 ata N_2 erfüllt war. Durch vorsichtiges Öffnen des Kapillarhahnes H_5 wurde der Druck im Glasfedermanometer genau ausgeglichen und aus dem am Hg-Manometer abgelesenen Druck, der Temperatur und dem bekannten App.Volumen die Gesamtgasmenge errechnet. Die auf $0^{\circ} C$ und 760 mm reduzierte Spülstickstoffmenge wurde davon abgezogen, sodaß die bei der Oxydation entstandene Gasmenge hinterblieb.

Die drei evakuierten Gasfallen F_1 , F_2 und F_3 wurden nun mit flüssigen Stickstoff enthaltenden Dewar-Gefäßen eingekühlt. Dann wurde durch vorsichtiges, langsames Öffnen des Hahnes H_3 das gesamte Gasgemisch durch die drei Gasfallen gesaugt, wobei die kondensierbaren Gasbestandteile wie NO , N_2O , NO_2 und CO_2 zurückgehalten wurden, während der nichtkondensierbare Stickstoff über die Pumpen abgesaugt wurde. Die mit fl. Stickstoff gefüllten Dewargefäße wurden von den drei Gasfallen entfernt und die Pulpe P_1 eingekühlt. Nun destillierte das

gesamte Kondensierbare nach P_1 . Darauf wurde der Hahn H_3 geschlossen und das Kondensat in das bekannte Apparaturnvolumen aufgasen gelassen. Aus der Druck- und Temperaturmessung wurde die Menge der kondensierbaren Gasbestandteile insgesamt berechnet. Die Differenz zwischen der Gesamtgasmenge (abzüglich Spülstickstoff) und dem Kondensierbaren ergab die Menge des bei der Oxydationsreaktion entstandenen Stickstoffs.

Nun wurde die mit dem Kolben K verbundene Gasfalle KF mit fl. N_2 eingekühlt. Das vorher den Apparaturnraum H_1 , FM, P_1 , S, H_3 und K erfüllende Kondensierbare wurde dadurch in KF niedergeschlagen.

Das Ende einer jeden Destillation ist selbstverständlich daran zu erkennen, daß sich am Schluß wieder das ursprüngliche Vakuum in der Apparatur einstellen muß. Ist dies nicht der Fall, so sind unkondensierbare Bestandteile dabei, die erst durch ein erneutes Abpumpen über mehrere, mit fl. N_2 gekühlte Gasfallen entfernt werden müssen.

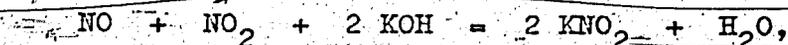
Nach dem Aufgasen des Kondensierbaren im Kolben K und der Falle KF wurde der Kolben am Hahn H_4 von der Dest. Apparatur abgenommen. Dann wurde eine abgemessene Menge einer 20%igen Kalilauge eingesaugt, deren CO_2 -Gehalt bekannt sein mußte und daher von Zeit zu Zeit überprüft wurde. Beim kräftigen Umschütteln des Kolbens verschwand allmählich die vom NO_2 herrührende braune Farbe des Gases. Nach einiger Zeit wurde der Kolben wieder am Hahn H_4 angesetzt und das über der Kalilauge stehende Restgas von N_2O und NO , soweit letzteres über das Verhältnis von $NO : NO_2 = 1 : 1$ im ursprünglichen Gasgemisch vorhanden gewesen war, langsam durch die drei mit fl. N_2 gekühlten Gasfallen $F_1, 2, 3$ abgesaugt. Das in den Fallen festgehaltene Kondensat bestand nun aus Eis, N_2O und NO . Nachdem in der Apparatur wieder das ursprüngliche Vakuum erreicht war, wurde der die KOH enthaltende Kolben abgenommen, die Kalilauge quantitativ in einen Meßkolben gebracht und mit CO_2 -freiem Wasser nachgespült. Von der aufgefüllten KOH wurden dann eine CO_2 -Bestimmung, eine Gesamtstickstoff-Bestimmung mit Arndt-scher Legierung und eine Nitrit-Stickstoff-Bestimmung mit $n/10$ $KMnO_4$ -Lösung ausgeführt.

530000461

Berechnung der Gas-
zusammensetzung.

Für die Berechnung der Gaszusammensetzung auf Grund der Analyse der KOH sind folgende drei Fälle zu berücksichtigen:

1.) NO und NO₂ sind genau im Molverhältnis 1 : 1 im Gasgemisch vorhanden, die Bildung von N₂O₃ ist gegeben. In diesem Falle reagiert das N₂O₃ mit der KOH nach folgender Gleichung:



d.h. es wird nur Nitrit und kein Nitrat gebildet.

Der bei der KMnO₄-Titration gefundene NO₂'-N-Wert muß also mit dem Gesamtstickstoff-Wert übereinstimmen.

2.) Es ist ein Überschuß von NO über das zur Bildung von N₂O₃ nötige Molverhältnis vorhanden. Hierbei wird nur der zur Bildung des N₂O₃ benötigte Teil des NO aus dem Gasraum weggenommen. Der Rest bleibt als Restgas über der Kalilauge unabsorbiert. In der KOH ist ebenfalls nur Nitrit gebildet worden.

3.) Es ist ein Überschuß von NO₂ vorhanden. In diesem Falle reagiert ein Teil des NO₂ nach Maßgabe des vorhandenen NO zunächst in Form von N₂O₃ nach der Gleichung 1) N₂O₃ + 2 KOH = 2 KNO₂ + H₂O; der Rest des NO₂, d.h. der Überschuß über das als N₂O₃ gebundene, reagiert dann nach der Gleichung 2) NO₂ + 2 KOH = KNO₃ + KNO₂ + H₂O. Für diesen Fall stellt sich die Berechnung des NO- und NO₂-Gehaltes dann folgendermaßen dar: Von der Gesamtstickstoffmenge wird zunächst der aus der KMnO₄-Titration berechnete Nitrit-Stickstoff abgezogen. Die Differenz entspricht dem Nitrat-Stickstoff. Da nun aber nach Gleichung 2) bei der Absorption des NO₂ die gleiche Menge NO₂'-N wie NO₃'-N entsteht, ist die dem im Gasraum vorhanden gewesenen NO entsprechende Menge aus der Differenz zwischen titriertem NO₂'-N und NO₃'-N zu errechnen. Zur deutlicheren Erklärung diene ein Beispiel:

Durch Analyse der KOH sei bestimmt worden: 1,58 g Gesamt-N
und 1,045 g Nitrit-N

dann ist

1.580 g Gesamt-N
- 1.045 g Nitrit-N
0.535 g Nitrat-N

530000462

Daraus errechnen sich:

$$\begin{aligned} 14 \text{ mg N} &= 22,4 \text{ ccm NO}_2 \\ 535 \text{ mg N} &= 856 \text{ ccm NO}_2 \end{aligned}$$

=====

Auf Grund der Gleichung 2:

$$\begin{aligned} &1,045 \text{ g Nitrit N (gesamt)} \\ - &0,535 \text{ g Nitrit-N (der dem NO}_2 \text{ entspr.)} \\ &0,510 \text{ g Nitrit-N (der dem NO entspr.)} \end{aligned}$$

$$28 \text{ mg N} = 22,4 \text{ ccm NO} \text{ und } 22,4 \text{ ccm NO}_2$$

$$510 \text{ mg N} = 408 \text{ ccm NO} \text{ und } 408 \text{ ccm NO}_2$$

=====

Ergebnis: $408 + 856 = 1264 \text{ ccm NO}_2$ und 408 ccm NO .

Anal y s e des R e s t g a s e s nach der KOH-Absorption:

Das in den drei Fallen F_1 , F_2 und F_3 befindliche Restgas bestand nun aus einem wasserdampfhaltenden Gemisch von NO und N_2O . Durch Destillation wurde zunächst das gesamte Restgas in der Falle F_3 gesammelt. Dann wurden zwei auf -40°C eingestellte Pentanbäder unter die Fallen F_1 und F_2 gebracht und das Restgas langsam durch diese Fallen nach der Pulpe P_1 destilliert. Bei dieser langsamen Destillation wurde die gesamte Feuchtigkeit in den beiden auf -40°C gekühlten Fallen zurückgehalten.

Zur Trennung des NO vom N_2O wurde nun unter die Pulpe P_1 ein auf -150°C eingestelltes Pentanbad gebracht. Der Siedepunkt des N_2O liegt bei $-88,7^\circ \text{C}$, der des NO bei $-151,8^\circ \text{C}$, d.h. das N_2O besitzt bei -150°C praktisch noch keinen Dampfdruck, während das NO bereits eine Atmosphäre Druck ausübt. Lag also NO vor, so stellte sich sofort ein erheblicher Druck ein, die Pulpe P_2 wurde mit fl. N_2 eingekühlt und das NO überdestilliert. Das Ende der Destillation war am Absinken des Druckes auf 0 zu erkennen. Nun befand sich also in P_1 das gesamte N_2O und in P_2 das NO. Die Bestimmung der Menge und des Molekulargewichts einer jeden Fraktion geschah in der Weise, daß zunächst die gesamte Gasfraktion in das aus Pulpe, Dichtekolben und Apparaturvolumen bestehende, bekannte Volumen aufgegasst und durch Druck- und

530000463

Temperaturmessung mengenmäßig bestimmt wurde. Dann wurde das Gewicht des im Dichtekolben befindlichen Gasteiles ermittelt und daraus gemäß der Formel:

$$M = \frac{62400 \cdot T \cdot G}{P \cdot V}$$

das Molekulargewicht berechnet.

G = Gewicht des Gases im Dichtekolben; T = absolute Temperatur;
P = Gasdruck in mm Hg; V = Volumen des Dichtekolbens.

Beispiel einer Gasanalyse.

Oxydation Nr. 12 vom 24.6.39.

Im Rührkolben vorgelegt: 126 g 62%ige HNO_3 und 100 mg V_2O_5 .

Bei 60°C zugetropft: 15,0 g Cyclohexanol in 20 Min.; Nachreakt.: 20 Min.
Angewandte Spül-Stickstoff-Menge: 947,0 ccm; p : 744,0 mm; t : $24,2^\circ\text{C}$;

$$v_o = \frac{744 \cdot 947 \cdot 273}{760 \cdot 297,2} = 852,0 \text{ ccm Spül-N}_2 \text{ unt. Norm.}$$

Erhaltene Gesamtgasmenge : p = 408 mm; v = 11171,21 ccm; t = $24,4^\circ\text{C}$.

$$v_o = \frac{408 \cdot 11171,21 \cdot 273}{760 \cdot 297,4} = 5505 \text{ ccm Gas einschl. Spülstickstoff,}$$

d.h. 5505 ccm
- 852 ccm

4653 ccm gesamte bei der Reaktion entstandene Gasmenge.

Bestimmung des Kondensierbaren: p = 306,5 ; v = 11171,21 ccm; t = $20,7^\circ\text{C}$;

$$v_o = \frac{306,5 \cdot 11171,21 \cdot 273}{760 \cdot 293,7} = 4190 \text{ ccm kondensierbarer Gasteil.}$$

Demnach sind: $4653 - 4190 = 463$ ccm Stickstoff = 9,95% N_2 .

Zur Absorption angewandt: 195 ccm KOH, welche auf Grund einer CO_2 -Blind-Bestimmung bereits 106,8 mg CO_2 enthielten.

530000465

d.h. die auf Grund der Analyse der KOH und der Restgasbestimmung errechnete Menge des Kondensierbaren differiert gegen die tatsächlich gemessene um 43,5 ccm, das sind 1,03 %.

E r g e b n i s :

465,0 ccm CO ₂	=	9,90 %	CO ₂
689,5 ccm NO ₂	=	14,68 %	NO ₂
294,0 ccm NO	=	6,26 %	NO
2785,9 ccm N ₂ O	=	59,30 %	N ₂ O
463,0 ccm N ₂	=	9,86 %	N ₂
<hr/>			
4696,5 ccm		100,00 %	

Bei der Oxydation von 15,0 g Anol wurden nach dem Trocknen 18,50 g trockene Rohadipinsäure erhalten. Die Analyse der Säure ergab: 99,7 % Adipinsäure, 0,140 % N enthaltend. Ausbeute demnach: 84,5 % d.Th. An Filtrat wurden 95 ccm = 123,60 g erhalten. Es enthielt 43,7 % HNO₃ und 9,4 % organische Säure (berechnet als Adipinsäure).

Zur Feststellung des wiederverwertbaren Stickstoffs wurde auf Grund der Analyse der Adipinsäure und des Filtrats sowie der Gasanalyse die Verteilung des angewandten Stickstoffs errechnet. Zu diesem Zweck wurden sämtliche N-enthaltenden Gasbestandteile auf g Stickstoff umgerechnet.

Angewandt wurden: 125 g 62%ige HNO₃ = 17,22 g N.

Die Reaktionsprodukte enthielten Stickstoff:

Verlust N		Wiedergewinnbarer N	
Adipinsäure:	0,026 g N = 0,15 % N	Filtrat:	12,01 g N = 69,80 % N
gasf. N ₂ :	0,579 g N = 3,36 % N	NO :	0,184 g N = 1,07 % N
Lachgas:	3,485 g N = 20,24 % N	NO ₂ :	0,431 g N = 2,56 % N
	<hr/>		<hr/>
	23,75 % N		73,43 % N.

Das Verhältnis von wiedergewinnbarem Stickstoff zu verlorengangenenem ist

in der Gasphase:

530000466

NO : 0,184 g N

N₂ : 0,579 g N

NO₂ : 0,431 g N

N₂O : 3,485 g N

0,615 g N

4,064 g N

d.h. 13,15 % N sind wiederverwertbar:

Aus obiger Aufstellung ist ersichtlich, daß die Hauptmenge des Stickstoffs (~ 70 %) in dem Filtrat der Adipinsäure steckt. Aus diesem Grunde wurde auch bald dazu übergegangen, den HNO₃-Gehalt des Filtrats durch Einleiten von Stickoxyden und Luft wieder auf die für eine neue Oxydation benötigte Höhe von 62 % aufzukonzentrieren. In betrieblichem Maßstabe hat sich hierbei gezeigt, daß diese Maßnahme solange wiederholt werden kann, bis durch Anreicherung der als Nebenprodukte entstehenden, organischen Säuren wie Bernstein- und Glutarsäure die Kristallisation und Filtration der Adipinsäure sehr erschwert wird. Wenn der Fremdsäurespiegel im Filtrat ungefähr 10 - 11 % erreicht, kristallisiert die Adipinsäure derart feinkörnig aus, daß das Absaugen der Säure auf den Nutschen Schwierigkeiten bereitet. In diesem Falle wird der Fremdsäurespiegel zweckmäßig durch Abgabe eines Teiles des Filtrats und Zusatz von frischer 62%iger HNO₃ erniedrigt und der Prozeß des Aufkonzentrierens kann nun wiederholt durchgeführt werden.

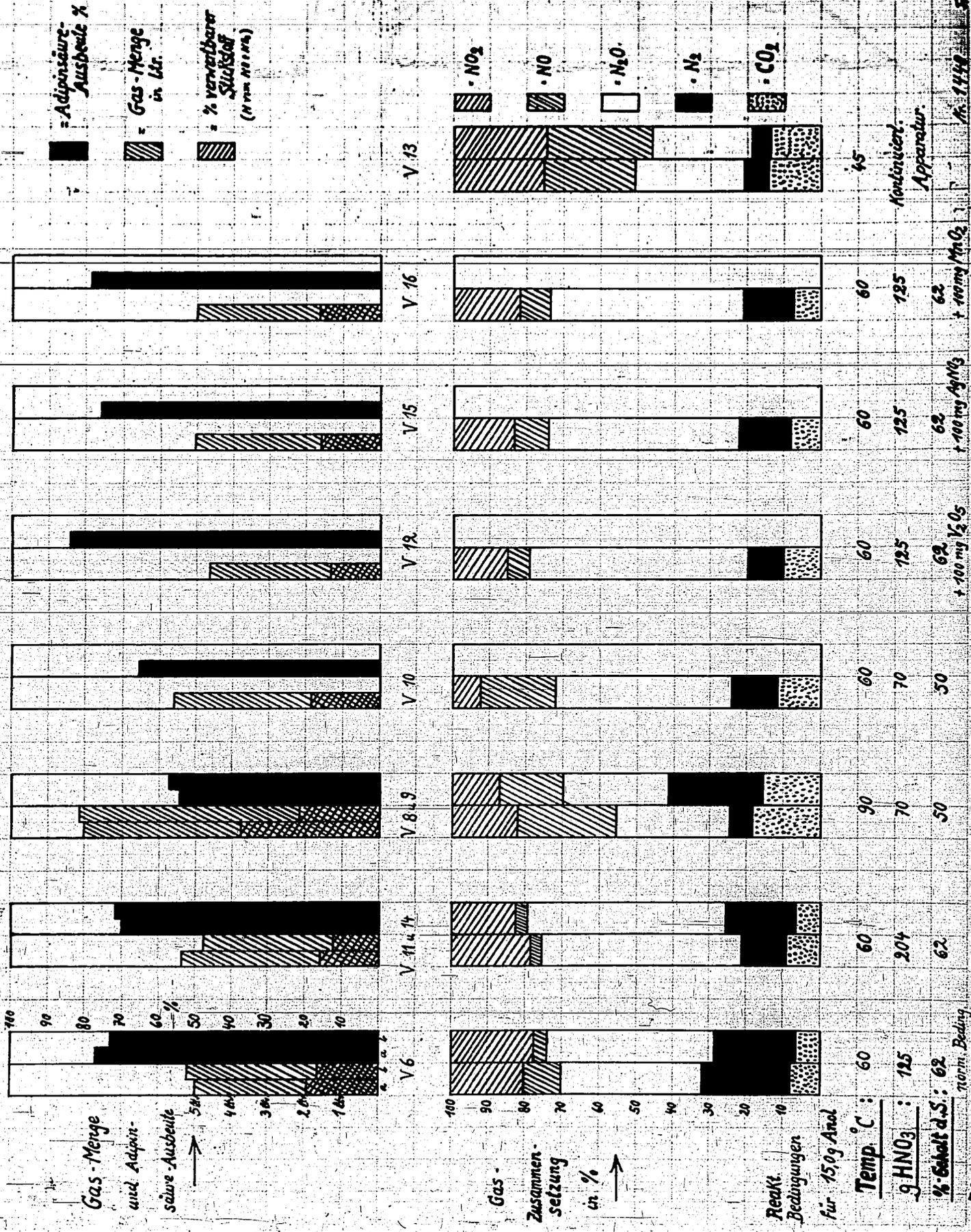
Die Ergebnisse einer Reihe derartiger Gasanalysen sind in den umstehenden Tabellen I und II graphisch dargestellt.

