

000000
000000
d. d. 11. Okt. 1940.

V/Sche

3445 - 30/5 01 - 87

Herrn Sir. Faibel!

001221

Betrifft: Stellungnahme zu der Arbeit von Koch und Billig
über Untersuchungen an festen Paraffinkohlenwasser-
stoffe. Bronnstoffchemie 1940. Heft 14.

Eine Stellungnahme zu der vorliegenden Arbeit wird am besten auf zwei Fragen hin beschränkt: 1. Anwendung auf die heutige technische Gewinnung von Paraffin, 2. Rückwirkung auf unsere wissenschaftlichen Kenntnisse über das in der Synthese anfallende Paraffin.

Punkt 1.

Es ist selbstverständlich möglich, eine Aufteilung unserer Produkte mit Hilfe von fraktionierter Kristallisation und Extraktion usw. vorzunehmen. Diese Arbeitsweise wird anscheinend auch bei den Zerecinwerken öfter angewandt. Abgesehen davon, daß es so schwierig ist, mit einer solchen Arbeitsweise größere Mengen zu verarbeiten, ist man auch sehr stark von dem angewandten Lösungsmittel abhängig; das heißt, die Eigenschaften der erhaltenen Produkte schwanken zum Teil sehr stark bei kleinen Veränderungen der Lösungsmittel. Wir haben z.B. seinerzeit bei der Aufteilung unserer Hartwaxe in Produkt 1, 2 und 3 für die Idolwerke recht trübe Erfahrungen mit verschiedenen Lieferungen eines uns als einheitliches Produkt angegebenen Petroläthers gemacht. Einfacher scheint mir jedenfalls die Verarbeitung auf destillativen Wege zu sein, mit deren Hilfe man mehrere größere Fraktionen herstellt. Eine Unterteilung dieser Fraktionen in kleinere Anteile kann dann allerdings auch, ausgehend vom Verwendungszweck, mit Hilfe von Lösungsmitteln vorgenommen werden. Eine weitere Beurteilung dieser Frage hängt mit Punkt 2. zusammen.

Punkt 2.

Die im ersten Teil der Arbeit zusammengeordnete Synthese von flüssigen Produkten ist in diesem Zusammenhang weniger interessant. Wichtiger sind die im 2. und 3. Teil erwähnten Ausfällungen der festen Paraffinkohlenwasserstoffe und deren Zerlegung durch fraktionierte Extraktion.

Es sind im wesentlichen 2 Probleme die bezüglich der festen Paraffine interessieren:

a. Die Menge der festen Paraffinkohlenwasserstoffe.

b. Die Zusammensetzung, das heißt die Aufteilung in geradkettige und verzweigte Paraffinkohlenwasserstoffe.

a. Von einem Siedepunkt von 320° an, entsprechend C_{18} , liegt der Schmelzpunkt der geradkettigen Paraffine $> 25^{\circ}$.

Man bezeichnet daher bei den Synthesewerken grundsätzlich als festes Paraffin den oberhalb 320° siedenden Anteil. Diese Gleichsetzung erhält ihre Berechtigung dadurch, daß der Verzweigungsgrad in den Syntheseprodukten nicht sehr groß ist; in den Primärprodukten beispielsweise liegt der Schmelzpunkt der Fraktion von $320-340^{\circ}$ in Übereinstimmung mit der Annahme geradkettiger Paraffine etwa bei 25° . Im Gegensatz dazu muß man bei der Erdölindustrie Braunkohlenindustrie usw. den Paraffingehalt durch Ausfällen bestimmen, wobei teils Butanon, wie bei Koch und Billig, teils Aceton angewandt wird. Diese Arbeitsweise ist bei Naturprodukten erforderlich wegen des Teils sehr hohen Gehaltes an hoch siedenden Produkten mit niedrigem Schmelzpunkt. Bei allen Fällungsmethoden sind selbstverständlich Menge und Eigenschaften von der Menge des angewandten Lösungsmittels und von der Temperatur abhängig.

Meines Erachtens nach besteht aber bei der Fällungsmethode die Gefahr, daß bei Anwesenheit größerer Anteile von sehr hoch schmelzenden Paraffinen, die bei niedriger Temperatur ausgefällten Produkte, Anteile enthalten, die unter Umständen bei normaler Temperatur flüssig sind. Ich halte aus diesen Gründen die bei uns angewandte Methode zur Bestimmung des Paraffingehaltes durch Destillation für die unseren Produkten besser Angepaßte.

b. Bei der fraktionierten Extraktion von Paraffin und Kontaktparaffin stellt Koch fest, daß die Einzelfraktion stets steigenden Stockpunkte haben, daß aber die mittleren Molekulargewichte (C-Zahl nicht in demselben Maße mitsteigen, sondern in einer bestimmten Fraktion ein Minimum aufweisen. Koch gibt für diese Erscheinung keine eindeutige Erklärung, nimmt aber an, daß in der Fraktion mit besonders niedrigem Molekulargewicht, sehr stark verzweigte Paraffine enthalten sind. Auf Grund der Ergebnisse unserer Arbeiten läßt sich dagegen für diese Erscheinung eine Erklärung geben, die allerdings in Widerspruch steht zu der Annahme von Koch. Aus der Literatur (bei Koch und Billig nicht angegeben) ist bekannt, daß man durch fraktionierte Extraktion in einem Paraffingemisch eine Aufteilung in Iso- und Normalkohlenwasserstoff erreichen kann, derart, daß sich im Extrakt die verzweigten Kohlenwasserstoff

fe und im Rückstand die geradkettigen anreichern.
Wir haben bei unseren Untersuchungen für unsere Primärprodukte diese Beobachtung bestätigen können. Nimmt man nun an, daß bei den Extraktionen von Koch in den ersten Fraktionen die Isokohlenwasserstoffe angereichert sind, so ist es verständlich, daß zunächst die mittlere Kohlenstoffzahl und damit das mittlere Molekulargewicht ansteigen; nach Herauslösen der Hauptmenge an verzweigten Kohlenwasserstoffen kann es nun ohne weiteres sein, daß in der folgenden Fraktion zwar der Schmelzpunkt weiter (stark) steigt, aber vorwiegend geradkettige Paraffinkohlenwasserstoffe gelöst werden, die ein niedrigeres Molekulargewicht haben, als die vorhergehende Fraktion.

Ich kann natürlich nicht mit Bestimmtheit sagen, ob diese Erklärung zutrifft; sie wäre nur durch Versuche, die allerdings sehr umfangreicher Art wären, zu beweisen.

Zur Bestimmung der Absolut-Menge an verzweigten Paraffinen werden von Koch einzelne Produkte mit Chlorsulfonsäure behandelt, die vorwiegend Isoparaffine angreifen soll. Nach meinen Erfahrungen mit derartigen Reagenzien erscheint mir das sehr zweifelhaft und die für die tatsächliche Wirkung nach dieser Richtung angegebenen Gründe erscheinen mir nicht beweiskräftig genug. Meines Erachtens kann ein Nachweis von Isoparaffin nur mit Reagenzien durchgeführt werden, die nicht chemisch auf die Paraffine einwirken. Die oben angegebene Löslichkeitsmethode erscheint mir sehr geeignet und soll von mir noch weiter untersucht werden.

Zusammenfassend kann man sagen, daß die Arbeit für uns interessant ist, da sie die ganze Verarbeitung und Aufarbeitung der Paraffine von einer ganz anderen Seite her schildert. Ich sehe aber nach ihrem Studium keine Veranlassung von der bei uns verwandten Arbeitsmethode abzugehen.

001223

