

Ia. 12.

Dipl.-Arbeit.
W. Beier.

Willi Beier.
Techn.Hochschule Aachen.

Diplom - Arbeit .

Über den Erstarrungsverlauf von Paraffingemischen .

Steinkohlenbergwerk "Rheinpreußen ".

Abteilung : Treibstoffwerk

Homberg (Niederrhein).

1938.

Über den Erstarrungsverlauf von Paraffingemischen .

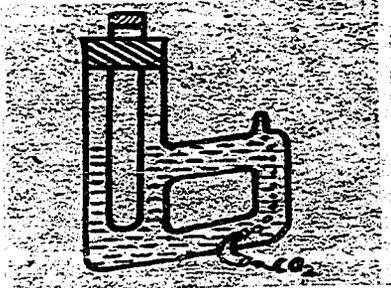
Man erhält bei der Benzinsynthese nach dem Fischer-Tropsch-Verfahren neben Benzin , Dieselöl und Schmieröl auch feste Kohlenwasserstoffe der Paraffinreihe . Ein Teil des Paraffins geht bei der hohen Temperatur der Kontaktmasse gleich dampfförmig mit in die Ölfraction über . Das sog. Weichparaffin wird durch Unterkühlung von den Ölen getrennt und das Hartparaffin bleibt infolge seines niedrigen Dampfdruckes bei der Reaktionstemperatur zurück und zwar sammelt es sich in der Kontaktmasse an .

Dieses Hartparaffin kann nun von der Kontaktmasse getrennt werden , sei es durch Herauslösen mit geeigneten Lösungsmitteln , oder durch Herausschmelzen mit überhitztem Wasserdampf . Bei einer 24-stündigen Extraktion mit Benzol im Soxhlet-Apparat konnten 50,2 % und durch anschließende Extraktion mit Menthon noch 1,0 % Paraffin herausgelöst werden .

Aus verschiedenen Kontaktöfen sind Proben entnommen worden , deren Farbe , nach dem Abfiltrieren der schwarzen Kontaktmasse , zwischen hellgelb und dunkelbraun schwankten . Diesen Rohparaffinen setzte ich , zur Entfernung der Zersetzungsprodukte , die so adsorptiv gebunden werden , bei 130 Grad C 3 % Bleicherde (ein Gemisch von Hydrosilikaten mit Al_2O_3 und Aktivkohle) zu und hielt die Temperatur 1/2 Stunde . Durch an-

schließende Filtration im Heißwassertrichter wurden vollkommen weiße Paraffine erhalten .

Bei Bestimmung des Schmelzpunktes ergaben sich Schmelzpunktsintervalle von 16-18 Grad . Dieses wurde in der von Stolzenberg konstruierten Apparatur ausgeführt . Ein CO₂-Strom sorgt da für einen ständigen Umlauf der Badflüssigkeit , in die-



sem Fall war es Paraffinöl . Um eine gleichmäßige Erhitzung zu gewährleisten , befand sich das Thermometer mit Schmelzpunktsröhrchen vollständig in einem Luftmantel . Das Schmelzen wurde mit einer Lupe beobachtet . Erhitzt wurde mit

einem Gasbrenner , an der Seite , wo der CO₂- Strom sich bewegte .