Es ist deutlich zu erkennen, daß die ^{erwähnten} ~~ersten~~ Oxydationsversuche bei + 60° C unter Anwendung 62%iger HNO₃ im Molverhältnis 8 : 1 die höchsten Ausbeuten liefern. Diese Arbeitsbedingungen werden auch im Großen angewandt und künftig mit Normalbedingungen bezeichnet. Höhere Temperatur und dünnere Säure verschlechtern die Ausbeuten erheblich. Weiter ist der günstige Einfluß der Oxydationskatalysatoren gemäß DRP 473960 der Denhdag, vor allem des V₂O₅, erkennbar. Der CO₂-Gehalt der Abgase steht im umgekehrten Verhältnis zu den bei den verschiedenen Oxydationsbedingungen erzielbaren Ausbeuten. Mit sinkender Ausbeute steigt der CO₂-Gehalt in der Gasphase. Dies ist auf die Bildung von niedriger molekularen Nebenprodukten zurückzuführen. Während unter den Normalbedingungen die gesamte Gasmenge ungefähr 5 L und der wiederverwertbare Stickstoff-

530000457

Tab. I.

Oxydation von Cyclohexanol



zwischen 15 und 18 % betragen, liegt der letztere bei höherer Temperatur und dünnerer Säure zwischen 25 und 30 %, und die Gesamtgasmenge steigt auf 8 L an. Die damit gleichlaufenden Verluste an organischer Substanz drücken sich durch ein Ansteigen des CO_2 -Gehaltes aus.

Die Oxydation der Alkyl-Cyclohexanole zeigt genau den gleichen Verlauf, sodaß sich eine besondere Erörterung der Ergebnisse erübrigt.

Der in der Tabelle I mit V 13 bezeichnete Versuch betrifft die Analyse der aus einer halbttechnischen, kontinuierlichen Oxydationsanlage gewonnenen Gasproben. Im Gegensatz zur diskontinuierlichen Arbeitsweise im Betriebe werden bei diesem Verfahren Salpetersäure und Cyclohexanol unter Druck in einer Mischdüse zusammengeführt, und die eigentliche Oxydationsreaktion geht in einer geheizten Rohrschlange vor sich. In einem angeschlossenen, größeren Behälter findet die Nachreaktion statt und aus dem fertigen Reaktionsgemisch kristallisiert die Adipinsäure beim Erkalten aus. Die Analyse zeigte nun, daß die Gaszusammensetzung ungünstiger war als bei der diskontinuierlichen Arbeitsweise. Der höhere CO_2 -Gehalt der Abgase läßt auf das Auftreten unerwünschter Nebenreaktionen und damit geringerer Ausbeuten schließen.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, daß die Ergebnisse der Gasanalysen die bereits vorher bei anderer Zielsetzung gemachten Erfahrungen bezüglich der optimalen Oxydationsbedingungen völlig bestätigten und außerdem zeigten, daß mit einem Stickstoffverlust von ungefähr 23% des angewandten N gerechnet werden muß.

Die Möglichkeit einer Verwertung des entstehenden Lachgases wurde bisher noch nicht bearbeitet. Bei Gewinnung von N_2O würden sich die Stickstoffverluste auf 4 - 5 % herabdrücken lassen.

2.) Versuche zur Gewinnung von Alkyldipinsäuren.

Nach der Oxydation von Inolgemisch, bestehend aus etwa 50 % Cyclohexanol, 30 % Methanol und 20 % Dimethanol, welches aus SR II Phenolöl gewonnen wurde, kristallisiert beim Abkühlen nur die dem Cyclohexanol entsprechende Adipinsäure aus, Methyl- und

530000470

Dimethyl-Adipinsäure bleiben in Lösung. Es zeigte sich, daß die direkte Gewinnung der beiden löslichen Alkyladipinsäuren durch Eindampfen unter Atmosphärendruck zu stark dunkel gefärbten, schmierigen Produkten führte. Aus diesem Grunde wurde bald dazu übergegangen, das Eindampfen im Vakuum vorzunehmen. Als Eindampfapparatur wurde ein üblicher Claisen-Kolben verwendet, auf dessen einem Hals ein T-Stück mit Tropftrichter und die Siedekapillare mittels Normalschliff aufgesetzt waren. An den Kolben waren ein langer Liebig-Kühler und ein mit Eis gekühlter Rundkolben als Vorlage angeschlossen. Das Vakuum wurde durch eine gut wirkende Wasserstrahlpumpe erzeugt und mit einem U-Manometer fortlaufend kontrolliert.

Um den Verlauf des Eindampfens aufzuklären, wurden gleich große Fraktionen des Destillats während der Destillation abgenommen und analysiert. Der HNO_3 -Gehalt wurde durch eine Titration mit Phenolphthalein ermittelt. Durch Abzug der der Salpetersäure entsprechenden Menge NaOH von der gesamten verbrauchten Menge NaOH wurde dann der Gehalt an organischer Säure errechnet. Da zweibasische organische Säuren nicht wasserdampflich sind, konnte es sich in diesem Falle im wesentlichen nur um Monokarbonsäuren handeln. Die zum Eindampfen gelangende Menge Lösung wurde vor dem Einsatz in den Claisen-Kolben genau analysiert und volumetrisch bestimmt, sodaß die Menge der anfangs eingeführten Salpetersäure bekannt war. Aus der Bestimmung der in den einzelnen Fraktionen übergegangenen HNO_3 -Menge konnte nun rechnerisch die während der einzelnen Phasen des Eindampfens im Kolben zurückgebliebene Salpetersäure festgelegt werden.

Bei diesen Versuchen wurde folgendes festgestellt:

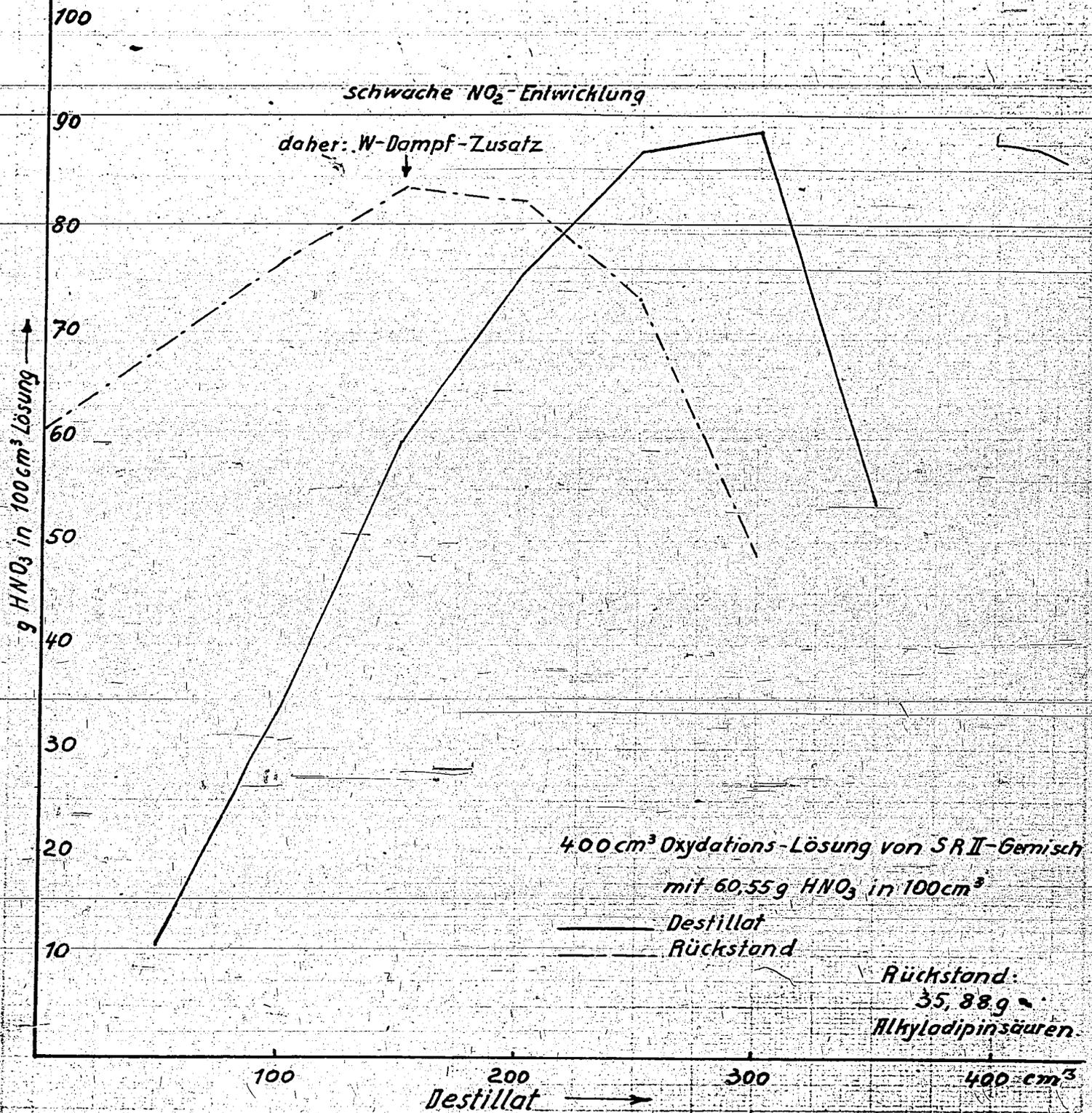
Hatte das zur Eindampfung gelangende Filtrat der Adipinsäure anfangs 45 % HNO_3 , so ging zunächst eine ungefähr 17%ige Säure über; die Konzentration der im Kolben zurückbleibenden Säure stieg allmählich an; in dem Augenblick, wo diese ungefähr 58 % erreichte, trat eine offenbar durch Einwirkung der Salpetersäure auf organische Substanz hervorgerufene Entwicklung größerer Mengen von Stickoxyden ein. Die dadurch bedingte Druckentwicklung war derart stark, daß der

Unterdruck in der Apparatur fast aufgehoben wurde. Das bei dieser Art des Eindampfens erhaltene Produkt war eine gleichfalls stark dunkel gefärbte Masse, die zwar bereits wesentlich konsistenter war als die unter Atmosphärendruck erhaltene. Außer der lebhaften NO_2 -Entwicklung trat noch ein sehr starkes Schäumen der Masse im Dest.Kolben ein, sodaß manchmal Teile des Kolbeninhalts mitübergerissen wurden.

Zur Behebung aller dieser Schwierigkeiten wurde zunächst versucht, kurz vor dem Eintreten des Schäumens und der NO_2 -Entwicklung kleine Portionen Wasser zuzusetzen, um damit die Konzentration der Salpetersäure im Kolben zu erniedrigen. Der gewünschte Effekt trat zwar ein, die NO_2 -Entwicklung und das Schäumen hörten sofort auf, die Destillationsdauer wurde aber durch diese Maßnahme wesentlich verlängert, sodaß dazu übergegangen wurde, anstelle von Wasser Wasserdampf während der Destillation in den Kolben einzublasen. Die Anwendung von Wasserdampf erbrachte jedoch nicht die gewünschte Verkürzung der Destillationsdauer, sodaß es also im Endeffekt gleichgültig war, ob man Wasserdampf oder öfters kleine Portionen Wasser zusetzte. Im Labor-Versuch wurde nun so verfahren, daß zunächst bis zur beginnenden schwachen NO_2 -Entwicklung ohne Zusatz eingedampft und dann ungefähr 5 % des ursprünglich angewandten Flüssigkeitsvolumens während der Destillation langsam eingetropfelt wurde. Nun wurde wiederum bis zur eben beginnenden NO_2 -Entwicklung weiter eingedampft und eine zweite Portion von 5 % Wasser zusetzt. Diese Maßnahme wurde solange fortgesetzt, bis beim weiteren Eindampfen die Gasentwicklung nicht mehr auftrat und ein in der Wärme zähflüssiges, gelb gefärbtes Produkt entstand, das dann beim Abkühlen zu einer gelben, fast festen Masse erstarrte, die ungefähr die Konsistenz von Margarine aufwies. Die bei dieser Art der Destillation auftretenden Konzentrationsverhältnisse der Salpetersäure im Destillat und in der Destillierblase sowie die Fahrweise des Verfahrens sind aus umstehendem Kurvenbild zu ersehen. In mehreren Versuchen wurde festgestellt, daß das zur Erreichung des oben beschriebenen Effektes nötige Minimum an Wasser ungefähr 22 % des Anfangsvolumens der einzudampfenden Flüssigkeit betragen muß.

530000472

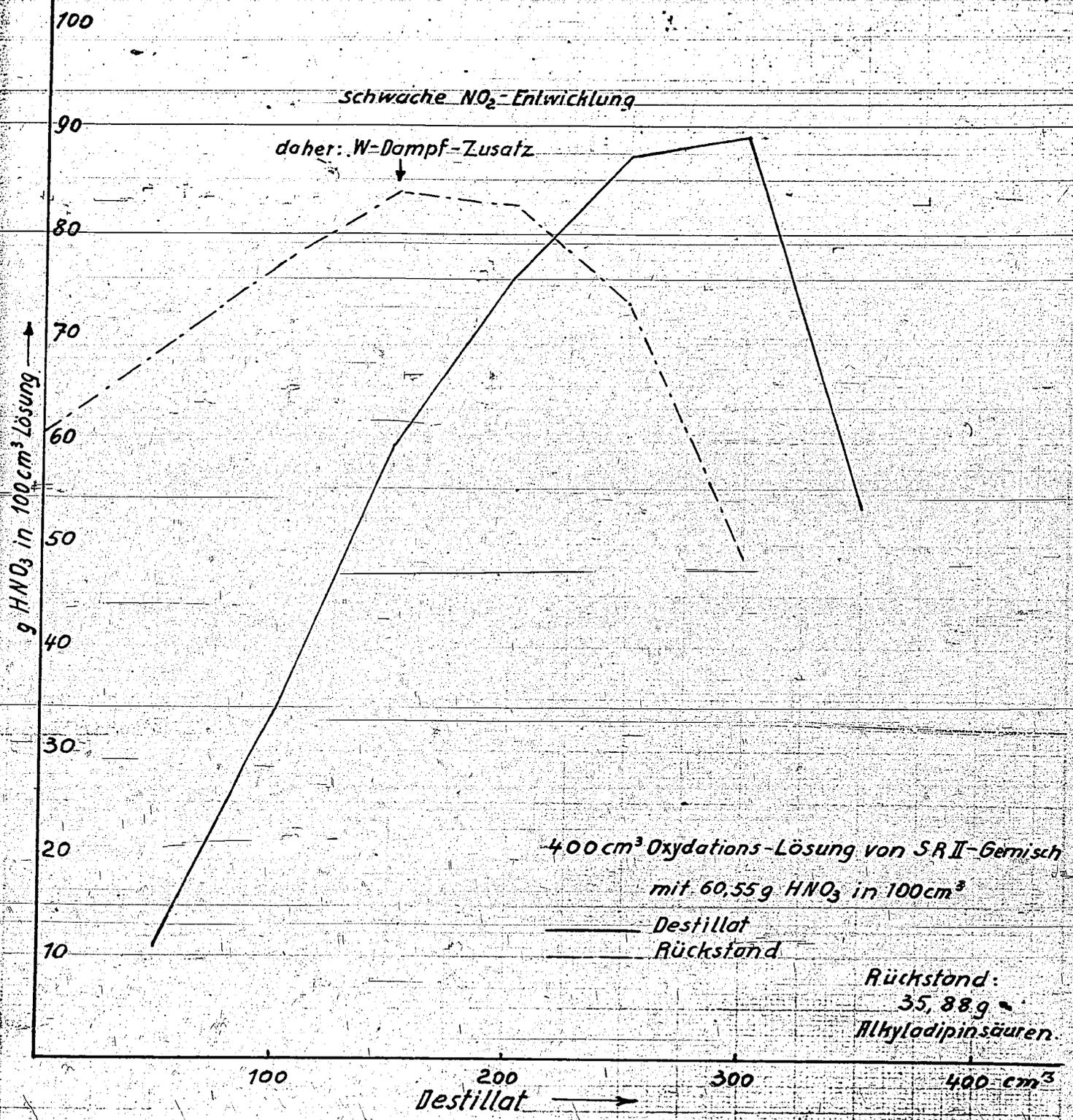
HNO₃ Entfernung aus Alkyldipinsäure-Lösungen.



