

30/5/42 - 81

000360

Aktennotiz

über die Besprechung mit

Prof. Ebert, T.H. Wien,

in Holten ~~Wien~~ am 17. 8. 1942

Anwesend:

TH Wien - Prof. Ebert

RCH - Dr. Tramm

Verfasser: Tramm

Durchdruck an:

*Martin
Bogersmann
Wilde
Tramm*

Zeichen:

Datum:

Abt. HL-Tr/Mm. 7.9.1942.

Betrifft: Konstitutionsermittlung von Olefinen.

Ebert teilt mit, daß er sich in der letzten Zeit damit befaßt habe, neue Methoden zu finden zur Konstitutionsermittlung von Olefinen, und zwar hat Ebert eine Reihe von Olefinen synthetisch hergestellt und deren Entmischungspunkt bei der Mischung mit Chlorex (D.A. Dichlordiäthyläther) bestimmt. Chlorex hat den Vorteil, daß es sehr sauber herzustellen ist, verhältnismäßig leicht zugänglich ist und daß die Entmischungspunkte bei wesentlich tieferen Temperaturen liegen als bei Anilin, im übrigen aber im Gang eine gewisse Verwandtschaft mit dem Anilin aufweisen. Die Entmischungspunkte sprechen sehr stark auf konstitutionelle Unterschiede an. So war z.B. die Differenz der Entmischungspunkte zwischen 1-Hepten und 2-Hepten ca. 8°C. Da eine Trennung der Olefine nur nach den Siedepunkten möglich ist, so ergibt die Methode von Ebert eine sehr wertvolle Ergänzung der Olefintrennung mit Hilfe von Destillationen, da man nunmehr bei durch die Destillation erhaltenen einheitlichen Siedekomponenten für die Konstitutionsermittlung nach der Methode Ebert eine schnelle und einfache Möglichkeit zur Verfügung hat. Ebert wollte die Freundlichkeit haben, uns einiges Zahlenmaterial aus diesen Meßreihen schon vor der Veröffentlichung zur Verfügung zu stellen.

[Handwritten signature]

000351

Abt.HL - Tr/Mm.

15. Juni 1942.

42/6/11

Vorschrift

zur Untersuchung von Olefinen auf Stellung
der Doppelbindung im Molekül.

1.) Prinzip der Methode:

Es wurde beobachtet, daß bei der Einwirkung von Salpetersäure von ca. 55 - 60% Konzentration in der Siedehitze Paraffinkohlenwasserstoffe nicht angegriffen werden. Selbst bei starker Verzweigung wurde keinerlei Angriff beobachtet. Olefine dagegen werden in der Doppelbindung oxydiert, und zwar in der Form, daß die Doppelbindung gesprengt wird und sich 2 Säuren bilden, die die gleiche Kohlenstoffzahl haben wie die Spaltstücke. Bei endständigen Olefinen tritt anstelle der zu erwartenden Ameisensäure direkt das Oxydationsprodukt der Ameisensäure, die Kohlensäure, auf.

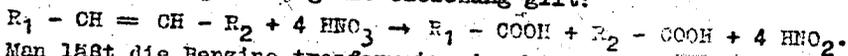
Die entstehenden Säuren befinden sich zum Teil in der wässrigen Salpetersäurephase, und zwar nach unseren Beobachtungen die Essigsäure, Propionsäure und Buttersäure und ein Teil der Valeriansäure, während die höheren Säuren so weit wasserunlöslich sind, daß sie fast vollständig sich in der Benzolphase befinden. Beide Phasen können getrennt aufgearbeitet werden, die Benzolphase durch Extraktion mit Kalilauge, Ansäuern der Kalilauge mit Schwefelsäure und Abtrennen der dabei frei werdenden Säuren. Reste von Säuren können durch Ausätherung gewonnen werden. Die wässrige Phase wiederum wird durch Extraktion mit Chloroform und Abdestillieren des Chloroforms aufbereitet. Die entstandenen Säuren werden fraktioniert, destilliert und in jeder der Fraktionen wird durch Bestimmung der Neutralisationszahl einerseits sowie des Silbergehaltes der aus den Fraktionen hergestellten Silbersalze der Säuren andererseits die C-Zahl der Säure bestimmt.