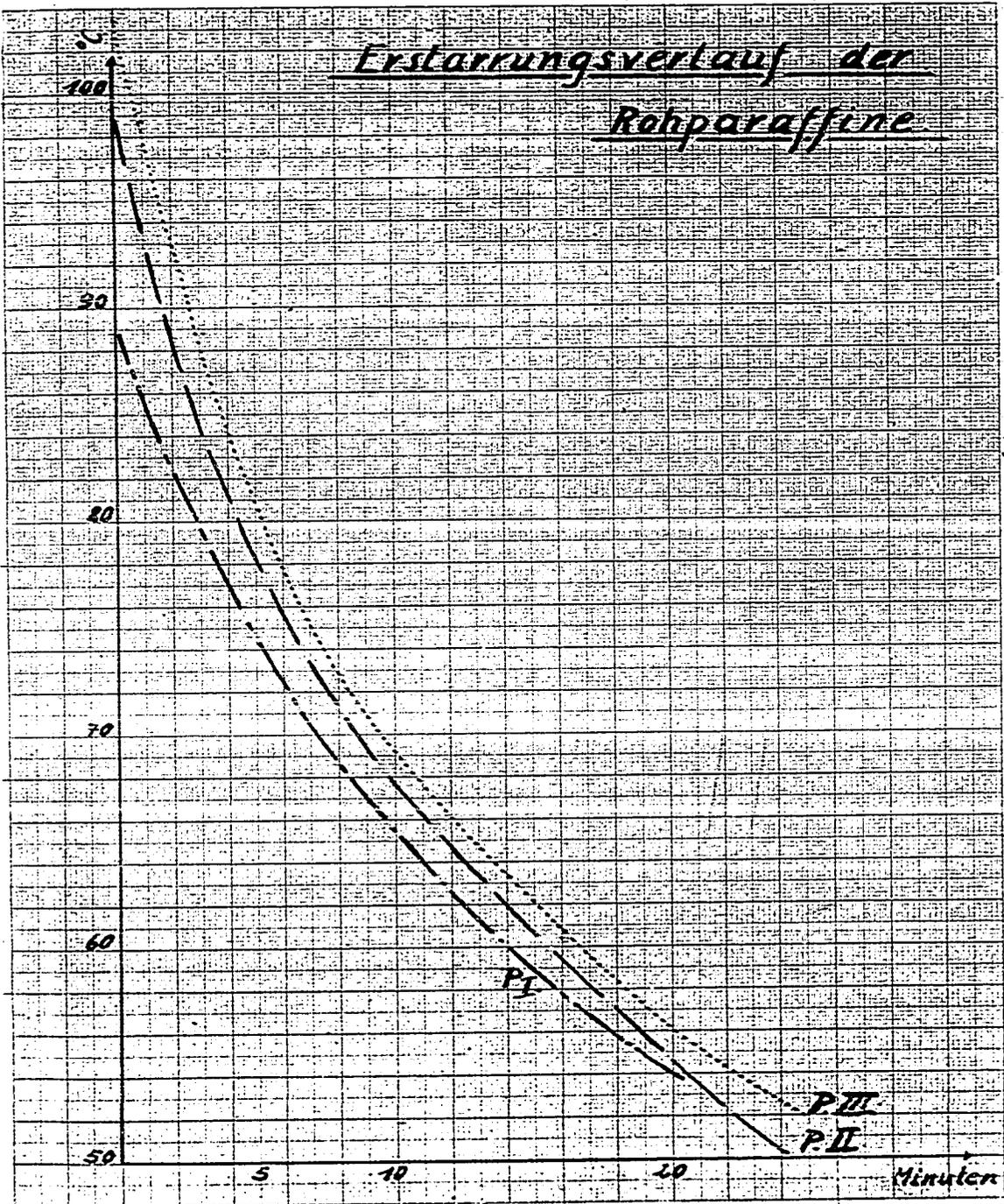
Diese großen Schmelzpunktsintervalle deuteten darauf hin , daß es sich bei den Rohparaffinen um ziemlich uneinheitliche Produkte handelte . Bei der Aufstellung der Erstarrungskurven konnten daher weder Intervalle , wie sie bei der Mischkristallbildung zwischen zwei Stoffen auftreten , noch Haltepunkte , die auf das Vorhandensein eines einheitlichen (einheitlich schmelzenden) Stoffes hindeuten , auftreten , wie es aus der Zeichnung hervorgeht .

Ergebnisse :

Paraffin I.

88.70	79.60	68.65	61.25
87.30	77.00	67.00	60.00
85.50	74.65	65.00	
83.50	72.45	64.00	
82.40	70.50	62.60	

Erstarrungsverlauf der Rohparaffine



Paraffin II.

98.80	78.20	67.65	60.70	54.65
96.30	76.80	66.90	60.05	54.00
93.60	75.50	66.20	59.40	53.35
91.10	74.30	65.50	58.80	52.70
88.80	73.15	64.80	58.20	52.10
86.65	72.10	64.10	57.60	51.50
84.70	71.10	63.40	57.00	51.10
82.95	70.20	62.70	56.40	
81.35	69.30	62.05	55.80	
79.90	68.45	61.35	55.20	

Paraffin III.

99.80	79.20	68.40	61.55	54.65
98.20	77.80	67.60	60.95	54.20
95.50	76.45	66.85	60.25	53.80
92.90	75.20	66.10	59.85	53.35
90.20	74.05	65.40	59.00	53.00
88.00	72.95	64.75	58.40	52.60
85.85	71.90	64.10	57.80	
84.10	71.00	63.45	56.20	
82.30	70.05	62.80	55.70	
80.70	69.20	62.15	55.10	