Vacuum-Eindampf-Versuche Alkyl-Adipinsäure
mit Zusatz von Wasserdampf. Versuche Fr.

530000472

HNO₃ Entfernung aus Alkyldipinsäure-Lösungen.



Vacuum-Eindampf-Versuche Alkyl-Dipinsäure
mit Zusatz von Wasserdampf. Versuche fi.

Bei einem Vakuum von 20 mm Hg destilliert anfangs die verdünnte Salpetersäure bei 44°C ; allmählich steigt die Destillationstemperatur auf 55°C ; bei dieser Temperatur geht die Hauptmenge über. Um gegen Ende der Destillation die letzten Anteile Wasser bzw. verdünnte Säure aus der bereits zähflüssig gewordenen Masse herauszubekommen, muß die Badtemperatur des Dest.Kolbens langsam auf eine Maximaltemperatur von $+110^{\circ}\text{C}$ erhöht werden. Ein Überschreiten dieser Temperatur führt immer zu einer Braunfärbung des Produktes. Außerdem ist es von großer Wichtigkeit, die Aufhebung des Vakuums zwecks Ausfüllen des Produktes erst dann vorzunehmen, wenn die Temperatur der Masse unter 60°C gesunken ist, da andernfalls weitergehende Zersetzung unter Verfärbung der Alkyladipinsäuren leicht eintritt.

Bei 55°C bis 60°C ist die Masse eben noch geschmolzen und gießbar. Beispiel: 200 g eines SRII-Phenol-Gemisches wurden mit 1634 g 61,7%iger Salpetersäure bei 60°C oxydiert. Nach dem Abkühlen der Reaktionslösung wurden 139,5 g Rohadipinsäure (90,52 % Adipinsäure) abgeschieden und abfiltriert. Das Filtrat der Adipinsäureabscheidung 1565,3 g ($d_{20} = 1,301$) mit 44,1 % HNO_3 wurde bei 20 mm unter Zusatz von 22 % Wasser (bezogen auf das einzudampfende Flüssigkeitsvolumen) eingedampft. Dabei wurden 135 g eines hellgelben, bald erstarrenden Rückstandes erhalten, der geringe Mengen Bernstein- und Glutarsäure enthält und im wesentlichen aus Methyl- und Dimethyl-adipinsäure besteht.

3) Versuche zur Reinigung von salpetersauren Abfallsäuren und Alkyladipinsäuren.

1) Beim Abnutschen der Adipinsäure aus dem salpetersauren Reaktionsgemisch fallen verhältnismäßig große Mengen Abfallsäure mit einem Gehalt von etwa 38 - 40 % HNO_3 an. Diese werden im Großen durch Verarbeitung zu Kalksalpeter beseitigt. Die Abfallsäuren enthalten Stoffe, die das Auflösen von Kalk durch starkes Schäumen und die Qualität des Kalksalpeters durch Gelbfärbung beeinträchtigen. Über die Art dieser Verunreinigungen war nichts Genaues bekannt; es wurden organische Nitroverbindungen vermutet. Zur Beseitigung dieser Störungen, die unregelmäßig und verschieden stark auftraten, wurden Adsorptions- und Reduktionsversuche ausgeführt.

Der direkte Zusatz von A-Kohle zum salpetersauren Filtrat der Adipinsäure-Abscheidung war nicht angängig, da selbst bei einer Verdünnung des Filtrats mit Wasser im Verhältnis 1 : 50 eine lebhafte Reaktion mit der A-Kohle unter Gasentwicklung eintrat. Es wurde daraufhin eine Spezialentfärbungskohle "Carboraffin-Kohle" angewandt, welche zwar mit dem salpetersauren Filtrat nur sehr schwach reagierte, aber auch keinen Entfärbungseffekt gab. Auch nach dem Wegkochen der Nitrose brachte der Zusatz von C-Kohle nicht einmal eine Aufhellung der Farbe. Es wurde, wie erwähnt, vermutet, daß die gelbe Farbe des Filtrats sowohl wie die der Eindampfrückstände durch organische Nitroverbindungen verursacht sind. Diese sollten durch Reduktion in Aminverbindungen übergeführt werden. Aus diesem Grunde wurde das Filtrat nach dem Wegkochen der Nitrose mit reduzierenden Stoffen wie Eisenfeile, Zinkstaub, Formaldehyd und schwefliger Säure behandelt. Diese Versuche scheiterten aber sämtlich an der Anwesenheit der Salpetersäure. Wurde die Lösung mit Lauge oder Ammoniakwasser genau neutralisiert, verstärkte sich ihre Färbung und die Zugabe von A- oder C-Kohle sowie von Silikagel blieb gänzlich ohne Einwirkung.

Versuche zur Reinigung der gelbgefärbten Alkyladipinsäuren wurden durch Zuhilfenahme von Reduktionsmitteln begonnen. So wurden z.B. 150 g Roheindampfrückstand in wenig heißem Wasser gelöst und die Lösung mit 40%iger Natronlauge auf ein p_H von 7,0 eingestellt. Dann wurden ungefähr 12 g ARNETT'sche Legierung zugesetzt und einige Stunden gekocht, wobei merkliche Mengen Ammoniak entwichen. Darauf wurde die Lösung mit konz. Salzsäure stark angesäuert und im Vakuum zur Trockene eingedampft. Der Rückstand wurde am Rückflußkühler während 2 Stunden mit Propyläther gekocht, die Lösung abfiltriert und der Äther im Vakuum abdestilliert. Es blieben 65,0 g gelb gefärbter Rückstand, der nur noch 0,00978 % N enthielt.

Trotz des erheblichen Rückganges im Stickstoffgehalt war kein Unterschied in der Farbe des Ausgangsmaterials und des behandelten Produktes festzustellen.

Auch das Einleiten von SO_2 in geschmolzenen Eindampfrückstand blieb ohne Erfolg. Die Farbe war eher noch dunkler geworden.

Da die Reduktionsversuche ergebnislos verlaufen waren, wurde versucht, die gelbe Färbung der Rückstände mit Hilfe von selektiv wirkenden Lösungsmitteln zu entfernen. Hierbei wurde festgestellt, daß Äther, Essigester, Azeton und Alkohol die gesamte Substanz leicht ohne

Rückstand lösen. Pentan, Benzin und Schwefelkohlenstoff lösen dagegen nichts.

Eine Sonderstellung nehmen Benzol und Chloroform ein, da beide Lösungsmittel nur Methyl- und Dimethyl-Adipinsäure, nicht aber Adipinsäure lösen. Die Gelbfärbung verursachenden Körper wurden ebenfalls mitgelöst, sodaß eine weiße Adipinsäure im Rückstand verblieb. Die benzolische oder CHCl_3 -Lösung der Alkyladipinsäuren geht natürlich beim Abdampfen des Lösungsmittels wiederum stark gelb gefärbte Rückstände. Auf Grund der Analyse der bei der Extraktion mit Benzol oder Chloroform im Rückstand verbleibenden Adipinsäure wurde festgestellt, daß für den Zweck der Abtrennung der Adipinsäure in möglichst reiner Form Chloroform das geeignetere Lösungsmittel ist. Selbst bei einer Extraktion mit kaltem CHCl_3 gelingt eine gute Trennung der Säuren.

Der eigentlich beabsichtigte Effekt, nämlich die Beseitigung der färbenden Verunreinigungen, gelang aber auch auf diese Weise nicht.

Nun wurde versucht, die Entfärbung der Alkyladipinsäuren nach der Abtrennung der Adipinsäure mittels CHCl_3 -Extraktion durch Vakuum-Destillation zu erreichen. Zu diesem Zweck wurden 200 g Eindampfrückstand zweimal kalt mit je 200 ccm Chloroform extrahiert. Der Rückstand betrug 70 g = 35 % reine Adipinsäure vom Schmelzpunkt 151°C .

Die chloroformische Lösung der Alkyladipinsäuren wurde zunächst unter Atmosphärendruck eingeeengt, dann wurde der Rest des Chloroforms im Vakuum entfernt. Der nunmehr verbleibende Rückstand wurde unter Zuhilfenahme einer Quecksilberpumpe bei 1 mm destilliert. Bei 73°C ging ein intensiv gelb gefärbtes Destillat über, welches nach dem Abkühlen auf Zimmertemperatur flüssig blieb. Oberhalb 100°C bis 200° ging der gesamte übrige Rückstand über, ohne daß ein Haltepunkt des Destillationsthermometers zu beobachten gewesen wäre. Dieses Destillat (125,7 g) erstarrte beim Abkühlen zu einem gut kristallisierenden, nur noch ganz schwach gelblich gefärbten Produkt. 125,7 g = 62,8 %.

Im Destillationskolben blieb ein kohligter Rückstand von

Die Voraussetzung für ein Gelingen der Vakuum-Destillation von Alkyladipinsäuren ist: 1) die vorangegangene Abtrennung der Adipinsäure mittels Chloroform-Extraktion, da diese infolge ihres höheren Siedepunktes schwerer destilliert und zur Verkrackung neigt und 2) die Anwendung eines guten Vakuums. Der mit einer guten Wasserstrahlpumpe erzielbare Druck von 10 - 12 mm Hg abs. reicht nicht aus, es muß mindestens 1 mm oder noch darunter erreicht werden, um eine thermische Zersetzung der organischen Substanz zu verhindern.

4) Destillationsanalysen des als Ausgangsmaterial verwandten Cyclohexanols und SR II-Gemisches.

Um die Vermutung zu bestätigen, daß es sich bei den gelb gefärbten Verunreinigungen der Alkyladipinsäuren um Nitroverbindungen handelt, die durch Einwirkung der Salpetersäure auf im Cyclohexanol oder Alkylanol-Gemisch vorhandene Phenole entstanden sein können, wurden einige vergleichende Siedeanalysen von verschiedenen Ausgangsmaterialien vorgenommen, deren einzelne Fraktionen dann einer Oxydation unterworfen wurden. Als beste Destillationseinrichtung für diesen Zweck hat sich die bekannte Widmer-Kolonne erwiesen, diese hatte eine Länge von 260 mm und lieferte bei langsamen Destillieren ausgezeichnete Ergebnisse, wie an Hand von Kontroll-Destillationen von Gemischen bekannter Zusammensetzung nachgewiesen wurde. Die in der neuesten Literatur empfohlene Feindestillationskolonne von H. Grosse-Oetringhaus (Zell und Kohle 16/35 (1939) 599) wurde ebenfalls geprüft, hatte aber den Nachteil, daß sie verhältnismäßig große Substanzmengen erfordert und außerdem einen zu großen Teil der zuletzt übergelassenen Fraktion in dem 850 mm langen Dest.-Rohr zurückhält. Die Handhabung der Widmer-Kolonne gestaltete sich wesentlich einfacher und brachte bei einiger Übung und vorsichtigem Destillieren mindestens gleich gute Ergebnisse.

Die Beurteilung der einzelnen Destillationsfraktionen geschah in der Weise, daß diese gesondert mit Salpetersäure oxydiert wurden; dann wurde die Adipinsäure abfiltriert und mit dem salpetersauren Filtrat Kalisalpeterproben hergestellt, deren Färbungen untereinander verglichen wurden.

Bei der Verarbeitung eines aus Phenolöl SRII gewonnenen Anolgemisches wurde z.B. gefunden:

530000478

Kolonnen:

Einsatz: 724,7 g

Kolonnen:	Einsatz:	Farbe d. Kalksalpeters
1. Fraktion: 97-160° C	14,4 g = 1,9 %	rein weiß
2. Fraktion: 162-164° C	497,4 g = 67,0 %	rein weiß
3. Fraktion: 164-171° C	163,2 g = 22,0 %	schwach gelblich
4. Fraktion: 171-201° C	51,2 g = 6,9 %	intensiv gelb
Rest:	8,5 g = 1,1 %	
	<u>98,9 %</u>	

Die aus den Filtraten der Adipinsäure unter Zusatz von Wasser im Vakuum hergestellten Alkyldipinsäuren zeigten bezüglich der Färbung genau das gleiche Bild wie die Kalksalpeterproben.

Damit war die Vermutung bestätigt, daß die um 180° oder höher siedenden phenolischen Verunreinigungen (bezw. deren Hydrierungsprodukte) der Ausgangsmaterialien die Ursache für die Gelbfärbung der Produkte und der Absäuren bilden.

Auf Grund dieses Erkenntnis wurde nun dafür gesorgt, daß die im Betrieb zur Oxydation gelangenden Cyclohexanole und Alkylole vorher einer Destillation unterworfen wurden. Dadurch wurden die oben erwähnten Schwierigkeiten bei der Herstellung des Kalksalpeters weitestgehend beseitigt. Ebenso verschwand die intensiv gelbe Farbe der Alkyldipinsäure-Siedampfrückstände. Die Reaktionsprodukte waren normalerweise nur noch ganz schwach gelblich gefärbt.

B. Versuche, die bisher benutzte Rohstoffgrundlage "Phenol" durch

=====
"Benzol" zu ersetzen.
=====

Die bisher bekannten Verfahren zur Gewinnung von Adipinsäure gehen im wesentlichen vom Rohstoff Phenol aus, der durch Hydrierung Cyclohexanol liefert. Da Phenol kein billiger Rohstoff ist und außerdem für zahlreiche andere Produktionen benötigt wird, sollte zunächst in Labor-Versuchen die Möglichkeit untersucht werden, unter Vermeidung von Phenol von anderen Verbindungen auszugehen. Als einfachster Weg ergab sich hier die Oxydation von Cyclohexan, evtl. seiner Derivate. Im Verlauf der Beschäftigung mit dem Problem wurden folgende Reaktionsmöglichkeiten untersucht:

520000478

Kolonnen:

Einsatz: 724,7 g

1. Fraktion: 97-150° C	14,4 g = 1,9 %	Farbe d. Kalksalpeters: rein weiß
2. Fraktion: 162-164° C	497,4 g = 67,0 %	rein weiß
3. Fraktion: 164-171° C	163,2 g = 22,0 %	schwach gelblich
4. Fraktion: 171-201° C	51,2 g = 6,9 %	intensiv gelb
Rest:	3,5 g = 0,5 %	
	98,9 %	

Die aus den Filtraten der Adipinsäure unter Zusatz von Wasser im Vakuum hergestellten Cyclohexandicarbonsäuren zeigten bezüglich der Färbung genau das gleiche Bild wie die Kalksalpeterproben.

Damit war die Vermutung bestätigt, daß die um 180° oder höher siedenden phenolischen Verunreinigungen (bezw. deren Hydrierungsprodukte) der Ausgangsmaterialien die Ursache für die Gelbfärbung der Produkte und der Absäuren bilden.

Auf Grund dieser Erkenntnisse wurde nun dafür gesorgt, daß die im Betrieb zur Oxydation gelangenden Cyclohexanole und Alkylanole vorher einer Destillation unterworfen wurden. Dadurch wurden die oben erwähnten Schwierigkeiten bei der Herstellung des Kalksalpeters weitestgehend beseitigt. Ebenso verschwand die intensiv gelbe Farbe der Ausgangsmaterialien-Verunreinigungen. Die Reaktionsprodukte waren normalerweise nur noch ganz schwach gelblich gefärbt.

B. Versuche, die bisher benutzte Rohstoffgrundlage "Phenol" durch "Benzol" zu ersetzen.

Die bisher bekannten Verfahren zur Gewinnung von Adipinsäure gehen im wesentlichen vom Rohstoff Phenol aus, der durch Hydrierung Cyclohexanol liefert. Da Phenol kein billiger Rohstoff ist und außerdem für zahlreiche andere Produktionen benötigt wird, sollte zunächst in Labor-Versuchen die Möglichkeit untersucht werden, unter Vermeidung von Phenol von anderen Verbindungen auszugehen. Als einfacher Weg ergab sich hier die Oxydation von Cyclohexan, evtl. seiner Derivate. Im Verlauf der Beschäftigung mit dem Problem wurden folgende Reaktionsmöglichkeiten untersucht:

1.
Benzol
Cyclohexan
Adipinsäure

2.
Benzol
Nitrobenzol
Cyclohexylamin
Adipinsäure

3.
Benzol
Cyclohexan
Cyclohexylchlorid
Adipinsäure

4.
Benzol
Cyclohexan
Cyclohexylchlorid
Cyclohexan
Adipinsäure

5.
Benzol
Cyclohexan
Cyclohexylchlorid
Cyclohexan
Cyclohexylester
Adipinsäure

6.
Benzol
Cyclohexan
Cyclohexylchlorid
Cyclohexan
Cyclohexanol
Adipinsäure.

1. Versuche, Cyclohexan mit Salpetersäure zu oxydieren.

temperatur.

