

Druckversuchsanlage.

600730

~~3646 - 30/5.01 - 3~~

Untersuchung des Schwarzparaffins.

1. Erschöpfende Äthylalkohol-Extraktion.
2. " Aceton-Extraktion.

Prüfung der Rückstände auf Benzollöslichkeit, gegebenenfalls erschöpfend mit Benzol auskochen. Endrückstand schonende Säurezersetzung. Vollständige Entfernung der Sulfate. Organischer Anteil wird in Benzol (Lösungsversuche verschiedener Art) gelöst. Bestimmung der evt. Kieselgur (Heißfiltration) und des Säurerestes.

Richard von Mering
Lehrstuhl für

Druckversuchsanlage.

Obb.-Holtzen, den 6. März 1940
RCH.Abt.DVA. Ba/vg.-

000737

Herrn Professor M a r t i n .

Betr.: Untersuchungen über das Schwarzparaffin.

In der Anlage übergebe ich eine Zusammenstellung der bisherigen Untersuchung über das Schwarzparaffin. Das zusammenfassende Ergebnis ist das, daß aus dem Paraffin durch Behandlung mit Lösungsmitteln ein unlöslicher, aschereicher Rückstand gewonnen werden kann. Dieser wird durch Schwefelsäure zerlegt in die Sulfate des Kobalt, Thorium und Magnesiums und einen nunmehr durch Lösungsmittel löslichen organischen Anteil. Alles dies deutet auf die salzartige Natur des Rückstandes hin.

Wir haben die Arbeit über das Schwarzparaffin auf Zeitmangel damals abbrechen müssen und wollen sie jetzt wieder aufnehmen. Hierbei wird es die erste Aufgabe sein nachzuweisen daß der hinterbleibende organische Anteil tatsächlich Säurecharakter besitzt.

Bahr

Ddr.: A.,
Hg.

Bisherige Ergebnisse der Untersuchungen über das
Schwarzparaffin.
erhalten beim Anfahren des Druck-Synthesofens.

Die Untersuchungen wurden an einem beim Anfahren des Ofens 204 der RE erhaltenen Schwarzparaffin gemacht. (Es handelt sich um einen mit getränktem Kontakt gefüllten Ofen). Das Paraffin war tiefschwarz und hatte einen Geruch nach Aminverbindungen. Der Wassergehalt betrug 6,0 %, der Aschegehalt 5,5 %.

Extraktionsversuche.

1. Mit Benzol.

Zunächst wurde versucht, das Paraffin im Extraktionsapparat nach Klhet oder Peters mit Benzol zu extrahieren. Dies mißlingt, weil das Paraffin bei der Benetzung mit dem Lösungsmittel quillt und das Filter undurchlässig macht. Das in der Extraktionshülse angesammelte Benzol läuft über den oberen Rand der Hülse ab und spült das Produkt so wie es ist, in den Kolben herunter. Es bestand zunächst die Annahme, daß die Extraktion mit Benzol durch den Wassergehalt des Paraffins verhindert wurde. Es schien unter dieser Voraussetzung mehr Erfolg zu versprechen, die Extraktion mit wasserlöslichen bzw. wasserlösenden Extraktionsmitteln, wie Aceton und Äthyl-Alkohol vorzunehmen.

2. Mit Aceton und Äthyl-Alkohol.

Tatsächlich läßt sich das Schwarzparaffin mit beiden Lösungsmitteln ohne Schwierigkeiten extrahieren, es wird hierbei ein weißes Paraffin gewonnen, die färbenden Bestandteile bleiben in der ^{flac} Klhethülse zurück. Da sowohl Aceton wie Äthyl-Alkohol nur ein geringes Lösungsvermögen für das Paraffin aufweisen, würde man für die vollständige Extraktion sehr lange Zeit benötigen. Wir haben von der Durchführung einer derartigen erschöpfenden Extraktion mit den beiden genannten Lösungsmitteln bisher Abstand genommen.