Die Methode zur Bestimmung des Haltepunktes wurde nach Shukoff ausgeführt, bei der die Quecksilberkugel eines Thermometers in dem erstarrenden Paraffin hängt. Das Stehenbleiben des Quecksilberfadens ist durch die freiwerdende Schmelzwärme verursacht, die beim Erstarren wieder austritt. Bei einheitlichen Paraffinen muß das Thermometer längere Zeit bei einer konstanten Temperatur verharren, falls dafür Sorge getragen wird, daß eine nicht allzu schnelle Abkühlung von außen her stattfindet. Alle folgenden Bestimmungen wurden in einem kleinen Reagenzglas, das mit einem Korkstopfen versehen in ein weiteres, zur Bildung eines Luftmantels, gefügt war. Dieses wurde im Becherglas mit Paraffinöl erhitzt bis zur vollkommenen Schmelze des Paraffins, dann in dem Bad erkalten lassen und al-

in 30 Sekunden die Temperatur abgelesen . Das hierzu benötigte Thermometer war in zehntel Grade eingeteilt .

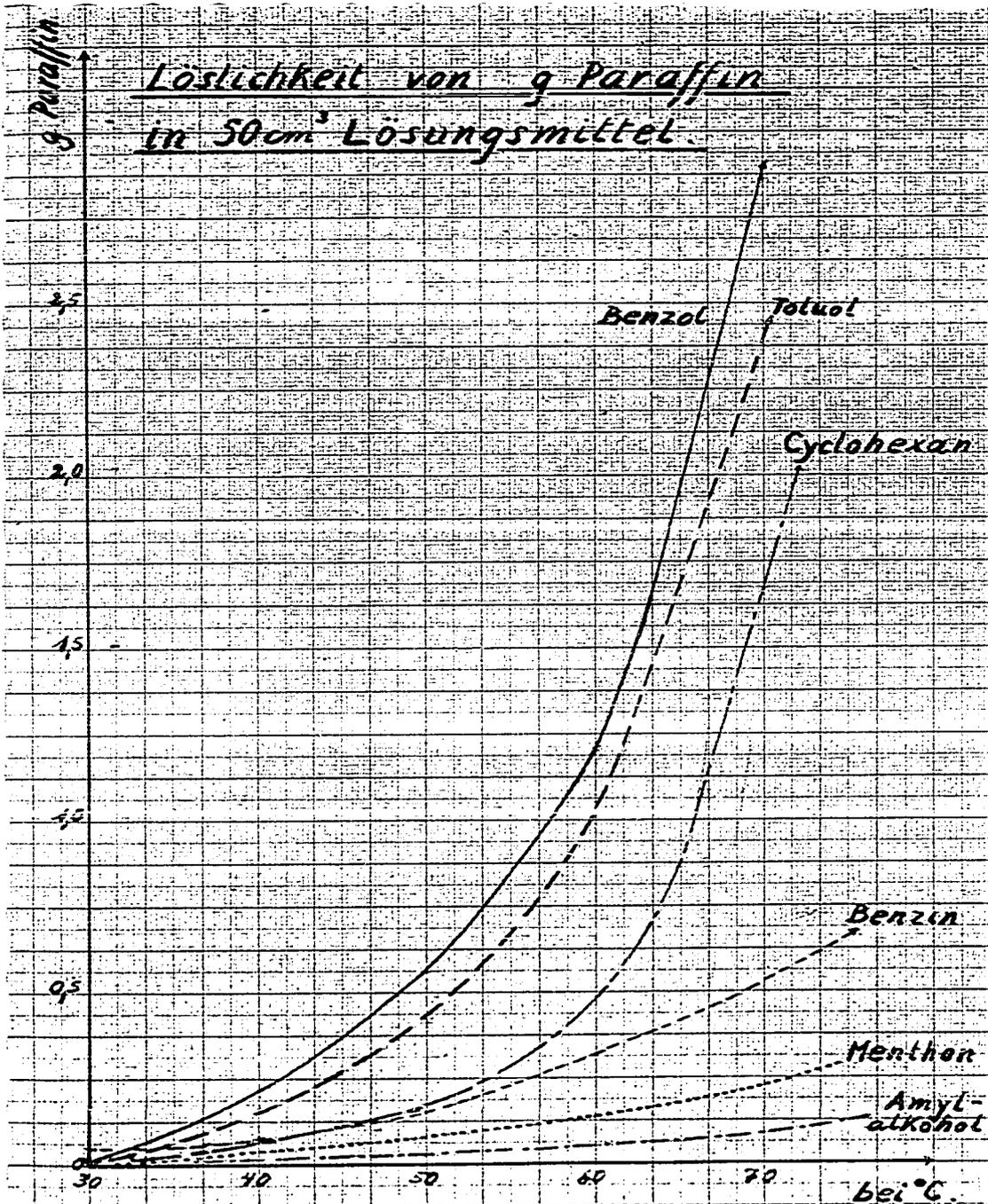
Um die Trägheit der Temperaturanzeige weitgehendst aus - zuschalten , ist möglichst eine Herabsetzung der Kapazität erfor - derlich , wegen der niedrigen Schmelzwärme , die frei wird .