Ziemlich zur gleichen Zeit wurden von Markownikoff (Ann. 302 (1898) 34) und von Aschan (Ber. 32 (1899) 1771) Arbeiten über die Oxydation von Cyclohexan (Hexanaphten) mittels Salpetersäure veröffentlicht. Die Ergebnisse beider Arbeiten sind hinsichtlich der zu erreichenden Adipinsäure-Ausbeuten völlig unbefriedigend. Markownikoff gibt als ergiebigste Methode die Oxydation des Hexanaphtens mit Salpetersäure vom spez. Gewicht 1,235 in zugeschmolzenen Röhren an und erhält dabei 32% Adipinsäure. Wurde die Oxydation am Rückflußkühler auf dem Wasserbade ausgeführt, so wurden sechs Volumen Salpetersäure, spez. Gew. 1,510 = 98,10%ig, auf ein Volumen Kohlenwasserstoff angewendet und die Mischung zehn Stunden lang bis zum schwachen Sieden des letzteren erhitzt. Von 20 g KW blieben 3,5 g unverändert; aus den in Reaktion getretenen 16,5 g wurden 3,32 g reine Adipinsäure erhalten, was einer Ausbeute von nur 11,6 % d. Th. entspricht.

Aschan (l.c.) will nun in seiner ein Jahr später veröffentlichten Arbeit die Methode Markownikoffs verbessert und zu einer ergiebigen Darstellungsweise für Adipinsäure ausgearbeitet haben. Er erhitzt den Kohlenwasserstoff mit der 10-fachen Menge Salpetersäure vom spez. Gew. 1,42 = 69%ig während 50-60 Stunden. Die Temperatur wird nicht angegeben. Der Abdampfrückstand wird dann über das Ammoniumsalz der Adipinsäure gereinigt, aus dem durch Ansäuern mit konz. Salzsäure reine Adipinsäure gewonnen wird. Aschan gibt an, auf diese Weise aus 100 g KW 17-18 g Adipinsäure erhalten zu haben. Die Ausbeute wäre demnach nur 10 %.

Die Oxydations-
vorsuche.

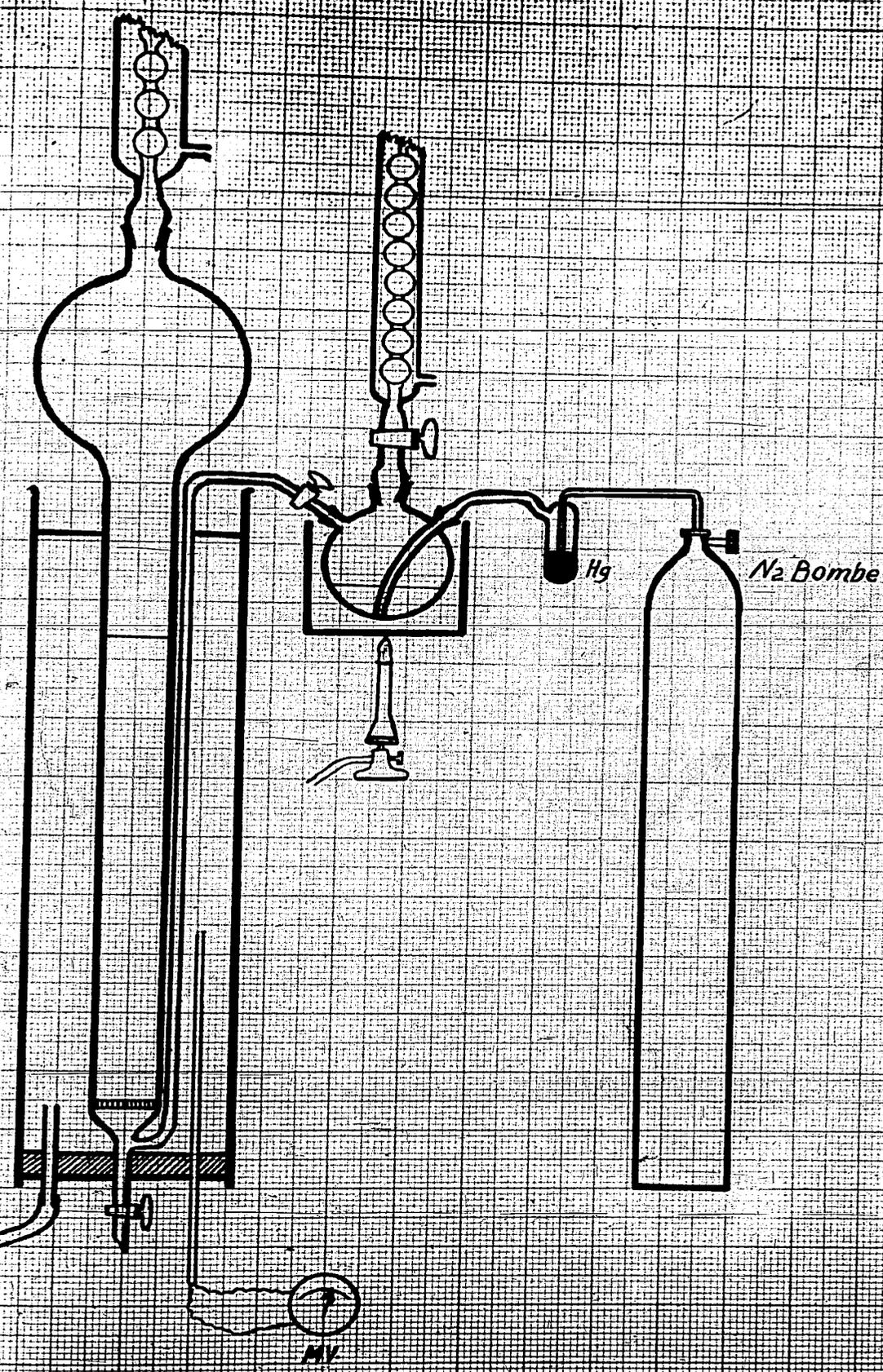
Beim Eintropfen des Cyclohexans in 80° warme Salpetersäure vom spez. Gew. 1,38 war keinerlei Einwirkung der Säure auf den Kohlenwasserstoff festzustellen. Um die Verteilung des Cyclohexans in der Säure zu vergrößern, wurde eine mit "Frittenrohr"-Apparatur bezeichnete Vorrichtung gewählt, die aus einem 50 mm weiten und 650 mm langen Jenaer Glasrohr bestand, an dessen oberen Ende eine 1,5 l fassende, kuglige Erweiterung und darauf ein Rückflußkühler mittels Normalschliff aufgesetzt waren. Am unteren Ende war eine Jenaer Glasfritte Nr. 2 eingeschmolzen und der darunter befindliche, verjüngte Teil des Rohres mit einem T-Stück und Hahn versehen. Auf diese Weise konnte möglicherweise sich bildendes Kondensat abgelassen werden. An das T-Stück war ein nach oben abgebogenes Glasrohr angesetzt, das durch den das gesamte Reaktionsrohr umgebenden Heiz- oder Kühlmantel aus Glas hindurchgeführt danach wagerecht abgebogen und mit einem dreifach tubulierten Rundkolben von 250 ccm verbunden war. Dieser Rundkolben diente zur Vergasung des zu oxydierenden Stoffes. Auf dem mittleren Tubus war mittels Normalschliff ein mit einem Hahn versehener Rückflußkühler aufgesetzt. Durch den rechten Außenschliff des Kolbens wurde ein Gaseinleitungsrohr bis auf den Boden des Kolbens eingeführt. Der Rundkolben befand sich in einem geheizten Wasserbad, dessen Temperatur bis nahe an oder auch über den Siedepunkt des zu vergasenden Kohlenwasserstoffs eingestellt wurde. Gleichzeitig wurde ein Stickstoff- oder Kohlenäure-Strom durch den Kolben geleitet, dessen Stärke an der Zahl der in einer Hg-Tauchung auftretenden Gasblasen gemessen wurde.

Während zunächst bei geöffnetem Hahn des Rückflußkühlers nur ein sehr geringer Teil des siedenden KW durch den N₂- oder CO₂-Strom mitgeführt wurde, konnte je nach Einstellung der Hahnöffnung die in die Frittenapparatur gelangende Menge des KW geregelt werden. Zwei Drittel der Reaktionsrohr-Höhe war mit angewärmter Salpetersäure gefüllt, die von dem mit Kohlenwasserstoff beladenen Trägergas in feiner Verteilung durchstrichen werden mußte.

So wurden z.B. 700 ccm 62%ige Salpetersäure im Frittenrohr auf 95° C angewärmt. Dann wurden 16 ccm Cyclohexan bei 84° C

530000481

Frittenrohr-Oxidationsapparat



Ammoniakwerk Merseburg
Gesellschaft mit beschränkter Haftung
Leuna-Werke (Kreis Merseburg)

S.R. 46262

L.N. d. 29.9.40 / Dr. Fränkel / R.

530000482

im N_2 -Strom vorgast und durch die heiße Säure geleitet. Es trat keine Reaktion ein und das Cyclohexan schied sich nach beendetem Versuch unverändert auf der Salpetersäure ab.

Zusätze von Hg-Salzen, $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, V_2O_5 , MnO_2 als Katalysatoren blieben ohne Einwirkung. Verschiedene Mengen konz. Schwefelsäure waren ebenfalls nicht in der Lage, eine Reaktion in Gang zu bringen. Selbst die Steigerung der Salpetersäurekonzentration auf 99%ige Säure erbrachte kein befriedigendes Ergebnis: In 600 g 99%ige HNO_3 wurden bei $80^\circ C$ unter gutem Rühren im Rundkolben 25 ccm Cyclohexan eingetrofft. Die Temperatur wurde 5 Stunden lang aufrecht erhalten. Beim Abkühlen schieden sich 22 ccm nichtungesetztes Cyclohexan ab. Nach dem Abdampfen der Säure im Vakuum wurden 13 g eines dunkelbraunen, schmierigen Rückstandes erhalten, der stark nach organischen Nitroverbindungen roch und keinerlei adipinsäureähnliche Eigenschaften aufwies.

Alle Versuche hatten gezeigt, daß Cyclohexan gegen Salpetersäure verschiedenster Konzentration außerordentlich beständig ist. Um das Cyclohexanmolekül reaktionsföhriger zu machen, wurden Substituenten und zwar $-NH_2$, Cl und ähnl. eingeführt. Die mit diesen Verbindungen durchgeführten Versuche hatten folgendes Ergebnis:

2.) Oxydation von Cyclohexylamin.

In einem mit Schlifföhhrer, Eintropftrichter und Rückflußkühler versehenen 500-ccm Rundkolben wurden 280 g 62%ige Salpetersäure vorgelegt. Aus dem Tropftrichter wurden dann unter Rühren der Säure einige Tropfen Cyclohexylamin zugegeben. Dabei trat starke weiße Nebelbildung und erhebliche Wärmeentwicklung ein. Bei schnellem Eintropfen des Amins waren einige Male Flammerscheinung und Abscheidung von Kohlenstoff an der Kolbenwandung zu beobachten. Durch Verlängerung des Eintropfrohrs bis zum Eintauchen in die Säure wurden weitere explosionsartige Zersetzungen vermieden. Trotzdem mußte die Zugabe des Amins noch sehr langsam und vorsichtig erfolgen, um die Neutralisationsreaktion zu mässigen. Nachdem die gesamte Menge von 20 g $C_6H_{11}NH_2$ zugegeben war, wurde die Lösung langsam erhitzt. In Vorversuchen war festgestellt worden, daß die Oxydation des Cyclohexylamins erst bei Temperaturen um $90^\circ C$ mit ausreichender Geschwindigkeit vonstatten geht. Bei $70^\circ C$ tritt zwar nach einiger Zeit schwache Stickoxydentwicklung

ein, aber die Reaktion ist bei dieser Temperatur zu träge. Die salpetersaure Cyclohexylamin-nitrat-Lösung wurde also unter Rühren auf 90° erhitzt, wobei regelmäßig die Stickoxydentwicklung erst nach $1/2-3/4$ stündigem Rühren eintrat. Nach ungefähr 15-20 Stunden ließ die Gasentwicklung merklich nach und beim Abkühlen der Lösung auf 15° C schied sich die entstandene Adipinsäure aus, welche dann abfiltriert, gewogen und analysiert wurde. Im Filtrat wurden der HNO_3 -Stickstoffgehalt und durch Phenolphthalein-Titration die organischen Säuren, berechnet als Adipinsäure, bestimmt.

Suchsergebnisse:

In der nachfolgenden Tabelle sind einige Versuche zusammengestellt. Als auffallendste Erscheinung der Cyclohexylamin-Oxydation ist folgendes festzustellen: Im Gegensatz zur Oxydation des Cyclohexanols gelang es sehr selten, aus zwei unter völlig gleichen Versuchsbedingungen ausgeführten Versuchen einigermaßen übereinstimmende Ergebnisse zu erzielen. Die Ausbeute-Unterschiede lagen bisweilen zwischen 20 und 30 %.

Während bei der Cyclohexanol-Oxydation höhere Temperaturen als 70° C erwiesenermaßen Ausbeuteverminderung verursacht, muß man bei der Oxydation des Cyclohexylamins mindestens 90° wählen, um die Reaktion genügend in Gang halten zu können. Trotzdem sind Reaktionszeiten mit wenigstens 15-20 Stunden nicht zu umgehen, da ein vorzeitiger Abbruch zu wesentlicher Verschlechterung der Ausbeute führt. Diese Reaktionszeiten betragen demnach das 10-fache der für die Anol-Oxydation benötigten.

Bezüglich des Reaktionsmechanismus lag es nahe, zu vermuten, daß das zuerst gebildete Cyclohexylaminnitrat durch Spuren salpetriger Säure zunächst diazotiert wird; das Diazoniumsalz wird sofort verseift, es bildet sich Cyclohexanol und dieses wird dann durch die Salpetersäure zu Adipinsäure oxydiert. Auf diese Weise läßt sich das langsame Ingangkommen der Reaktion erklären, da zunächst in der 62%igen Salpetersäure nur äußerst wenig HNO_2 vorhanden ist, die nach obiger Auffassung der anfangs allein reagierende Teil ist. Mit allmählich fortschreitender Oxydation des Cyclohexanols bildet sich in gleichem Maße weitere salpetrige Säure, sodaß nun größere Mengen des Aminnitrats angegriffen werden können. Diese Auffassung konnte dadurch bestätigt werden,

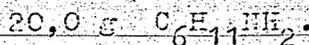
daß es gelang, durch Zufügen von 0,5 g Natriumnitrit in die salpetersaure Lösung des Cyclohexylamins die Reaktion sofort in Gang zu bringen, während ohne diesen Zusatz des NaNO_2 mindestens 1/2-3/4 Stunde vergingen, bis die ersten Anzeichen der einsetzenden Oxydation auftraten.

V e r s u c h e
z u r
C y c l o h e x y l a m i n - O x y d a t i o n .

Oxydations-Bedingungen	Temperatur	Reakt. Zeit	Ausbeute
	in $^{\circ}\text{C}$	in Stunden	in %
62%ige HNO_3	90-100	23	68
62%ige HNO_3	100	20	46
62%ige HNO_3	100	27	50
62%ige HNO_3 + 0,5 g NaNO_2 + V_2O_5	95-100	25	66
62%ige HNO_3 + 15 g NaHO_2	98	17	46
62%ige HNO_3 + 3 g N_2O + V_2O_5	100	36	61
62%ige HNO_3 + platinierter Kugeln	105	20	39
62%ige HNO_3 + 0,5 g $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$	105	39	43
73%ige HNO_3 ohne Zusatz	95	20	54
78%ige HNO_3 + V_2O_5	90	20	85
78%ige HNO_3 + platinierter Kugeln	100	22	51
82%ige HNO_3 + V_2O_5	118	26	61 x)
85%ige HNO_3 ohne Zusatz	100	18	55
98%ige HNO_3 " "	10	E x p l o s i o n	
nach Höchst	(70) (114)	(5,5) (12)	46,6

x) Beim Eintropfen Flammeerscheinung unter Rußbildung!

Wentliche Versuchsergebnisse beziehen sich auf die Anwendung von



Außer dem Natriumnitrit als Initialreagens wurden noch verschiedene Katalysatoren angewandt, welche bereits beim Cyclohexanol ihren günstigen Einfluß auf die Oxydationsreaktion erwiesen hatten, z.B. MnO_2 , V_2O_5 , $Hg(NO_3)_2 \cdot \frac{1}{2} H_2O$ und platinierete Porzellankugeln. Diese Katalysatoren bewirkten aber keine Verkürzung der langen Reaktionszeiten, sondern nur eine schwache Erhöhung der Adipinsäureausbeute um ungefähr 5-10 %.