Die anfängliche Annahme, daß die bessere mechanische Extraktionswirkung von Aceton und Äthyl-Alkohol auf ihr Wasser-

Wasserlösungsvermögen zurückzuführen sei, erwies sich übrigens als Irrtum. Denn wenn man ein derart mit Aceton vorextrahiertes und nachweislich wasserfreies Paraffin (oder ein durch Aufschmelzen von Wasser befreites Produkt) anschließend der Benzolextraktion unterwarf, so traten dieselben störenden Erscheinungen wie mit dem wasserhaltigen Produkt auf.

Lösungsversuche.

1. Mit Benzol.

Da eine Extraktion des Paraffins mit Benzol nicht möglich war, wurde es einer mehrfachen Auskochung mit Benzol unterworfen. Zu diesem Zweck wurden 400 g mit 2 Ltr. Benzol unter Rückfluß etwa 2 Stunden erhitzt, die Lösung abgekühlt; das Rückstandsparaffin wurde abgesaugt und erneut mit Benzol behandelt. Nach Abdestillieren des Benzols wurde die Menge des in Lösung gegangenen Paraffins bestimmt. Bemerkt sei, daß beim Absaugen des ungelösten Paraffins die benzolische Lösung zunächst schwarz bzw. tiefbraun durch das Filter läuft, bis sich ein ausreichender Filterkuchen gebildet hat. Das dann abtropfende Benzol ist nur noch schwach oder kaum gefärbt und hinterläßt ein praktisch farbloses Paraffin. Es ergab sich hierbei folgendes Lösungsverhalten:

	<u>In Lösung gegangenes Paraffin</u>	
	<u>in Gew. % d. Ausgangsparaffins</u>	<u>in Gew. % des Rückstandes</u>
1. Behandlung	59	—
2. "	6,2	15,0
3. "	2,1	6,1
4. "	0,32	0,99
5. "	nur noch Spuren von Paraffin gingen in Lösung.	

Nach einer vierfachen Behandlung war dem Paraffin somit praktisch alles Benzollösliche entnommen worden.

Der hinterbleibende Rückstand wurde im Vakuum bei 50° getrocknet. Er stellte dann ein hartes, trockenes Pulver von braunschwarzer Farbe dar. Der Gehalt des Paraffins an unlöslichem Rückstand betrug etwa 25 Gewichts %, d.h. wesentlich mehr als der Aschengehalt ausmachte.

2. Mit Tetrachlorkohlenstoff.

Zu einem ähnlichen Ergebnis wie mit Benzol gelangt man bei Auskochen des Schwarzparaffins mit Tetrachlorkohlenstoff. Auch hier wird durch 5 - 6 malige Behandlung der größte Teil des Paraffins in Lösung gebracht. Offenbar ist aber die lösende Wirkung des Benzols besser. Deshalb wurde der bei der Tetrachlorkohlenstoff-Behandlung hinterbleibende Rückstand anschließend noch einmal mit Benzol ausgekocht. Der hierbei hinterbleibende Endrückstand betrug etwa 19 % des angewandten Paraffins. Der mit Tetrachlorkohlenstoff gewonnene Rückstand war von trockener pulveriger Beschaffenheit und hatte eine graue Farbe. Beim Benetzen mit Lösungsmitteln u.s.w. färbte er sich schwarz. Das Arbeiten mit Tetrachlorkohlenstoff ist nicht zu empfehlen, da die im Paraffin enthaltenen Kontaktbestandteile anscheinend mit dem Tetrachlorkohlenstoff chemisch zu reagieren beginnen. Der hinterbleibende Filterkuchen färbte sich in einigen Fällen rot (Kobaltsalz), mit Äthylalkohol versetzt, ergab er eine stark blaue Färbung.

Absetzversuche.

Löst man das Schwarzparaffin in kaltem Benzol (20 g auf 2 Ltr. Benzol) so wird eine dunkle undurchsichtige Lösung erhalten. Bei längerem Stehen beginnt diese Lösung allmählich schwarze Flocken abzusetzen und wird von schwarz in dunkelblau und hellbraun übergehend zunehmend durchsichtiger, bis eine klare Lösung hinterbleibt. Das Benzol hinterläßt beim Abdestillieren weißes Paraffin. Der benzolunlösliche schwarze Bodensatz war nach dem Trocknen im Vakuum ein schwarzbraunes hartes Pulver. Seine Menge betrug rund 22 % des angewandten Paraffins. Es wird also etwa das gleiche Ergebnis erhalten wie beim Behandeln des Paraffins mit heißem Benzol.