Um Anhaltspunkte über irgendwelche Trennungsmethoden des Rohparaffins in einzelne Fraktionen zu bekommen , sind zu - nächst Lösungsversuche mit verschiedenen organischen Lösungsmit - teln angestellt worden und zwar so , daß in einem Bad von kon - stanter Temperatur , Reagenzgläser von etwa 100 ccm Fassungsver - mögen , hineingehängt wurden und in jedes 50 ccm des betreffen - den Lösungsmittels . Um ein Schmelzen des Paraffins zu vermeiden, sind die Löslichkeitsversuche nur bis 70 Grad C ausgeführt wor - den und das geraspelte und gewogene Paraffin nach und nach in die Lösungsmittel gebracht , so lange , bis sich nichts mehr zu lösen vermochte . Das zurückbleibende Paraffin ist dann gewogen und von der Ausgangsmenge in Abzug gebracht worden. Es besteht jedoch eine Schwierigkeit der Trennung durch fraktionierte Lös - lichkeit in der Erhöhung der Löslichkeit durch verwandte Stof - fe .

Aus nachfolgender Tabelle und Zeichnung sind die Wer - te der Löslichkeit in den Lösungsmitteln Benzol , Toluol , Napht - ta-Benzin , Amylalkohol , Cyclohexan und Menthon zu ersehen :

Es wurden gelöst ...g Paraffin in 50 ccm Lösungsmittel :

bei	Benzol	Toluol	Benzin	Amylalk.	Cycloh.	Menthon
30 C	0.018	0.01	0.042	/	0.028	/
40 C	0.225	0.16	0.076	0.010	0.082	0.041
50 C	0.560	0.42	0.157	0.028	0.171	0.085
60 C	1.210	1.01	0.314	0.055	0.473	0.142
70 C	2.905	2.40	0.528	0.095	1.668	0.232 .



Bei denselben Versuchen mit den Lösungsmitteln Chloroform , Dioxan und Butylalkohol fiel auf , daß von den zugegebenen Paraffinraspeln sich ein Teil löste , während der andere als ungelöst zurückblieb . Bei weiterer Zugabe von Paraffin löste sich wieder ein Teil , ein Zeichen dafür , daß irgendwelche Fraktionen unlöslich waren . Um welche Fraktionen es sich handelte , wurde im Folgenden geprüft und zwar so , daß zu 50 ccm der Lösungsmittel bei ^{Chloroform} Paraffin 3 g geraspelttes Paraffin und zum Dioxan 2 g , bei den Temperaturen 30 , 45 und 58 Grad C zugegeben wurden . Nach dreistündigem Stehen in den entsprechenden Bädern ist dekantiert und das anhaftende Lösungsmittel im Trockenschrank entfernt worden .

Ergebnisse in ...g Paraffin :

bei	In CHCl_3		In Dioxan	
	gelöst	ungelöst	gelöst	ungelöst
30 C	0.292	2.708	0.561	1.439
45 C	0.870	2.130	0.760	1.240
58 C	2.022	0.978	1.067	0.933

Von den ungelösten Anteilen der Arbeitsweisen bei 30 , 45 und 58 Grad C sind dann die Erstarrungspunkte am rotierenden Thermometer bestimmt worden , um festzustellen , welche Fraktionen in Lösung gegangen waren (bzw. welche ungelöst blieben) . Die Messung geht wie folgt : Ein Thermometer mit runder Quecksilberkugel taucht man in die geschmolzene Paraffinmasse und nach dem Herausziehen läßt man in einem schräggestellten Erlenmeyer unter fortwährendem Drehen abkühlen . Die Temperatur , bei der der Tropfen an der Quecksilberkugel fest wird und sich mitzudrehen beginnt , ist die Erstarrungstemperatur .

Der Erstarrungspunkt des Ausgangsparaffins war 80.5 Grad C .
Die Erstarrungspunkte der in Chloroform ungelösten Anteile waren :

bei der 30 Grad C - Behandlung	=	87.5 Grad C .
" " 45 " " "	=	88.0 " .
" " 58 " " "	=	89.0 " .