Die Anwendung höherer Säurekonzentration als 62 % brachte eine geringere Verbesserung der Ausbeute als dem Aufwand an stärkerer Säure entsprach. Außerdem wurde das Einbringen des Cyclohexalamins in die stärkere Säure schwieriger. Bei Konzentrationen um 85 % traten einige Male Explosionen auf.

Die außerordentlich langen Reaktionszeiten, ungenügende Ausbeute, mangelnde Reproduzierbarkeit und die Erschwerung, bei Temperaturen über 90° arbeiten zu müssen, waren der Anlaß, die Versuche mit Cyclohexylamin als Ausgangsmaterial abzubrechen.

Die in dem Referat von Höchst vom 28.4.39 über "Adipinsäure aus Cyclohexylamin" von Dr. Hilpert und Dr. Bestian angegebene Arbeitsvorschrift wurde in einigen Versuchen nachgearbeitet, es konnten jedoch die von den Verfassern angegebenen Ausbeuten nicht erreicht werden. Die Höchster Versuche unterscheiden sich von den oben beschriebenen hierigen dadurch, daß man auf ein Mol zunächst vorgebildetes Cyclohexylaminnitrat 1-2 Mole Natriumnitrit in der Kälte einwirken läßt, dann unter starker Kühlung die zur Oxydation erforderliche Salpetersäure zugibt und schließlich durch nachfolgendes Erhitzen, gegen Ende der Reaktion sogar bis auf Siedetemperatur, die Oxydationsreaktion durchführt. Es sollen 71,2 % d.Th. erreicht werden. Bei der Nacharbeitung wurden nie mehr als 50 % d.Th. erhalten.

Oxydationsversuche mit Cyclohexylchlorid.

Das nach dem Reaktionsschema 5 durch Chlorierung des Cyclohexans leicht darzustellende Monochlorcyclohexan (Cyclohexylchlorid) wurde nur in wenigen, orientierenden Versuchen einer Oxydation mit Salpetersäure unterworfen.

Der Reaktionsverlauf ähnelte dem der Cyclohexylamin-Oxydation, indem die Reaktion ebenfalls erst bei Temperaturen um 90°C in Gang kam. Bei $60 - 70^{\circ}\text{C}$ war keine Einwirkung festzustellen. Bis zur Beendigung der Stickoxyde-Entwicklung waren gleichfalls Reaktionszeiten von 15 - 20 Stunden für 35 g $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{Cl}$ nötig. Die Ausbeute lag bei 20 % d.Th.; in keinem Falle waren bessere Umsätze zu erreichen. In einem abschließenden Versuch wurden in $90 - 100^{\circ}$ heiße, 62%ige HNO_3 gleichzeitig Cyclohexan eingetropt und gasförmiges Chlor eingeleitet. Es war keine Reaktion festzustellen, das Chlor verließ die Apparatur unverändert und das Cyclohexan schied sich nach Stillstand des Rührers auf der Salpetersäure ab.

Da das Cyclohexylchlorid nicht nur wegen der Widerstandsfähigkeit gegen Salpetersäure, sondern auch wegen der bei Übertragung des Prozesses in betrieblichen Maßstab zu erwartenden Materialschwierigkeiten als Ausgangsmaterial ungeeignet erschien, wurde das wesentlich aussichtsreichere Cyclohexen herangezogen.

V e r s u c h e m i t C y c l o h e x e n .

=====

Die direkte Oxydation des Cyclohexens: Cyclohexen läßt sich nach dem D.R.P. 254 473 der B.A.S.F. durch Überleiten von Monochlorcyclohexan über Katalysatoren wie BaCl_2 und Al_2O_3 bei Temperaturen von $300 - 400^{\circ}\text{C}$ oder nach dem russischen Patent Nr. 42 550 vom 30.4.1935 durch Abspaltung von HCl aus Cyclohexylchlorid mittels aktivierter pflanzlicher oder tierischer Kohle darstellen. Bei dem russischen Verfahren sollen Cyclohexen-Ausbeuten bis zu 92,3 % zu erreichen sein.

Über die Einwirkung von Salpetersäure auf Cyclohexen berichtet Markownikoff (Ann.302(1898)28), daß "rauchende Säure sehr heftig mit Cyclohexen reagiert. Läßt man das Naphthylen tropfenweise zur Salpetersäure fließen, so wird es explosionsartig oxydiert unter reichlicher Bildung von Stickstoffdioxid, das mit dem zufließenden Naphthylen eine in Nadeln kristallisierende Verbindung eingeht. Bei mehrstündigem Erhitzen in zugeschmolzenen Röhren bei 100° mit einem Überschuß von Salpetersäure und darauffolgendem vollständigen Abdampfen der Säure wurde sehr wenig Adipinsäure, in der Hauptsache aber eine sirupartige Substanz erhalten, die leicht in Äther und Wasser löslich war und einen Schmelzpunkt von 137 bis 139° besaß."

Bevor mit der quantitativen Untersuchung der Cyclohexen-Oxydation begonnen wurde, zeigten einige Reagensglas-Versuche das qualitative Verhalten des Olefins gegen Salpetersäure verschiedener Konzentration und Temperatur. Es wurde festgestellt, daß 40%ige, siedende Salpetersäure Cyclohexen nur sehr schwer angreift. 55%ige Säure muß erst auf 70 - 80° erwärmt werden, ehe die Reaktion in Gang kommt. Bei 62%iger HNO_3 genügt eine Vorwärmung auf 55 - 60°. Die Oxydationsreaktion zeigte im Reagensglase folgenden Verlauf: In die auf 60° erwärmte 62%ige HNO_3 wurden einige Tropfen Cyclohexen gegeben, die sich zunächst als helle Schicht auf der Säure vereinigten. Nach kurzer Zeit begannen aus der Grenzfläche Säure / Kohlenwasserstoff einige Gasbläschen aufzusteigen und die C_6H_{10} -Schicht wurde intensiv grün. Die Gasentwicklung verstärkte sich sehr schnell und plötzlich wurden erhebliche Mengen Stickstoffdioxid ausgestoßen, wobei die grüne Schicht allmählich verschwand. Nach dem Einengen und Abkühlen der salpetersauren Lösung schied sich etwas Adipinsäure aus. Außerdem wurde häufig das Auftreten von gelbbraunen Öltropfen beobachtet, die bei 0° zu einer braunen, schlecht kristallisierenden Masse erstarrten, bei Zimmertemperatur aber wieder flüssig wurden.

quantitative
Versuche.

Bei den im Nachstehenden beschriebenen quantitativen Oxydations-Versuchen wurden auf ein Mol Cyclohexen zehn Mole 62%ige Salpetersäure angewandt. In der bereits beschriebenen Rührapparatur wurden z.B. 184,5 g 62,5%ige HNO_3 , der 200 mg V_2O_5 zugesetzt waren, auf 70° erwärmt. Dann wurden 15,0 g Cyclohexen langsam unter Rühren eingetropft. Um die Reaktion nicht zu stürmisch werden zu lassen, mußte das Eintropfen der 15 g C_6H_{10} auf 5/4 Stunden ausgedehnt werden. Die freiwerdende Reaktionswärme wurde durch Kühlung abgeführt. Wenn durch zeitweiliges Nachlassen der Kühlung die Temperatur im Kolben 80° überschritt, zeigte sich im unteren Teil des Kühlers ein intensiv grünes, öliges Destillat, das allmählich unter starker NO_2 -Entwicklung verschwand. Nach beendeter Umsetzung wurden beim Abkühlen auf 12° 7,0 g 77%ige Adipinsäure erhalten, in der Mutterlauge befanden sich noch 3,0 g Säure, sodaß insgesamt 8,4 g reine Adipinsäure entstanden waren, was einer Ausbeute von 31,4 % d.Th. entspricht.

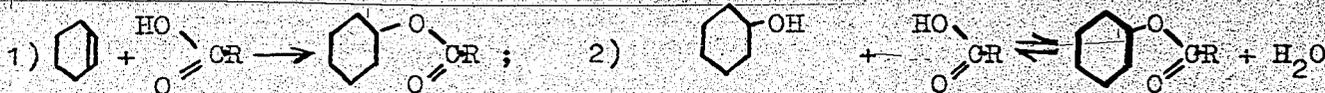
In anderen gleichartigen Versuchen wurden Zusätze von MnO_2 , $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ und $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 1/2 \text{H}_2\text{O}$ angewandt, die aber keinen merkbaren Einfluß auf den Reaktionsverlauf zeigten. Übereinstimmend wurden bei diesen Versuchen Ausbeuten zwischen 30 und 33 % d.Th.

erhalten. Auch die gasförmige Oxydation des Cyclohexens in der beim Cyclohexan beschriebenen Frittenrohr-Apparatur brachte keine Ausbeuteverbesserung. Es wurden ebenfalls 30 % erhalten. Lediglich die Menge des gelblichen, öligen Nebenproduktes war bei dieser Art der Oxydation wesentlich größer geworden. Auf die Identifizierung dieses, wahrscheinlich eine Nitro- oder Nitroso-Verbindung des Cyclohexens darstellenden Körpers wurde verzichtet. Das Öl war mit frischer, 62%iger, siedender Salpetersäure nicht zu weiterer Reaktion zu veranlassen.

Die direkte Oxydation des Cyclohexens wurde nun fallengelassen und dazu übergegangen, die Oxydierbarkeit von Cyclohexen-Derivaten zu untersuchen. (Ziffer 5 des Reaktionsschemas).

Darstellung und Oxydation der Cyclohexyl-Ester:

"Beim Erhitzen des Cyclohexens mit organischen Säuren auf höhere Temperaturen entstehen die Ester des Cyclohexanols."
(Brunel, Anal.d.Chim.et de Phys. 8 6,215).



Während die Bildung dieser Cyclohexylester aus Cyclohexanol und Säure eine echte Veresterungsreaktion darstellt, indem Ester und Wasser entstehen, tritt bei ihrer Gewinnung aus Cyclohexen lediglich eine Anlagerung der Säure an die Doppelbindung des Olefins, ohne Wasserabspaltung ein. Die entstehenden Ester sind aber in beiden Fällen die gleichen. Wird der auf die eine oder andere Art gewonnene Cyclohexylester in bekannter Weise einer Verseifung unterworfen, entstehen immer dieselben Produkte, nämlich Cyclohexanol und Säure. Aus diesem Grunde war die Annahme berechtigt, daß bei der Einwirkung von Salpetersäure auf die Ester zum Zwecke der Oxydation zunächst Cyclohexanol frei wird, das dann sofort mit bekannt guter Ausbeute in Adipinsäure umgewandelt wird.

Zur Entscheidung dieser Frage wurde zuerst die Anlagerungsverbindung der Essigsäure an Cyclohexen, das Cyclohexylacetat herangezogen. Der bequemeren Darstellungsweise wegen wurde der Ester einfach

aus Cyclohexanol und Essigsäureanhydrid hergestellt. Das Rohprodukt wurde rektifiziert. $Kp_{17} : 64 - 65^{\circ} C$.

oxydation des Cyclohexylacetats.

In 447 g 62%ige HNO_3 (mit wenig V_2O_5 versetzt) wurden bei $75^{\circ} C$ 62,5 g reines Cyclohexylacetat eingetropft. Die Reaktion kam sofort in Gang und zeigte einen mit der Anol-Oxydation übereinstimmenden Verlauf. Nach dem Abkühlen auf 12° und Abfiltrieren wurde eine rein weiße Adipinsäure erhalten. 56,22 g Adipinsäure = 87,6 % d.Th. Dieses gute Ergebnis konnte in mehreren Versuchen bestätigt werden, sodaß damit die grundsätzliche Frage, ob sich Cyclohexylester genau so gut wie Cyclohexanol oxydieren lassen, positiv beantwortet war. Als nächste Aufgabe galt es, die in der Literatur angegebenen Herstellungsverfahren der Cyclohexylester zu prüfen und gegebenenfalls derart auszubauen, daß befriedigende Ausbeuten mit Sicherheit erhalten werden können.

Versuche zur Darstellung verschiedener Cyclohexylester.

Die von BRUNEL (l.c.) angegebene Darstellungsmethode schied von vornherein aus, da sie zu geringe Ausbeuten liefert und durch neuere Literaturangaben überholt ist. BRUNEL erhitzt organische Säuren, z.B. Essigsäure, zusammen mit Cyclohexen während 48 Stunden auf 180° bis 230° . Es bilden sich nur sehr kleine Mengen der entsprechenden Ester, "weniger als ein Dreißigstel der theoretischen Mengen". Die in den Berichten 64 (1931) 2104 von FRIESE veröffentlichte Vorschrift liefert dagegen eine Ausbeute von 89,9 % d.Th. an Cyclohexylacetat. Beim Nacharbeiten dieser Vorschrift konnten sogar Ausbeuten von 95,6 % d.Th. erhalten werden.

"In eine Lösung von 16,4 g Cyclohexen und 75 ccm Eisessig werden 12 ccm Schwefelsäure eingetragen, wobei nur schwache Erwärmung stattfindet. Nach dem Stehen über Nacht wird 30 Min. auf dem siedenden Wasserbade erwärmt, die Reaktionslösung in 150 ccm Eiswasser eingegossen und ausgeäthert, der ätherische Auszug von sauren Anteilen mit Natriumcarbonatlösung befreit und der Rückstand nach dem Wegdunsten des Äthers fraktioniert. Zuerst gehen bei $82-84^{\circ}$ 5,2 g unverändertes Ausgangsmaterial über, die Hauptfraktion (25,5 g) siedet zwischen 169° und 171° bei 720 mm."

Diese Arbeitsweise wurde nun in mehreren Versuchen hinsichtlich Schwefelsäurekonzentration, Reaktionstemperatur und Reihenfolge der Vorlage und Zugabe variiert. Ebenso wurden andere Katalysatoren,

530000490

z.B. H_3PO_4 , $ZnHPO_4$, rauchende Salzsäure, gasförmige HCl , Trichloressigsäure, $ZnCl_2$ und 70%ige Überchlorsäure angewandt. Alle diese Katalysatoren erwiesen sich als völlig unbrauchbar; allein die Schwefelsäure und nur in Form der 98%igen Säure zeitigte gute Ergebnisse.

Im Band I der "Chemie der Petroleum-Kohlenwasserstoffe" von Ellis (1937), Seite 331, wird die Vermutung ausgesprochen, daß die Veresterung des Cyclohexens über den Schwefelsäurehalbester verläuft. Das Gesamtbild der mannigfachen Veresterungsversuche in unserem Laboratorium bestätigt diese Annahme durchaus. Die sich daraus ergebenden Folgerungen treten im nachfolgenden Kapitel der Cyclohexen-Hydratisierung noch deutlicher hervor.

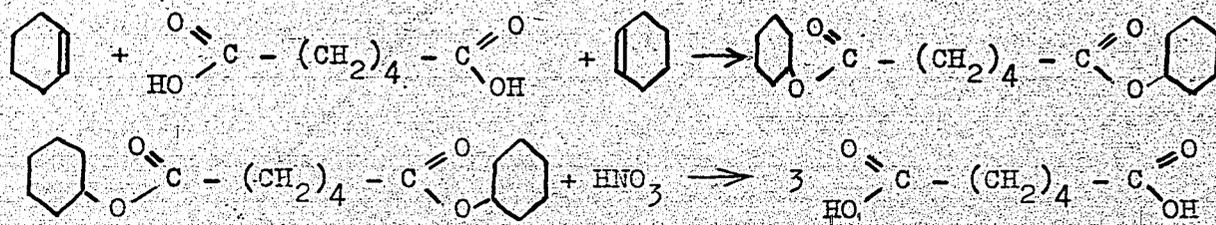
Wie bereits erwähnt, hatte sich die Schwefelsäure als einzig brauchbarer Katalysator herausgestellt, und zwar mußte sie bei der Veresterung bzw. Anlagerung organischer Säuren in Form von konzentrierter Säure angewandt werden. Während bei Verwendung von 98%iger H_2SO_4 Ausbeuten von 89-95% erhalten wurden, gingen diese mit 80%iger H_2SO_4 auf 60,6% und mit 60%iger Säure auf ~ 50% zurück. Mit dem der steigenden Verdünnung der Schwefelsäure entsprechenden Mehrgehalt an Wasser ging der Prozentsatz an nichtungesetzten Cyclohexen parallel. Außerdem konnte die Notwendigkeit des von Friese angegebenen Eisessigüberschusses über die zur Esterbildung theoretisch erforderliche Menge bestätigt werden.

Die Oxydation des Cyclohexylacetats mit Salpetersäure hatte zwar, wie oben beschrieben, ein durchaus befriedigendes Ergebnis betr. der Adipinsäure-Ausbeute gebracht; für die Übertragung des Verfahrens in den technischen Maßstab stellen sich aber zwei wesentliche Mängel heraus: 1). Ist die Aufarbeitung der Absäure zwecks Weiterverwendung der Salpetersäure und die damit verbundene Abtrennung der Essigsäure schwierig und 2.). bedeutet die Notwendigkeit der Verwendung 98%iger Schwefelsäure eine erhebliche Verteuerung des Verfahrens. Während des Veresterungsprozesses erleidet die Schwefelsäure eine Verdünnung auf 15% und müßte dann wieder bis zu 98% aufkonzentriert werden.