Eigenschaften des unlöslichen Rückstandes.

Der im Benzol unlösliche Rückstand wies ein Glührückstand von 22 % auf. Der Glührückstand des Tetrachlorkohlenstoff-Unlöslichen betrug 23 %.

20 g des mit Tetrachlorkohlenstoff gewonnenen Rückstandes wurden in der Hitze mit 500 cm³ 10 %iger Schwefelsäure behandelt. Die anorganischen Bestandteile (Kobalt) gingen hierbei sichtbar in Lösung, und es hinterblieb ein in der Hitze schmelzender dunkel gefärbter Rückstandskuchen. Nach Auskochen der anorga-

anorganischen Reste mit Wasser wurde der Rückstandskuchen unter Zugabe von Tonsil und Benzol ausgekocht. In ganzen wurden erhalten:

3,95 g Co.,			
0,198 g ThO ₂	=	5,0 %	von Co.
<u>0,220 g MgO</u>	=	5,55 %	" Co.
4,368 g			

Organischer Rückstand	11,7 g
Anorganisch	4,4 g
Kieselgur (?) + Verlust	<u>3,9 g</u>
	20,0 g

Der Rückstand enthält also Kobalt, Thorium und Magnesium, wobei in Gegensatz zu früheren Beobachtungen eine merkliche Anreicherung des Thorium/oder Magnesiums nicht nachzuweisen war.

Der mit Tonsil gereinigte Rückstandskuchen war schwach braun gefärbt, praktisch geruchlos und wies äußerlich den Charakter eines hochschmelzenden Paraffins auf. Daß es sich um schwer lösliches Paraffin gehandelt habe, dagegen spricht, daß das Produkt vor der Säurezeretzung benzolunlöslich, nachträglich jedoch vollständig in Benzol löslich war.

Das gereinigte Produkt hatte folgende Eigenschaften:

Stockpunkt	95/96°
N.Z.	4,5
V.Z.	5,0

Bahr

Richardson-Mittelschiff
Chemisches Labor

000742

Obern.-Kohlen, den 22. Dezember 1939.
RD Abt. BVA B1/Khl.-

Herrn Dr. B a n n e r .

Bezt.: Schwarzes Paraffin Grossanlage.

Die Untersuchung der Paraffinprobe ergab nach der Elementaranalyse :

75,65 % C
13,15 % H
4,65 % Rest (O)
1,01 % N (I)
5,54 % Rückstand

Reinheitsgrad (94,46)

80,09

13,91

4,92

1,08

100,00

Hiermit sind erstmalig in einem Syntheseprodukt grössere Mengen von Stickstoff nachgewiesen worden. Diese verraten sich in der Probe auch bereits durch den starken Geruch nach Aminen. Wir prüfen zur Zeit, ob zwischen dem N₂-Gehalt und dem Schwarzlaufen Zusammenhänge bestehen, zumal bekanntlich Kobalt mit Aminen leicht Komplexverbindungen bildet.

Die Untersuchung der Paraffinasche nach dem Abbrennen von 300 g in der Quarzschele ergab :

51,79 g Co	0,0752 g Co abs.
38,50 g Kgs	0,0559 g Kieselsäure + Sand entspr. 74,5 % v. Co
9,71 g MgO	0,0141 g MgO entspr. 18,7 % v. Co
	Spur ThO ₂
	Spur Fe
<u>100,00</u>	

Das gegenüber der Katalysatorenzusammensetzung stark veränderte Mengenverhältnis beweist, dass es sich nicht um Katalysatorstaub handelt, sondern um Produkte einer chemischen Zerlegung. Hierbei ist das stark basische Magnesium offenbar bevorzugt angegriffen worden.

Die Paraffinprobe zeigte eine

N.Z. = 3,3

V.Z. = 9,0 2

Mit verdünnter (5%iger) heisser Schwefelsäure konnte aus dem Paraffin sämtliches Kobalt herausgezogen werden. Nach der Metallentfernung war das Paraffin weiss und geruchlos.

Ddr.: Ma.
Hg.
A.

Rachm *M. Richter*