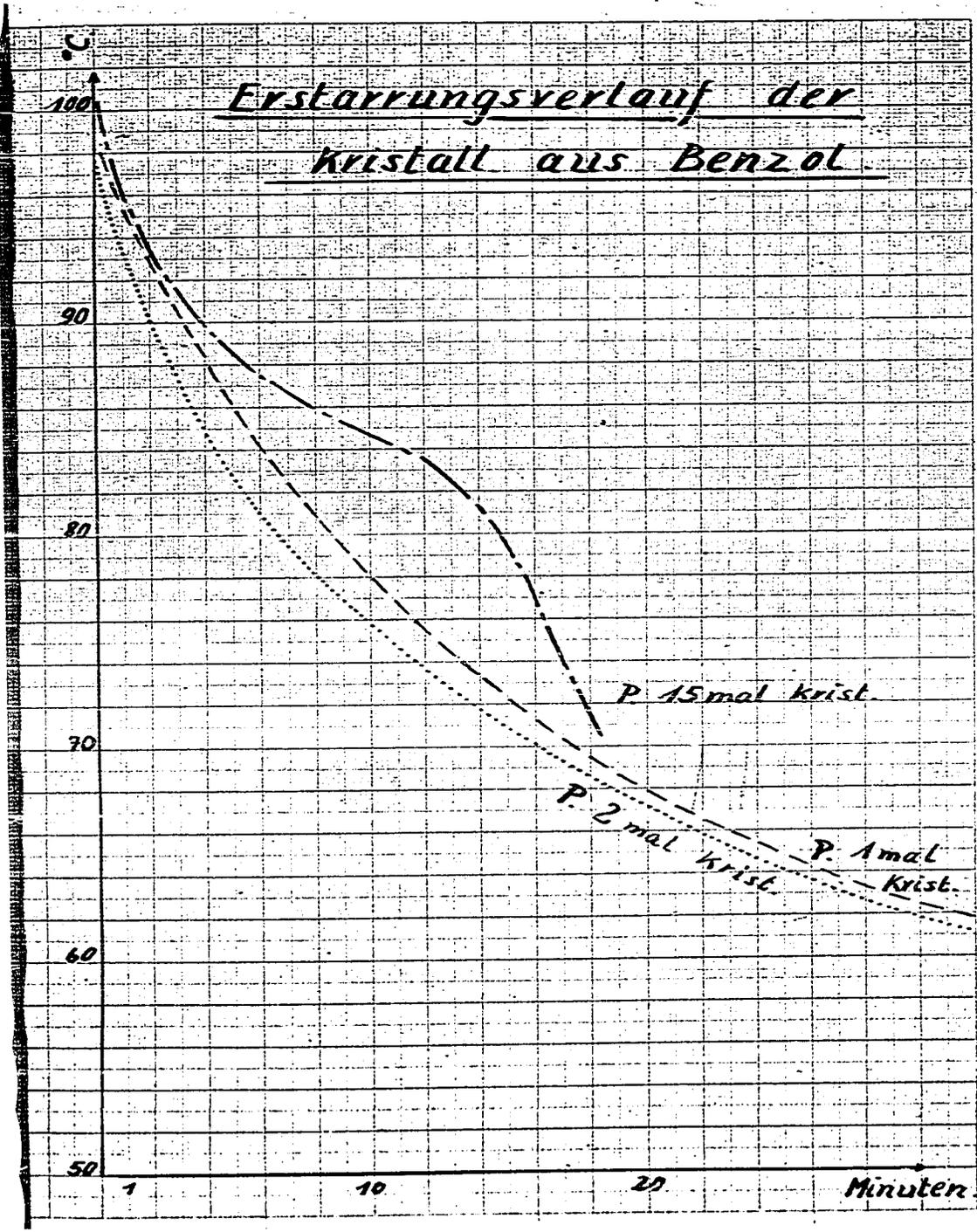
Und die Erstarrungspunkte der im Dioxan ungelösten Anteile :

bei der 30 Grad C - Behandlung	=	83.5 Grad C .
" " 45 " " "	=	85.5 " .
" " 58 " " "	=	87.0 " .

Aus diesen Werten ist zu vermuten , daß das Ungelöste höhere molekulare Bestandteile enthält und aus den Resultaten , die bei der Chloroform-Behandlung herausgekommen sind , müßte sich irgendeine Trennung in einzelne Fraktionen ausarbeiten lassen .

Holde schlägt in seinem Buch "Kohlenwasserstofföle und Fette " eine Methode vor , bei der die Ausgangsmenge zu klein ist und andererseits bei größeren Mengen an Ausgangsprodukt die erforderlichen Mengen an Lösungs- (Chloroform) und Fällungsmitteln (Äthylalkohol) zu groß werden , da doch immerhin 3 bis 4 g Paraffin der einzelnen Fraktionen erhalten werden muß , um es auf seinen Erstarrungsverlauf prüfen zu können .