Um diese Schwierigkeiten zu vermeiden, wurde versucht,

vom Dicyclohexylester der Adipinsäure auszugehen. Bei der Oxydation dieses Produktes war als Endprodukt lediglich eine salpetersaure Adipinsäurelösung zu erwarten. Man benutzt also einen Teil des bei dem Verfahren entstehenden Endproduktes als Hilfe bei der Umsetzung, braucht keine fremden Säuren anzuwenden und ist der Notwendigkeit enthoben, diese in zusätzlichen Arbeitsgängen wieder gewinnen zu müssen.

Zunächst mußte festgestellt werden, ob sich die Oxydation des Dicyclohexyladipats mit Salpetersäure ebenso gut durchführen ließ wie die des Cyclohexylazetats. Aus einem Mol Ester waren theoretisch drei Mole Adipinsäure zu erwarten gemäß den Umsetzungsgleichungen:



(Molgew. 310)

40 g reiner destillierter, aus Cyclohexanol und Adipinsäure hergestellter Dicyclohexylester der Adipinsäure wurden mit 211 g 62%iger HNO_3 (Molverhältnis 1 : 8) bei 70° oxydiert.

Erhalten: 49,02 g Adipinsäure, die nach einmaligem Umkristallisieren aus Wasser einen Schmelzpunkt von 150°C besaß.

Ausbeute demnach: 87 % d. Th.

Versuche zur Darstellung der Cyclohexyl-Adipinsäure-Ester.

In Vorversuchen wurde festgestellt, daß ohne die Mitwirkung von Schwefelsäure eine Anlagerung von Adipinsäure an Cyclohexen auch bei längerer Umsetzungsdauer weder bei Zimmertemperatur noch bei höheren Temperaturen zu erreichen ist.

Die weiteren Versuche wurden zunächst in Anlehnung an die bei der Cyclohexen-Eisessig-Anlagerung bewährten Versuchsbedingungen mit konzentrierter Schwefelsäure als Katalysator vorgenommen. In 30 g 98%iger H_2SO_4 wurden 70 g in der Achatschale feinst gepulverte Adipinsäure suspendiert und in diese Suspension unter gutem Rühren 70 g Cyclo-

hexen eingetropft. Darauf wurde das Gemisch bei 80° während 22 Stunden gerührt, dann abkühlen gelassen, die nicht umgesetzte Adipinsäure abfiltriert und das Filtrat in Eiswasser gegossen. Nach dem Ausäthern der wässerigen Schicht wurde die ätherische Lösung mit $MgSO_4$ getrocknet und der Äther sowie das nichtumgesetzte Cyclohexen abdestilliert. Auf diese Weise wurde ein dunkelgefärbter Rohesterrückstand von 80,0 g, der aus Cyclohexen-Polymerisat und Dicyclohexyladipat bestand, erhalten. Zur Feststellung des Estergehaltes wurde nun nicht etwa der bei jedem der zahlreichen Veresterungsversuche anfallenden Rohesterrückstände im Vakuum destilliert, sondern der wesentlich einfacheren Oxydations-Ausbeute-Bestimmung der Vorzug gegeben. Ein aliquoter Teil des Rohesters wurde mit 62%iger Salpetersäure oxydiert, von der erhaltenen Adipinsäure die im Ester bereits eingeführte Menge Adipinsäure abgezogen und aus der restlichen Säuremenge die Ausbeute in Bezug auf das zur Veresterung angewandte Cyclohexen berechnet.

So lieferte der oben angegebene Veresterungsversuch eine Ausbeute von nur 25 % d.Th., d.h. wenn man die Oxydationsausbeute zu 87 % ansetzt, wären demnach nur 29 % des angewandten Cyclohexens in den Ester übergeführt worden, 10 % waren nicht umgesetzt und 61 % wurden polymerisiert. In den zahlreichen folgenden Versuchen wurden die Schwefelsäure-Konzentration, die Reaktionstemperatur und die Reihenfolge der Substanzzugabe variiert. Die dabei erreichten Ausbeuten an Adipinsäure, bezogen auf das eingesetzte Cyclohexen, betragen im günstigsten Falle nur 42 % d.Th. Die angewandte H_2SO_4 -Konzentration war 54 %, die Umsetzungstemperatur $78 - 80^{\circ}$ und die Rührdauer 15 Stunden. Der Zusatz von $AgNO_3$ oder Ag_2SO_4 als Katalysatoren, die sich sonst bei Veresterungen im allgemeinen bewährt haben, erbrachten keine Verbesserung.

Schließlich wurde die Anlagerung des Cyclohexens an Adipinsäure unter Druck versucht, indem unter Verwendung von festen Katalysatoren, wie 80%ige Phosphorsäure auf Asbest oder $ZnHPO_4$, die Umsetzung im Rührautoklaven bei $180^{\circ}C$ und 7-8 atü ausgeführt wurde. Die hierbei erzielten Ausbeuten betragen jedoch nur 10 % und weniger, sodaß die Anlagerungsversuche zurückgestellt wurden. Als letzte Möglichkeit der Gewinnung von Adipinsäuren aus Cyclohexan wurden dann Versuche aufgenommen, durch Hydratisierung von Cyclohexen zu Cyclohexanol zu gelangen, Ziffer 6 des Reaktionsschemas.

Versuche zur Darstellung von Cyclohexanol durch Hydratisierung von Cyclohexen.

Die technische Darstellung des Cyclohexanols wird gewöhnlich durch Hydrieren von Carbonsäure über Nickelkontakten vorgenommen. Die weitere Möglichkeit, nämlich durch Anlagerung von Wasser an Cyclohexen zum Cyclohexanol zu gelangen, ist zwar in der Patentliteratur bereits beschrieben, die betreffenden Verfahren haben jedoch in der Technik noch keinen Eingang gefunden.

Der Grund dafür mag in den hierbei erreichten, maximalen Ausbeuten von nur 65 - 75 % d.Th. liegen. Bei der an sich bekannten Anlagerung von Wasser an Olefine unter der Mitwirkung von Schwefelsäure bestimmter Konzentration wird die Anwendung von komplexen Schwermetallverbindungen oder die Innehaltung bestimmter Temperaturen als patentbe gründendes Merkmal angegeben. Bei der Nacharbeitung dieser Patente wurden in mehreren Versuchen Ausbeuten von nur 60 bis höchstens 65 % d.Th. erhalten.

Die Schwierigkeit der zu lösenden Aufgabe bestand darin, unter weitestgehender Zurückdrängung der Polymerisation des Cyclohexens solche Reaktionsbedingungen zu finden, bei denen die der Hydratisierung des Cyclohexens entgegenlaufende Reaktion der Wasserabspaltung aus dem gebildeten Cyclohexanol vermieden wird; durch konzentrierte Schwefelsäure oder andere wasserentziehende Mittel kann Cyclohexen sehr leicht aus Cyclohexanol gewonnen werden. Es war demnach anzunehmen, daß ein eng begrenztes Temperatur- und Konzentrationsgebiet bestehen müßte, in dem die Hydratisierungsreaktion vorherrscht.

Die Versuchsanordnung und Arbeitsweise war folgende:

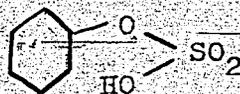
In einen mit Schlifführer, Thermometer, Tropftrichter und Rückflußkühler versehenen Rundkolben wurde eine gewisse Menge Schwefelsäure bekannter Konzentration vorgelegt; dann wurde unter gutem Rühren der Säure eine gewogene Menge Cyclohexen aus dem Tropftrichter langsam eingetropft. Nach der Absorption der ersten Cyclohexentropfen trat eine allmählich intensiver werdende Rotfärbung der Säure auf, die mehr oder weniger rasch, je nach den Versuchsbedingungen, in braun und schließlich fast in schwarz überging. Gleichzeitig erwärmte sich der

Kolbeninhalt erheblich, sodaß zur Einhaltung bestimmter Reaktionstemperaturen gekühlt werden mußte. Bei Temperaturen über 50°C färbte sich die Masse wesentlich schneller dunkel und, was sich später herausstellte, die Polymerisation des Cyclohexens erreichte damit höhere Werte als bei niederen Temperaturen. Die Geschwindigkeit der Dunkelfärbung sowie ihre Intensität konnten als visuelles Maß für die Cyclohexen-Polymerisation und damit für die Beurteilung eines Versuches dienen, während er noch im Gange war.

Nach Beendigung des Eintropfens des Cyclohexens wurde die Rührung des nun dunkel und viskos gewordenen Reaktionsproduktes noch eine Weile bei Zimmertemperatur fortgesetzt; dann wurde die Masse unter Rühren langsam in eine bestimmte Menge Eiswasser eingegossen und einer Wasserdampfdestillation unterworfen. Hierbei destillierten Cyclohexanol, Wasser und nichtumgesetztes Cyclohexen über. Im Rückstand blieb eine ölige, dunkelgefärbte Cyclohexen-Polymerisat-Schicht, die auf der verdünnten Schwefelsäure schwamm und beim Erkalten zu einer zähen, gummiartigen Masse erstarrte.

Aus dem Destillat wurde im Scheidetrichter das wässrige Kondensat abgetrennt, das mit Äther gesondert extrahiert wurde. Nach der Vereinigung dieses ätherischen Auszuges mit der Cyclohexanol-Cyclohexen-Schicht wurde die gesamte Lösung in der Widmer-Säule fraktioniert.

In den ersten Versuchen wurde zunächst die optimale Schwefelsäurekonzentration bestimmt. Es zeigte sich, daß nur bei Verwendung von 80%iger H_2SO_4 relativ gute Ausbeuten zu erzielen waren. Höhere Konzentration verursachte stärkere Polymerisation und bei Konzentrationen unter 75% wurde der Prozentsatz des nichtumgesetzten Cyclohexens größer. Bezüglich der anzuwendenden Menge 80%iger H_2SO_4 wurde festgestellt, daß die zur Bildung des H_2SO_4 -Halbesters



theoretisch notwendige Menge genügte.

Unter diesen Bedingungen wurden folgende Durchschnittswerte erhalten: Anolausbeute $\sim 50\%$, nichtumgesetztes $C_6H_{10} \sim 20\%$ und Polymerisationsverlust $\sim 30\%$.

Zur Feststellung des Einflusses der Wasserdampfdestillation auf die Anolbildung wurden einige Destillationen unter vermindertem Druck durchgeführt, z.B. bei 630 mm Hg und $60^\circ C$. Der Umsatz des Cyclohexens ging hierbei auf 30% zurück. Anscheinend genügte die Temperatur von 60° nicht, um die Zerlegung des Halbesters in Cyclohexanol und verdünnte Schwefelsäure zu bewirken. Da die Esterbildung unter erheblicher Wärmeentwicklung verläuft, muß die Aufspaltungsreaktion des Esters eine endotherme Reaktion sein. Zur Feststellung der erforderlichen Temperatur wurde der Halbester mit einer genügenden Menge Wasser nur auf 60 und $80^\circ C$ erwärmt, dann mit Äther extrahiert und die ätherische Lösung fraktioniert. Lediglich $20-30\%$ des Cyclohexens waren auf diese Weise in Anol überzuführen. Ebenso lieferte die direkte Destillation des mit Wasser verdünnten Reaktionsproduktes sehr schlechte Ausbeuten, da in diesem Falle die Schwefelsäure auf die organische Substanz zersetzend einwirkte, wobei erhebliche Mengen SO_2 entwichen und die Lösung eine grünschwarze Farbe annahm. Daraus ergab sich, daß die Wasserdampfdestillation zur vollständigen Zerlegung des Esters unbedingt nötig ist.

Die folgenden W-Dampf-Destillationen wurden wieder unter Atmosphärendruck vorgenommen, wobei der W-Dampf überhitzt wurde. Die Menge des gebildeten Anols erreichte nun die frühere Höhe von $60-65\%$, der Polymerisationsverlust ging etwas zurück, betrug jedoch immer noch $\sim 20\%$ des angewandten Cyclohexens.

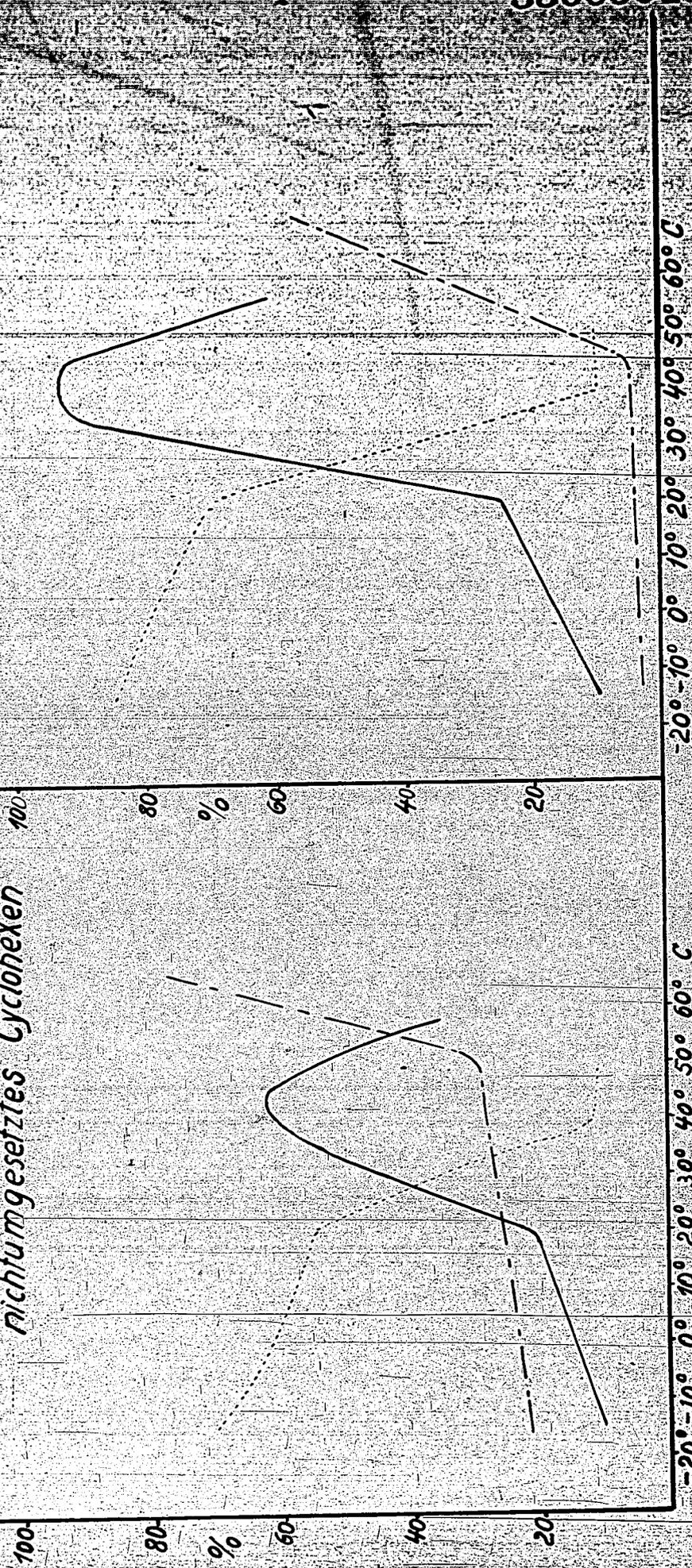
Die bisher gewonnenen Ergebnisse ließen vermuten, daß die Ursache für die Cyclohexen-Verluste bzw. den schlechten Umsatz zu Anol nicht bei der Wasserdampfdestillation zu suchen sei, indem möglicherweise die rückläufige Reaktion der Wasserabspaltung aus dem gebildeten Anol unter der Einwirkung der Schwefelsäure und der hohen Temperatur eintritt, sondern daß die Versuchsbedingungen bei der Herstellung des Halbesters von ausschlaggebender Bedeutung seien.

**Polymerisation, Anobildung und Cyclohexen-Rückstand
in Abhängigkeit von der Temperatur**

**I Cyclohexen ohne
Verdünnungsmittel**

— Anobildung
- - - Polymerisation
- · - · - nichtumgesetztes Cyclohexen

**II Cyclohexen mit
Verdünnungsmittel (30% ige Lsg)**



Cyclohexen-Hydratisierung

530000496

Um den Einfluß der Temperatur auf die Polymerisation des Cyclohexens festzustellen, wurde bei einigen Versuchen die Herstellung des Halbesters bei 0° und -15° C vorgenommen. Auch bei diesen niedrigen Temperaturen trat die Verfärbung der Lösung mit derselben Schnelligkeit ein wie bei höheren. Gleichzeitig wurde beobachtet, daß die Geschwindigkeit, mit der das Cyclohexen von der Schwefelsäure absorbiert wurde, erheblich absank, sodaß längere Umsetzungszeiten notwendig wurden.

Die ungefähre Abhängigkeit der Polymerisation und der Anolbildung von der Temperatur ist aus nebenstehender Darstellung zu ersuchen. Danach erscheint als günstigstes Temperaturgebiet $35-45^{\circ}$ C.