Selbstverständliche Voraussetzung der Methode ist, daß die verwendete Benzolfraktion nur aus Molekülen einer bestimmten Kettenlänge besteht, d.h., man muß vor der Durchführung der Analyse sehr sauber fraktionieren. Es sei hier bemerkt, daß es nicht in allen Fällen möglich ist, eine vollkommen ausreichende Trennung zu erzielen, weil Überschneidungen der Kohlenwasserstofffraktionen hinsichtlich C-Zahl vorkommen. Um an einem Beispiel die Wirkung unsauberer Fraktionierung klar zu machen kann man folgendes überlegen: Eine C₈-Fraktion kann 1-, 2-, 3- und 4-Oktylen enthalten. Hieraus können die Säuren; Kohlensäure, Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure,

Valeriansäure, Kapronsäure und Onantsäure entstehen, wobei vorausgesetzt ist, daß keinerlei Verzweigungen vorkommen. Aus einer C₇-Fraktion können Kohlensäure, Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure, Valeriansäure und Kapronsäure entstehen. Da die Oxydationen nicht ganz quantitativ verlaufen, ist eine Rückrechnung, wieviel von den entstehenden Säuren auf C₇ und wieviel auf C₈ entfällt, im allgemeinen vollkommen abwegig. Sie würde sonst eine gewisse Richtigstellung zulassen, da ja die Säuren so zueinander addiert werden müssen, daß sie nur C₇- und C₈-Moleküle ergeben. Praktisch aber ist eine derartige Rückrechnung, wie gesagt, unmöglich, und man würde daher nie wissen, ob z.B. eine beobachtete Kapronsäure einem 2-C₈ oder einem 1-C₇ entspricht usw.

2.) Ausführung der Methode.

In der zu untersuchenden Benzinfraktion wird eine Olefinbestimmung (Jodzahlmethode oder Kettwinkel-Methode) durchgeführt. Es werden sodann 20 - 25 ccm der Benzinfraktion in einen normalen Tropftrichter gegeben. Dann wird eine Vorlage von Salpetersäure mit der D₂₀ = 1,35 ~~ansatz~~ = 57 % gemacht, und zwar wird die Salpetersäure in einen Schliffkolben von 300 ccm Inhalt gegeben, der mit einem 8 Zügel - Rückflusskühler versehen ist. Die Salpetersäure wird dabei so bemessen, daß 200 % derjenigen Menge angewandt wird, die man aus dem Olefingehalt bei vollständiger Autoxydation der Olefine zu Säuren errechnet, wobei als Oxydationsgleichung die Gleichung gilt:



Man läßt die Benzine tropfenweise durch den Kühler in die Salpetersäure einfließen, die 1 g Ammonvanadat als Oxydationsbeschleuniger enthält. Die Salpetersäure soll dabei auf 90 bis 100° erwärmt werden. Das Einlaufen der Benzine geschieht in 1/4 Std., anschließend wird die Salpetersäure noch 1 Std. auf 90 bis 100° gehalten und dann 3 Std. lang kräftig zum Sieden erhitzt. Sodann wird in einen Scheidetrichter die Benzinphase von der salpetersäuren Phase getrennt. Beide werden für sich aufgearbeitet.

Die Benzinphase wird zur Vermeidung von Emulsion mit dem gleichen Volumen Äther versetzt und dann mit 50-figer Kallilauge 3 mal ausgeschüttelt. Man verwendet hierbei 200 % der für die Neutralisation der Säuren erforderlichen Menge KOH. Um diese zu bestimmen, macht man vor dem Schütteln eine Neutralisationszahl. Die Aufteilung der KOH-Mengen geschieht zweckmäßig so, daß beim ersten Schütteln 120 % der notwendigen Menge, beim zweiten Schütteln 60 % und beim dritten Schütteln 20 % verwendet werden. Zur Sicherheit, ob alle Säuren aus der Benzinphase entfernt sind, ist es unbedingt erforderlich, eine NZ-Bestimmung der Restbenzinphase durchzuführen, um erforderlichenfalls noch eine 4. Alkaliextraktion anzuschließen.

Die 3 Alkaliphasen werden vereinigt und mit überschüssiger 50%iger Schwefelsäure vorsichtig unter Kühlung angesäuert. Die Säuren scheiden sich aus der Natriumsulfatlösung praktisch quantitativ ab, so daß ein Ausäthern praktisch nicht erforderlich ist. Die Carbonsäuren werden sodann destilliert. Im allgemeinen wird ein 15 cm Fraktionierkölbchen mit langem Hals verwendet. Die Fraktionen werden folgendermaßen abgefangen:

Essigsäure	108 - 129°
Propionsäure	129 - 151°
Buttersäure	151 - 175°
Valeriansäure	175 - 195°
Käpronsäure	195 - 214°
Önantsäure	214 - 230°
Kaprylsäure	230 - 245°

d.h., die Abnahmepunkte liegen immer genau in der Mitte zwischen den Siedepunkten zweier aufeinander folgender Säuren. Von den erhaltenen Destillaten wird die Neutralisationszahl gemacht, ferner werden die Silbersalze hergestellt und der Silbergehalt bestimmt. Die Herstellung der Silbersalze geschieht auf folgende Weise:
1 ccm der zu untersuchenden Säurefraktion wird in 10 ccm Äther und 10 ccm Methanol gelöst und das Ganze mit alkoholischer, vierfach normaler Kalilauge zunächst gegen 1 Tropfen Phenolphthalein neutralisiert. Die sich evtl. ausscheidenden Salze werden durch Hinzufügen einer ausreichenden Wassermenge (ca. 20 ccm) wieder in Lösung gebracht. Nun wird in einem Scheidetrichter von der Ätherphase, die noch evtl. vorhandenes Restbenzin enthält, abgetrennt. Bei nicht einwandfreier Schichtentrennung ist noch Zusatz einer geringen Äthermenge erforderlich. Die wässrige Phase wird nun mit verdünnter Salpetersäure (Salpetersäure von der Dichte 1,20 wird auf das 10-fache Volumen mit Wasser verdünnt)*. Eine evtl. auftretende Trübung deutet auf die Ausscheidung geringer Mengen Carbonsäuren hin. Diese können durch Zugabe einiger ccm Methylalkohol wieder in Lösung gebracht werden. Zur Fällung gibt man annähernd 10 ccm einer gesättigten Silbernitratlösung hinzu. Nach kurzem Absitzen wird durch eine Rutsche abgesaugt. Man wäscht 4 - 6 mal mit wenig Methanol-Wasser 1:1 und trocknet 1,5 - 2 Std. bei 110°. Nach Überführung des Niederschlages in einen geglühten und gewogenen Porzellantiegel wird verascht bis sämtlicher Kohlenstoff verbrannt ist und nur noch ein Silberregulus übrig bleibt. Man läßt den Tiegel in einem Exsikator abkühlen und wägt die erhaltene Silbermenge aus. Der Prozentgehalt läßt unmittelbar einen Schluß auf die C-Zahl der vorhanden gewesenen Carbonsäuren zu.

* ganz schwach angesäuert (Reaktion gegen Lackmus bordeauxrot).

172000

000364

Zur Feststellung der Säuren in der wässrigen Phase wird diese mit 50 ccm Chloroform versetzt und kontinuierlich am Extraktionsapparat extrahiert. Sodann wird das Chloroform abdestilliert. Die Aufarbeitung der rückständigen Säuren erfolgt genau wie oben geschildert.

Es ist nicht in allen Fällen notwendig, die wässrige Phase aufzuarbeiten, da man schon aus den langkettigen Säuren auf die in der wässrigen Phase vorhandenen kurz-kettigen Säuren schließen kann.

Eine besondere Abwandlung hat die Methode gefunden für die Bestimmung der endständigen Doppelbindungen. Hier geschieht der Abbau nicht zur Ameisensäure sondern geht bis zur Kohlensäure. Um die endständigen Olefine zu bestimmen, würde es also an sich genügen, eine bestimmte Menge Benzin, das in diesem Falle noch nicht einmal scharf geschnitten sein braucht, mit Salpetersäure zu verkochen und die entstehende Kohlensäure zu messen. Beim Vorliegen unverzweigter Benzine hat sich dieses Verfahren auch als gut durchführbar erwiesen. Leider aber wurde beobachtet, daß im Benzin anwesende harzige Bestandteile einerseits und verzweigte Olefine andererseits gleichfalls unter Kohlensäurebildung abgebaut werden, falls die Verzweigung an der Doppelbindung steht, so daß in solchen Fällen zu hohe Werte gefunden werden, umso mehr, als sich die verzweigten Olefine unter Bildung mehrerer Kohlensäuremoleküle zersetzen. Beispielsweise bildet das 2-2-4-Trimethyl-Penten-3 } Mole CO_2 pro verzweigte Doppelbindung. Aber gerade für Fischer-Tropsch-Produkte dürfte die Methode doch recht brauchbar sein, da bei Fischer-Tropsch-Produkten Verzweigungen direkt an Olefin bisher nicht beobachtet worden sind, falls nicht Nachbehandlungen über Gramseil oder dergleichen stattgefunden haben. So konnten wir auch beispielsweise bei reinen C_7 -, C_8 -, C_9 -1-Kn-Fractionen, die durch Feinfraktionierung gewonnen waren, praktisch 100 % 1-Olefin durch Kohlensäurebildung feststellen. Gleichzeitig wurde bei diesen Versuchen in der Benzolphase die Säureuntersuchung durchgeführt und hier einwandfrei die C_6 -, C_7 - bzw. C_8 -Säure als einzige Säure gefunden. Sehr interessant sind die in der beiliegenden Kurve zusammengestellten Ergebnisse, die mit Kobalt-Wassergas-Kreislaufbenzin in der Siedelage C_{10} bis C_2 durchgeführt wurden. Während der Olefingehalt von 48 bis 28 sinkt, geht der Gehalt an endständigen Olefinen von 36 auf 2 - 3 % herunter. Hierbei konnte allerdings eine präparative Aufarbeitung der Säuren in der Benzolphase nicht vorgenommen werden. Da das Ergebnis sich gerade auf die für die Oxo-Synthese wichtigen Fraktionen bezieht, sollte man es g.F. bei Gelegenheit nachprüfen, da es ja nicht mehr und weniger aussagt, als daß gerade in dieser Fraktion beim Kreislaufbenzin überhaupt nur minimale Mengen endständiger Olefine noch vorhanden sind.