Als erstes wurde eine Kristallisation aus Benzol ausgeführt. Zu diesem Zweck sind 100 g des Paraffins II in 500 ccm heißem Benzol gelöst und wieder auf Zimmertemperatur gebracht worden . Das Auskristallisierte ist dann unter Druck (mit Preßluft) in einer Nutsche abfiltriert und zunächst , nachdem es vom Benzol befreit , auf den Erstarrungsverlauf untersucht worden . Dabei konnten keine Abweichungen von denen des Ausgangsparaffins



festgestellt werden. Selbst nach dem Wiederlösen in 500 ccm heißem Benzol und Auskristallisieren bei Zimmertemperatur zeigte sich bei Aufnahme der Erstarrungskurve kein Unterschied :

Paraffin II (1 mal krist.)

98.4	84.1	75.5	69.5	65.4
95.3	82.4	74.4	68.6	64.8
92.8	80.9	73.4	67.8	64.3
90.5	79.5	72.3	67.2	
88.4	78.0	71.3	66.5	
86.0	76.7	70.4	66.0	

Paraffin II (2 mal krist.)

97.4	79.5	71.8	66.5	62.6
93.3	78.1	70.9	65.8	62.2
90.1	76.9	70.1	65.2	61.8
87.5	75.8	69.3	64.6	
84.8	74.7	68.6	64.1	
82.8	73.7	67.8	63.7	
81.0	72.7	67.2	63.1	

Die Erstarrungspunkte am rotierenden Thermometer stiegen beim 1. von 80.0 auf 80.8 und beim 2. war es 82.0 Grad C .

Nachdem das Auskristallisieren 15 mal wiederholt war , konnte beim Aufnehmen der Erstarrungskurve schon bemerkt werden , daß die niedrigen Bestandteile zum großen Teil in das Lösungsmittel übergegangen waren , was daraus hervorgeht , daß die Kurve im Verhältnis zum Ausgangsprodukt einen wesentlichen Knick aufweist , bei dem schon die Schmelzwärme der hohen Anteile , die vorwiegen , in Erscheinung tritt :

Paraffin II (15 mal krist.) (jede Minute abgelesen)

114.90	92.20	86.35	82.70
109.05	90.50	85.65	81.50
103.00	89.10	84.95	79.60
97.60	88.05	84.30	77.00
94.70	87.10	83.60	74.00

Dann wurde von mir eine Trennungsmethode durchgeführt, die darauf beruht, daß die Löslichkeit bei verschiedenen Temperaturen verschieden groß ist. Es wurden, um gleich größere Mengen von Fraktionen zu bekommen, 150 g Rohparaffin (ungebleicht) mit 1250 ccm Chloroform am Rückflußkühler erhitzt und dann bei 58 Grad C gehalten. Das Ungelöste wurde im Heißwassertrichter abfiltriert und es wurde darauf geachtet, daß die Temperatur nicht mehr als ein Grad schwankte. Das Filtrat ist anschließend auf 48 Grad gebracht worden und auf die gleiche Art und Weise das Ausgefällene abfiltriert. Weiterhin ist das gleiche gemacht worden bei 38, 33, 28, 25, 23 und 20 Grad C. Die einzelnen Fraktionen sind durch Trocknen bei 110 Grad vom restlichen Chloroform befreit worden. Das letzte Filtrat ist eingedampft worden und zur Entfernung des Chloroforms ebenfalls getrocknet.

Die einzelnen Anteile und Erstarrungspunkte der Fraktionen betragen:

Paraffin IIa = bei 58 Grad Ungelöstes = 11 % Anteile
Erst.-Punkt = 95.0 Grad.