Entsprechend dem Anstieg der Reaktionstemperatur über 45° wuchs der Polymerisationsverlust; unter 45° war er ziemlich konstant.

Die Menge des nichtumgesetzten Cyclohexens stieg dagegen mit fallender Temperatur an.

Daraus ergab sich, daß die Temperatur nicht der allein ausschlaggebende Faktor für die Polymerisation des Cyclohexens zu sein schien. Es wurde daher versucht, durch Änderung der physikalischen Bedingungen die Polymerisation bereits bei der Herstellung des Halbesters zu beeinflussen. Durch intensiveres Röhren konnte eine Verminderung des Polymerisationsverlustes um $\sim 5\%$ erreicht werden. Durch Zusatz von Emulgatoren wie Nopasinsulfosäure und ähnl. wurde die Herstellung einer Schwefelsäure-Cyclohexen-Emulsion versucht. Die geringe Beständigkeit der anfänglich entstehenden Emulsion, verursacht durch die 80%ige Säure und die erhöhte Temperatur, ließ den gewünschten Effekt nicht eintreten. Wurde dagegen zunächst aus Cyclohexen + Emulgator und einer geringen Menge Wasser eine gute Emulsion hergestellt, die dann in die entsprechende zur Bildung des Halbesters erforderliche Menge konzentrierter Schwefelsäure eingetropfelt wurde, so blieb die Emulsion eine zeitlang erhalten, die schwächere Polymerisation machte sich in einer helleren Farbe des Reaktionsproduktes bemerkbar und die auf diese Weise erzielbaren Ergebnisse werden am besten durch nachfolgend geschilderten Versuch veranschaulicht:

80 g Cyclohexen wurden mit 1 ccm Nopasinsulfosäure versetzt; zu dieser Lösung wurde unter gutem Rühren 30 ccm Wasser gegeben, wobei eine weiße Emulsion entstand. Innerhalb 1 Stunde wurden dann 100 g konz. Schwefelsäure zugegeben, das Reaktionsprodukt 1/2 Stunde weitergerührt und über Nacht stehen gelassen. Am nächsten Morgen wurde die rotbraune Lösung auf 300 g Eis gegossen und mit überhitztem Wasserdampf destilliert. Nach der Abtrennung des wässrigen Kondensats wurde dieses im Scheidetrichter mit Äther extrahiert und die ätherische Lösung nach dem Trocknen mit CaSO_4 fraktioniert. Das hierbei anfallende Cyclohexanol wurde mit dem bei der fraktionierten Destillation der Kohlenwasserstoffschicht erhaltenen Anol vereinigt und gewogen. Der bei 83° übergehende Vorlauf bestand aus nichtumgesetztem Cyclohexen.

Definitionen.

- 1.) Umsatz = $100\% - \%$ nichtumgesetztes Cyclohexen
- 2.) Anol-Ausbeute = Anolbildung in $\%$ vom eingesetzten Cyclohexen
- 3.) Anolbildung = $\%$ Anol aus umgesetztem Cyclohexen
- 4.) Polymerisation = Umsatz - Anol-Ausbeute.

Es wurden erhalten:

53,6 g Anol und 22,0 g Cyclohexen = 27,5% nichtumgesetztes C_6H_{10} .

Der Umsatz beträgt also 72,5%; d.h. 58,0 g C_6H_{10} umgesetzt, die theoretisch 70,8 g Anol ergeben müssten; da nur 53,6 g Anol erhalten wurden, beträgt die Anolbildung 75,7%.

Die insgesamt eingesetzten 80 g Cyclohexen ergeben theoretisch 97,5 g Anol.

Die Anol-Ausbeute ist demnach: 55%.

Der durch Polymerisation bedingte Verlust errechnet sich aus der Differenz zwischen Umsatz und Anol-Ausbeute:

Umsatz:	72,5%
- Anol-Ausbeute:	55,0%
	<hr/>
	17,5% = Polymerisationsverlust.

Eine derartige Arbeitsweise, nämlich die Aufteilung der erforderlichen 80%igen H_2SO_4 in 98%ige Säure und Wasser, welche zur Herstellung der Emulsion benötigt wurde, brachte aber den großen Nachteil, daß die nach der Wasserdampfdestillation auf ungefähr 25 - 30 % verdünnte Schwefelsäure nun nicht mehr auf 80 %, sondern auf 98 % konzentriert werden mußte. Das bedeutet einen erheblichen Mehraufwand an Wärme.

Aus diesem Grunde wurden die folgenden Versuche wieder mit 80%iger Säure ohne Emulgator durchgeführt, wobei anstelle des Emulgators ein gegen Schwefelsäure beständiges aliphatisches oder aromatisches Lösungsmittel verwendet wurde, welches den Zweck hatte, das Cyclohexen nur in verdünnter Form mit der Schwefelsäure reagieren zu lassen.

Wie aus dem eingangs gezeigten Reaktionsschema Nr. 6 ersichtlich ist, wird zur Gewinnung des Cyclohexens Cyclohexan als Zwischenprodukt benötigt. Da es vorteilhaft ist, die Chlorierung des Cyclohexans nur bis zu einer verdünnten Cyclohexylchlorid-Lösung zu treiben, um die Entstehung höher gechlorter Produkte zu vermeiden, kann durch fraktionierte Destillation eine Cyclohexylchlorid-Cyclohexan-Lösung beliebiger Konzentration hergestellt werden, die nach der Abspaltung des Chlorwasserstoffs dann eine Lösung von Cyclohexen in Cyclohexan gleicher oder ähnlicher Konzentration ergibt.

Es lag also nahe, Cyclohexan als Verdünnungsmittel anzuwenden. Cyclohexan erwies sich im Gegensatz zu Toluol, Xylol, Benzol und Benzin als für diesen Zweck auszeichnet, da es keinerlei Reaktionen mit der Schwefelsäure eingeht.

Die folgenden Versuche wurden nun in der Weise ausgeführt, daß die Cyclohexen-Cyclohexan-Lösung (im folgenden kurz mit KMW-Lsg. bezeichnet) verschiedener Konzentration in einem zylindrischen, mit Stufenrührer versehenen Gefäß vorgelegt und auf mindestens 30° C vorgewärmt wurde; dann wurde die zur Halbesterbildung theoretisch erforderliche Menge 80%iger Schwefelsäure unter intensivem Rühren zugetropft. Unter Wärmeentwicklung ging nun die Halbesterbildung vor sich, wobei das Reaktionsprodukt eine braunrote Farbe annahm und viskos wurde. Nach beendetem Zusatz der Schwefelsäure wurde noch einige Zeit weiter gerührt.

Bei Verwendung von K/W-Lösungen von $> 70\%$ C_6H_{10} in C_6H_{12} war das Reaktionsprodukt eine beständige, viskose Emulsion; bei Konzentrationen von $< 70\%$ trat nach beendetem Rühren Abtrennung der K/W-Schicht ein. Beide Schichten wurden in Eiswasser gegossen und mit überhitztem Wasserdampf destilliert. Die weitere Aufarbeitung war nun genau dieselbe wie die bereits oben beschriebene. Bei der Wasserdampfdestillation im Laboratorium fiel ungefähr das 10-12fache Volumen des Anols an wässrigem Kondensat an. Durch die Extraktion mit Äther wurde im Mittel 12% des gesamten gebildeten Anols aus dem wässrigem Kondensat gewonnen.

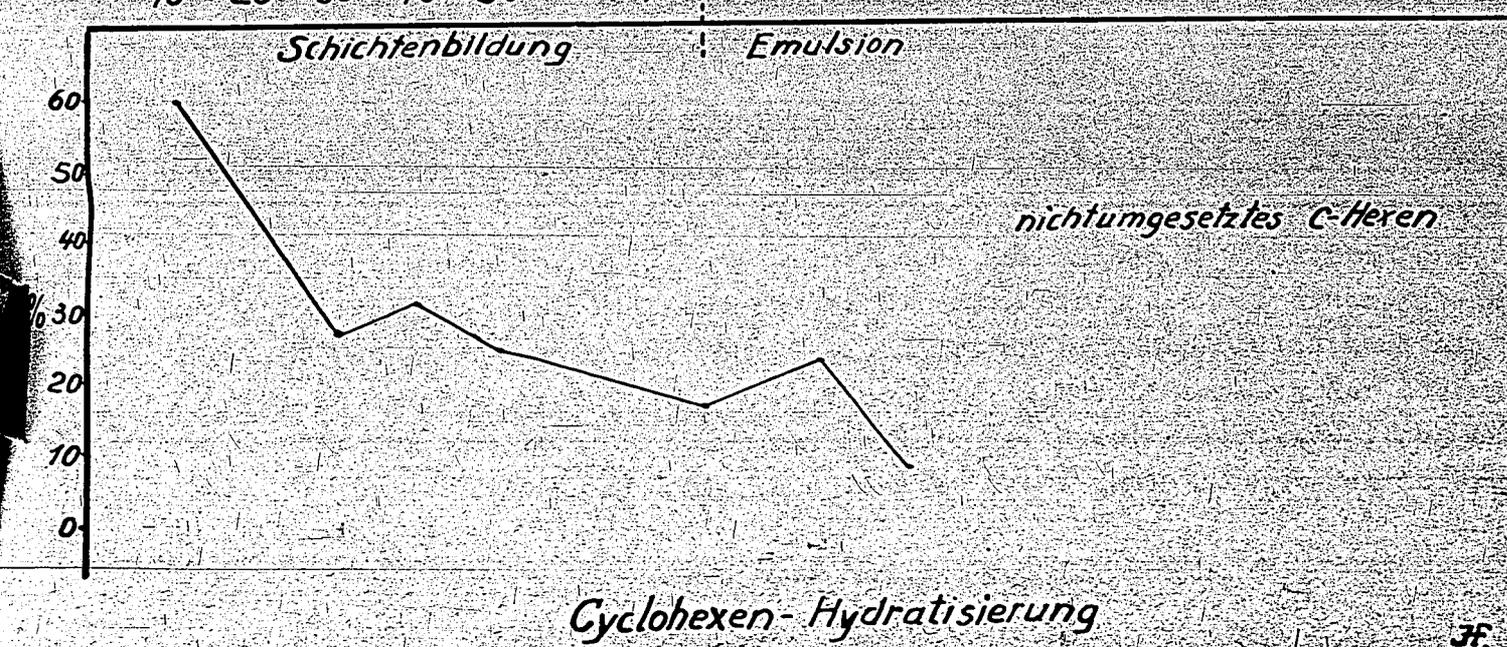
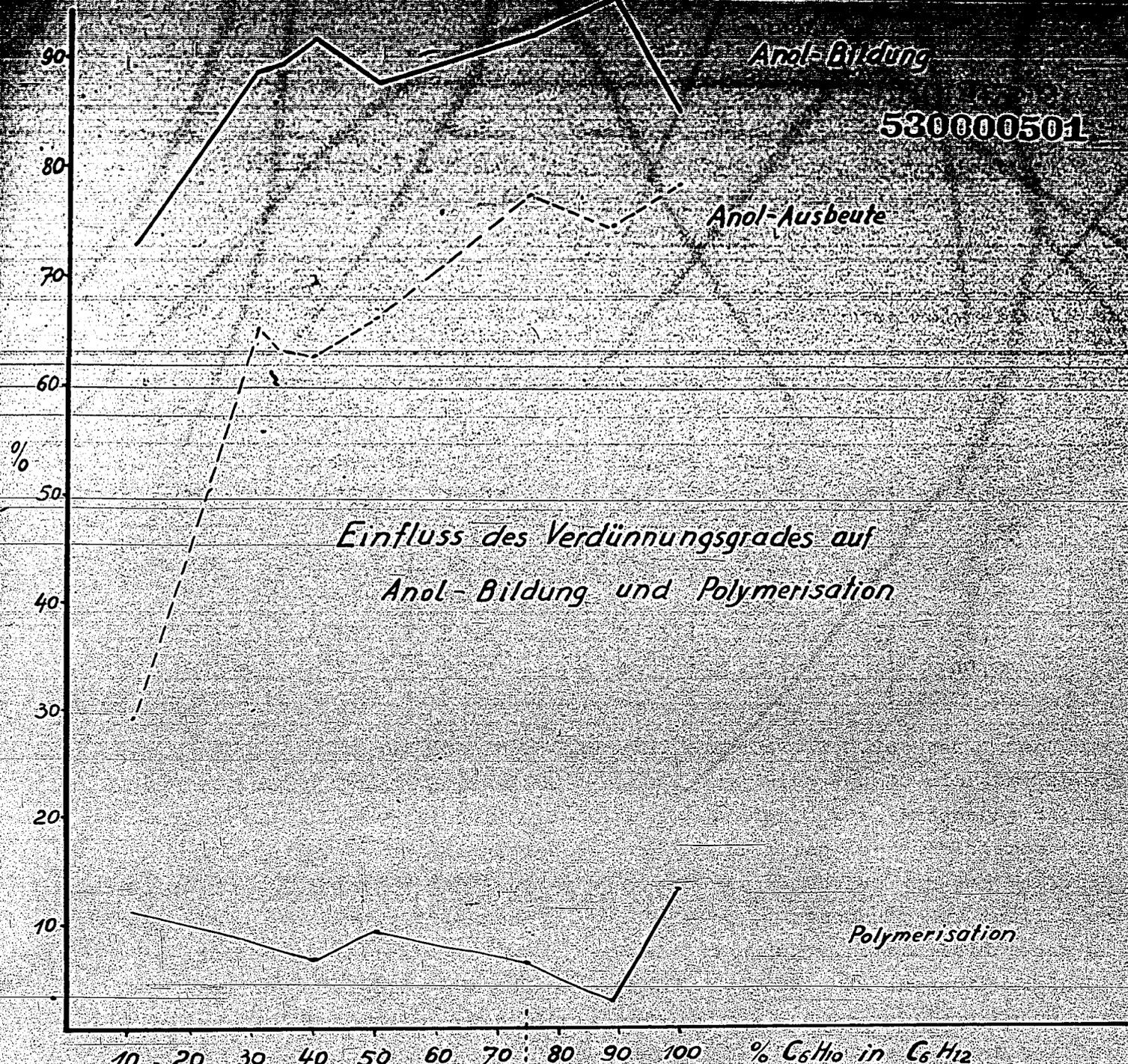
Da die Siedepunkte des Cyclohexans ($Kp 80^\circ$) und Cyclohexens ($Kp 82^\circ$) nur um 2° auseinanderliegen, wurde bei der Fraktionierung der K/W-Schicht eine zwischen 75 und 82° übergangende Fraktion erhalten, die etwas Wasser, Cyclohexan und das nichtumgesetzte Cyclohexen enthielt. Letzteres wurde durch Titration mit Kaliumbromatlösung bestimmt.

Versuche zur Aufklärung der Veresterungsreaktion.

Bei den zahlreichen folgenden Versuchen wurden die Reaktionstemperatur und der Verdünnungsgrad der Cyclohexen-Cyclohexan-Lösung variiert. Die Ergebnisse sind aus den anliegenden graphischen Darstellungen zu ersehen. Es zeigte sich, daß auch hier die bereits vorher gemachte Erfahrung bestätigt wurde, daß die **Reaktionstemperatur** zwischen 30 und 40° liegen muß, um eine genügend schnelle und vollständige Reaktion mit der Schwefelsäure zu erreichen.

Bei tieferen Temperaturen steigt die Menge des nichtumgesetzten Cyclohexens an, während bei Temperaturen über 40° die Polymerisation in den Vordergrund tritt. Letztere besitzt bis zu 35° einen ziemlich konstanten Wert, sodaß die Durchführung der Halbesterbildung bei tieferen Temperaturen und entsprechend längeren Umsetzungszeiten keinen Vorteil bringt.

Bezüglich der günstigsten Konzentration der K/W-Lsg. ist aus dem Schaubild zu ersehen, daß Lösungen zwischen 80 und 90% Cyclohexen in Cyclohexan beste Ergebnisse zeigen. Der Umsatz beträgt 78% , die Anolbildung 95% . 22% des angewandten Cyclohexens werden zurückgewonnen, während 3% in Polymerisat übergehen.



Abhängigkeit des Umsatzes, der Anol-Ausbeute, Polymerisation
und der Anolbildung von der Konzentration der
Kohlenwasserstoff-Lösung.

Vers.Nr.	Konz. der KWW-Lsg. %	nichtumges. C ₆ H ₁₀ %	Umsatz %	Anol-Ausbeute %	Polymerisat %	Anol- bildg. %
163	100	7,3	92,2	78,9	13,3	85,6
180 B	89	22,55	77,5	74,8	2,65	96,4
162 a	75,4	16,14	84	77,7	6,16	92,6
160	50	24,25	75,8	66,4	9,35	87,8
175 b	40,6	31	69	62,5	6,5	91,6
153	34	29	71	63,3	7,7	89,3
158	31	26,8	73,3	65,0	8,25	88,8
154 b	11	59,9	40	29,1	11,0	72,6

Es war noch von Interesse festzustellen, ob bei Anwendung stärker verdünnter KWW-Lösungen, die nach beendetem Umsatz mit der Schwefelsäure bzw. Halbesterslösung zwei Schichten bilden, eine Abtrennung der restlichen KWW-Schicht und alleinige W-Dampfdestillation der Halbesterschicht zu einer Verminderung der Anolansbeuten führt. Letzteres war der Fall. So ging z.B. bei Anwendung einer 32%igen KWW-Lsg., Abtrennung der restlichen KWW-Schicht und alleinigen W-Dampfdestillation der Halbesterslösung der Umsatz von normalerweise 65% auf 57% zurück. Es wurde nun angenommen, daß ein kleiner Teil des Cyclohexens als Schwefelsäure-Diester vorliegen möge, der in der KWW-Schicht infolge Fehlens einer freien OH-Gruppe wesentlich löslicher sein muß als etwa der Halbester.