Die analytische Durchführung der 1-Olefin-Bestimmung geschieht folgendermaßen:

Ca. 2 - 5 g (je nach dem Olefingehalt des zu untersuchenden Produktes) werden genau eingewogen. Man gibt dazu das 5-fache der theoretisch erforderlichen Menge an Salpetersäure ($d_{20} = 1,2033\%$). Die Reaktion findet in einem kleinen Erlenmeyer statt, auf den mittels Schliff ein Rückfluskkühler aufgesetzt ist und der oben ein Gasablaßrohr trägt. Der Erlenmeyer selbst besitzt einen seitlichen Ansatz, durch den während der Reaktion ein schwacher Kohlensäurefreier Stickstoffstrom eingeleitet wird. Man schließt an das Gasablaßrohr einen 3-Weg-Hahn, um wechselweise die Vorlagen mit halbnormaler Barydlauge abnehmen und auswechseln zu können.

Es ist zweckmäßig, um geringe Mengen Nitrose zurückzuhalten, zwischen Barydlauge und 3-Weg-Hahn jeweils noch eine Frittenflasche zu schalten, die nur mit Schwefelsäure gefüllt ist, um evtl. geringe Mengen mitgerissener Nitrose zurückzuhalten. Man beginnt dann die Reaktion, indem man das Gemisch Benzol-Salpetersäure zum gelinden Sieden erhitzt und gleichzeitig schwach Stickstoff einleitet. Schon kurz nach dem Siedebeginn entsteht in der Vorlage eine nennenswerte Trübung. Man wechselt die Barydlauge aus, wenn in einer nachgeschalteten zweiten Frittenwaschflasche, die gleichfalls Barydlauge enthält, die erste Trübung aufzutreten beginnt. Nach Beendigung der Reaktion werden die entstandenen Bariumcarbonatniederschläge gemeinsam abfiltriert und die Carbonatbestimmung wie üblich vorgenommen. Es ist hierbei nicht unbedingt erforderlich, zur Beschleunigung der Reaktion Ammoniumvanadat zuzugeben.

In letzter Zeit haben wir eine etwas andere Arbeitsweise eingeschlagen, z.B. ist die Schwefelsäurewaschflasche nicht mehr erforderlich, auch die Barytlaugekonzentration ist geändert worden. Die Herstellung der Barytlauge gestaltet sich nun wie folgt: Etwa 120 g der für eine bei Zimmertemperatur gesättigte Bariumhydroxydlösung erforderlichen Menge Bariumoxyd werden abgewogen und in 3 l Wasser heiß gelöst. Anschließend wird mit 5 l kaltem Wasser verdünnt, darauf werden 200 - 300 ccm einer 50%igen Kalilauge hinzugegeben und das Ganze auf 10 l aufgefüllt. Nach 24-stündigem Stehen wird von dem ausgefallenen Bariumcarbonat abfiltriert. Die bei Zimmertemperatur gesättigte Barytlauge ist unmittelbar einsatzfertig und wird anstelle der oben erwähnten halb normalen Barytlauge verwendet. Durch den Überschuss an freiem Alkali ist die Schwefelsäurewaschflasche überflüssig geworden, da evtl. mitgerissene Nitrose durch das Alkali gebunden wird.

Nach dem Filtrieren der vereinigten Bariumcarbonatniederschläge muß zur Entfernung des freien Alkali natürlich mit heißem Wasser mehrmals gut ausgewaschen werden. Anschließend wird der Niederschlag in 1-normaler überschüssiger Salzsäure gelöst und der Überschuss mit 1-normaler Natronlauge zurücktitriert.

Analytische Untersuchung F. Nr. 42/6/11. eines Kobaltkontakt - Kreislaufbenzins.