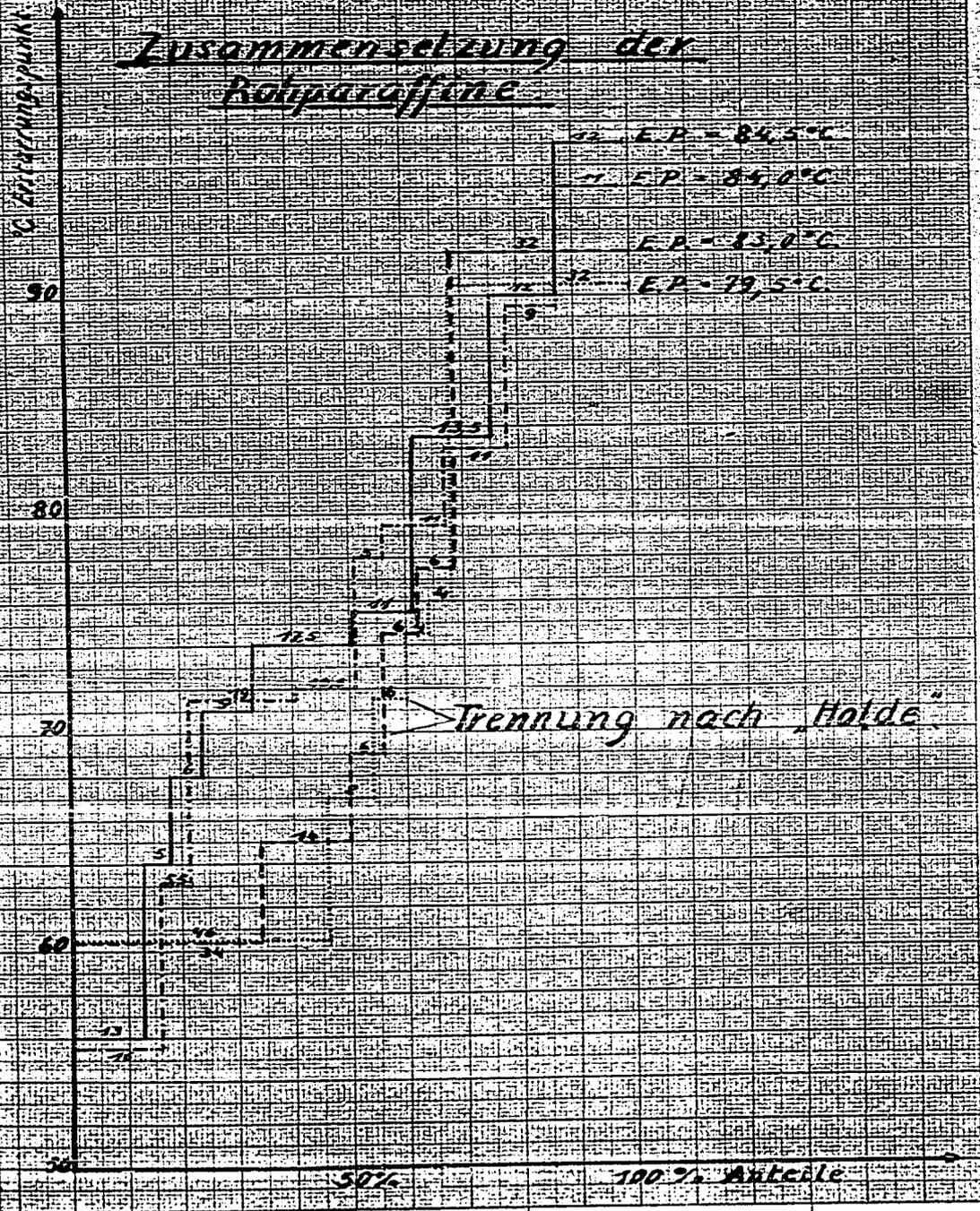
Paraffin IIb = bei 48 Grad Ungelöstes = 9 % Anteile
Erst.-Punkt = 89.5 Grad.

Paraffin IIc = bei 38 Grad Ungelöstes = 11 % Anteile
Erst.-Punkt = 83.0 Grad.

Paraffin IId = bei 33 Grad Ungelöstes = 11 % Anteile
Erst.-Punkt = 79.5 Grad.

Paraffin IIe = bei 28 Grad Ungelöstes = 5 % Anteile
Erst.-Punkt = 78.0 Grad.

Zusammensetzung der Rohparaffine



Paraffin II f = bei 25 Grad Ungelöstes = 10.5 % Anteile
 Erst.-Punkt = 72.0 Grad .

Paraffin II g = bei 23 Grad Ungelöstes = 19 % Anteile
 Erst.-Punkt = 71.5 Grad .

Paraffin II h = bei 20 Grad Ungelöstes = 5.5 % Anteile
 Erst.-Punkt = 63.0 Grad .

Paraffin III i = Rest (Gelöstes) = 16 % Anteile
 Erst.-Punkt = 55.5 Grad .

Jedes dieser einzelnen Paraffine ist nun auf seinen Erstarrungsverlauf untersucht worden nach der Methode , wie oben schon angegeben und zwar sind immer 4 g verwandt worden . Die Temperatur wurde in Zeitabständen von 30 Sekunden abgelesen .

Versuchsergebnisse :

P.IIa

103.80 Krist.	95.15	89.20	82.40
101.00 Beg.	94.05	87.90	81.00
98.65	92.85	86.70	79.50
97.15	91.60	85.30	78.10
96.15	90.45	83.90	76.05 .