Zur Bestätigung dieser Annahme wurde die KWW-Lösung zur Entfernung der freien Schwefelsäure mehrmals mit Natriumbikarbonat-Lsg. gewaschen und mit MgSO₄ getrocknet. Aus dem durch Verbrennungsanalyse ermittelten Schwefelwert wurde der Gehalt an Diester und aus diesem die entsprechende Menge Cyclohexen bzw. Anol errechnet. Es ergab sich, daß bei einer 33%igen KWW-Lsg. nach dem Umsatz ungefähr 5 - 6 % des angewandten Cyclohexens als Diester in der restlichen KWW-Schicht vorliegen. Bei Abtrennung der Schicht vor der Wasserdampfdestillation wird demnach der Diester der Verseifung entzogen, es muß also zwangsläufig eine Umsatz- bzw. Anolbildungs-Verminderung um mindestens 5 % eintreten.

Um während der Verseifung die unerwünschte Nebenwirkung der freiwerdenden Schwefelsäure zu verhindern, wurde die mit Wasser verdünnte Halbester-Lsg. vor der Behandlung mit Wasserdampf mit NH_3 -Wasser, Ammonbikarbonat, Kaliumazetat oder Kalilauge unter guter Kühlung in dem Maße versetzt, daß die gesamte freiwerdende Säure neutralisiert wurde. Sämtliche alkalischen Zusätze führten jedoch zu einer Herabsetzung der Anolausbeute um etwa 30 %. Beim Eindampfen der mit W-Dampf ausgeblasenen Lösung wurde neben dem schwefelsauren Alkalisalz stets das entsprechende Alkalisalz des sauren Esters gefunden, das nicht wasserdampflich ist und daher die Ausbeuteverminderung hervorruft. Der Zusatz neutralisierender Substanzen wurde daher aufgegeben.

Untersuchung von Lösungsmitteln auf die Verseifungsreaktion.

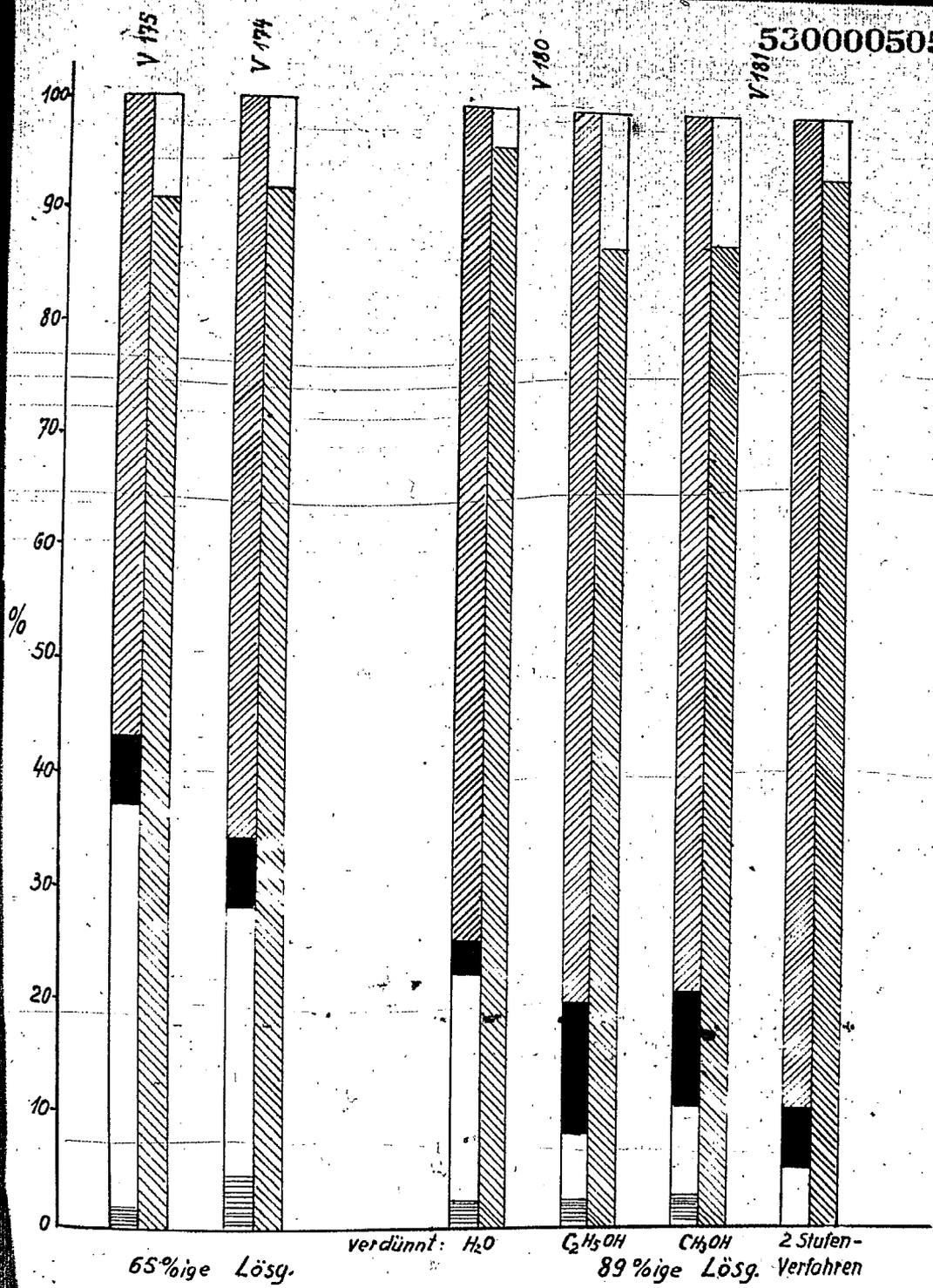
Bei weiteren Verseifungsversuchen wurde der Einfluß von Lösungsmittelzusätzen zur Halbesterlösung auf die Verseifungsreaktion untersucht.

Die schwefelsaure Halbesterlösung wurde unter guter Kühlung und Rühren in Methylalkohol, Äthylalkohol oder norm. Butylalkohol eingegossen. Diese alkoholischen Lösungen wurden dann ebenfalls unter guter Kühlung und Rühren mit Eiswasser verdünnt, langsam angewärmt und schließlich mit Wasserdampf destilliert.

Die in Tabelle 6 dargestellten Versuchsergebnisse zeigen, daß auf diese Weise zwar die rückläufige Abspaltung des Cyclohexens vermindert werden kann, es tritt aber andererseits eine erhöhte Polymerisation ein. Es ist demnach vorteilhafter, die Verdünnung der Halbesterlösung nur mit Wasser bei tiefer Temperatur vorzunehmen und die nach der Verseifung anfallende ungefähr 65-ige K₂O-Lösung in einer zweiten Stufe einer nochmaligen Hydratisierung zu unterwerfen.

Folgende Umsätze und Ausbeuten werden im Zweistufen-Verfahren erhalten:

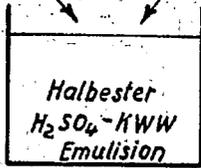
	1. Stufe	2. Stufe	Gesamt
Umsatz :	78 %	76 %	94,75 %
Anol-Ausbeute :	75 %	66,4 %	89,6 %
Anolbildung :	96,4 %	88 %	94,4 %
Polymerisation :	2,5 %	9,6 %	5,1 %



- nichtumgesetztes Cyclohexen
- wiederabgespaltenes
- polymerisiertes
- in Anol umgewandeltes C₆H₁₀ = Anol-Ausbeute
- Anolbildung.

Tab. 6.

Umsetzungs-Schema für das
2. Stufenverfahren.



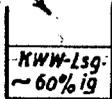
1. Stufe: Umsatz: 78%

Anol-Ausbeute: 75%

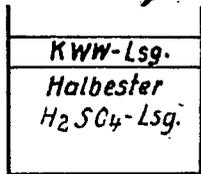
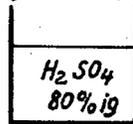
Anol-Bildung: 96,4%

Polymerisation 2,5%

Verseifung

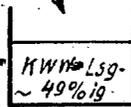
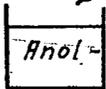


enthält 22% des eingesetzten Cyclohexens



7,8%ige Lsg. enthält 2% des im VII angew. Cyclohexens

Verseifung



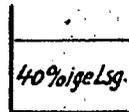
enthält 24% des im VII angew. Cyclohexens

2. Stufe: Umsatz: 76%

Anol-Ausbeute: 66,4%

Anol-Bildung: 88,0%

Polymerisation: 9,5%



enthält noch 6% des ursprünglich eingesetzten Cyclohexens

Gesamt

Umsatz: 94,75%

Anol-Ausbeute: 89,6%

Anol-Bildung: 94,4%

Polymerisation: 51,96%

Katalysatoren.

=====
In Anbetracht der bei normalen Veresterungsreaktionen bekannt guten katalytischen Wirksamkeit von Silbersalzen wurden einige Hydratisierungsversuche unter Zusatz von Ce_2COOAg oder Ag_2SO_4 vorgenommen. Der Silberzusatz hatte jedoch bei diesen Versuchen keinen Einfluß auf die Ausbeute oder Reaktionsgeschwindigkeit.

Bestimmung des Schwefelsäure-Verbrauchs.

=====
Nachdem die günstigsten Versuchsbedingungen für die Herstellung des Cyclohexylschwefelsäure-Esters festgestellt waren, blieb noch die Frage offen, ob während des Hydratisierungsprozesses Verluste an Schwefelsäure eintreten und ob die entstandene verdünnte Säure ohne Schwierigkeiten auf 80 % eingedampft und für neue Ansätze wiederverwendet werden könnte. Aus diesen Grunde wurde bei mehreren Hydratisierungsversuchen eine Schwefelsäure-Bilanz aufgestellt. Nach Verdünnen des Halbesters mit der erforderlichen Wassermenge wurde sowohl eine titrimetrische wie auch gewichtsanalytische Bestimmung der H_2SO_4 ausgeführt. Dann wurde die Wasserdampfdestillation vorgenommen und darauf gleichfalls der H_2SO_4 -Gehalt des Destillationsrückstandes bestimmt. Schließlich wurde der nun ungefähr 27 % H_2SO_4 enthaltende Rückstand nach Abtrennung des Polymerisats bei 50 mm Hg eingengt, bis der H_2SO_4 -Gehalt auf 80 % gestiegen war. Die bei 50 mm Hg erforderlichen Eindampftemperaturen lagen bei 40° bis 135° C. Die auf diese Weise erhaltene 80%ige H_2SO_4 war zwar etwas dunkel gefärbt, ließ sich aber ohne Schwierigkeiten für einen neuen Hydratisierungsansatz verwenden. Es ergab sich, daß bereits bei der Herstellung des Halbesters ungefähr 3 - 4 % der angewandten Schwefelsäure in Form von SO_2 verloren gehen. Die anschließende Behandlung der H_2SO_4 verlief ohne Verluste, so daß also 96 % der ursprünglich angewandten Schwefelsäure wieder als 80%ige Säure für einen neuen Versuch zur Verfügung standen.

Bei der Oxydation der aus Cyclohexen und organischen Säuren hergestellten Ester mit Salpetersäure muß angenommen werden, daß in erster Reaktion eine Verseifung des Esters zu Cyclohexanol und organ. Säure eintritt. In zweiter Stufe wird dann das gebildete Cyclohexanol von der Salpetersäure zu Adipinsäure oxydiert.

Direkte Halbester-Oxydation.

Es lag nun nahe, diese Möglichkeit der direkten Oxydation des Esters unter der verseifenden und oxydierenden Wirkung der Salpetersäure auch auf den Cyclohexyl-schwefelsäure-Ester zu übertragen. Die dahinzielenden Versuche blieben aber sämtlich ohne Erfolg, da 1.) die bei der Verseifung des Esters freiwerdende Schwefelsäure die nitrifizierende Wirkung der Salpetersäure gegenüber der oxydierenden Wirkung in den Vordergrund treten läßt, sodaß größere Mengen von nitrierten Nebenprodukten entstanden und 2.) erhöht die freiwerdende Schwefelsäure die Löslichkeit der Adipinsäure, sodaß die Isolierung der gebildeten Adipinsäure erschwert wird.

Es ergab sich also, daß im Interesse der Ausbeute und der Reinheit der darzustellenden Adipinsäure der Umweg über die Wasserdampfdestillation und Abtrennung des reinen Anols in Kauf genommen werden muß.

Die im Vergleich zu den bisher veröffentlichten Ergebnissen als sehr gut zu bezeichnende Ausbeute von durchschnittlich 90 % des umgesetzten Cyclohexans lassen das geschilderte Hydratisierungsverfahren als günstigste Möglichkeit für die Gewinnung von Adipinsäure auf der Basis "Benzol" erscheinen.

Z u s a m m e n f a s s u n g.

Im Teil A der vorliegenden Arbeit werden die gasanalytische Untersuchung der Cyclohexanol-Oxydation sowie Versuche zur Gewinnung und Reindarstellung von Alkyldipinsäuren beschrieben.

Der Teil B bringt die Bearbeitung der Frage nach der Möglichkeit, Adipinsäure auf der Basis "Benzol" zu gewinnen.

In zahlreichen Laboratoriumsversuchen wurden Cyclohexan und seine Derivate auf die Oxydierbarkeit mit Salpetersäure geprüft.

Als geeignetstes Material wurde schließlich Cyclohexan gefunden, für dessen Umwandlung in Cyclohexanol ein Hydratisierungsverfahren entwickelt wurde, das Ausbeuten von 90% d.Th. liefert.

Leuna-Werke, den 10.12.40/26.5.41.

Wöllich.

3042-54
30/4.02

Aktennotiz

Tab.

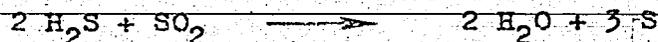
betr.

Untersuchungen über die Lage des chemischen
Gleichgewichtes beim Clausprozeß.

Inhalt:

- I. Berechnung des Gleichgewichtes
- II. Messung des Gleichgewichtes
- III. Auswertung der Zahlen
- IV. Zusammenfassung.

Über Veranlassung von Herrn Dr. Braus wurde auf rechnerische und experimentelle Weise versucht, zahlenmäßige Unterlagen über das Gleichgewicht der Reaktion



erhalten. Ziel der Untersuchungen sollte es dabei sein, festzustellen, inwiefern eine Abscheidung von Schwefel und gegebenenfalls auch Wasser aus dem umzusetzenden Gas die Lage des Gleichgewichtes und damit auch die Menge ausbringbaren Schwefels beeinflusst. Es wurde sowohl auf rechnerischem als auch auf experimentellem Wege versucht, das Gleichgewicht zu bestimmen.

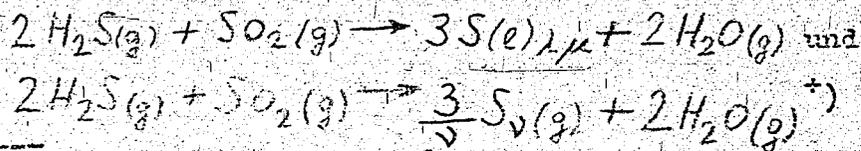
I. Die Berechnung des Gleichgewichtes.

Die rechnerische Ermittlung der Gleichgewichtskonstanten im technisch bedeutsamen Temperaturgebiet erfolgte

1. aus den freien Bildungsenergien der beteiligten Stoffe bei 25°C und
2. aus gemessenen Werten der Gleichgewichtskonstante nach einer Arbeit von Lewis und Randall (Journ. Amer. Chem. Soc. 40, 362, 1918).

In beiden Fällen wurde die Umrechnung auf die interessierende Temperatur sowohl graphisch als auch numerisch durchgeführt. Dabei konnte gezeigt werden, daß die graphische Umrechnung in einem beschränkten Temperaturgebiet auch unter der vereinfachenden Annahme einer temperaturunabhängigen Wärmetönung angewendet werden kann.

Bei der Berechnung der Gleichgewichtskonstante und bei den folgenden Auswertungen der Ergebnisse ist es zweckmäßig, zwischen den Reaktionen:



+) Hier und im Folgenden bedeuten die Beisätze (g) und (l) in chem. Gleichungen den gasförmigen bzw. flüssigen (liquiden) Zustand. Mit $\lambda\mu$ ist die Gleichgewichtsflüssigkeit der beiden Schwefelmodifikationen bezeichnet.