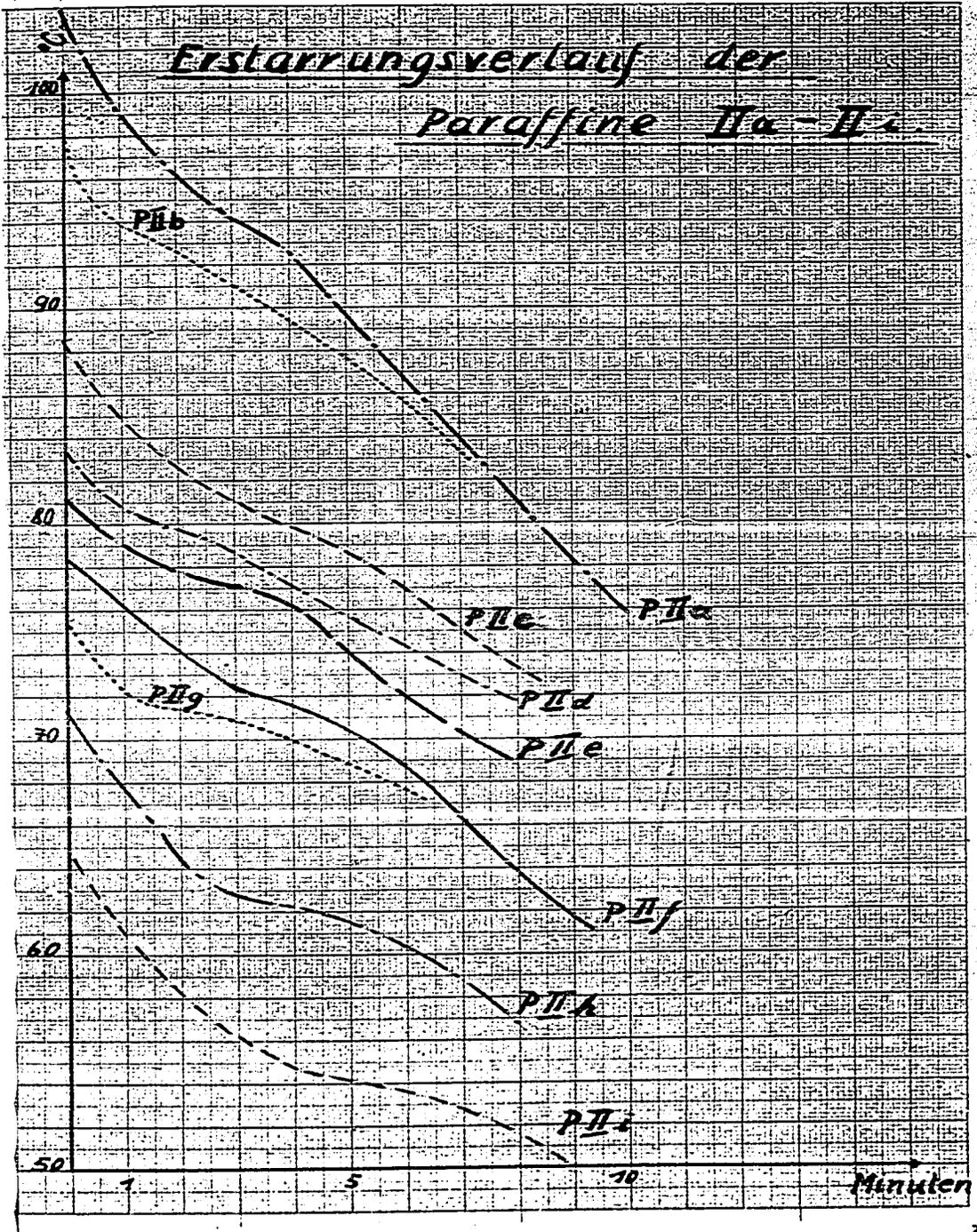
P.IIb

98.10	92.00	87.75	82.20
95.80	91.15	86.85	81.00
94.00	90.40	85.85	—
93.20	89.50	86.65	—
92.70	88.65	83.40	—

P.IIc

88.60	82.60	79.90	76.75
86.60	81.90	79.15	75.80
84.65	81.20	78.30	75.00
83.30	80.50	77.40	74.15 .

Erstarrungsverlauf der Paraffine IIa-IIc



P.IId

83.45	79.85	77.10	74.30
82.10	79.10	76.40	73.55
<u>80.80</u>	78.50	75.70	72.85
80.30	77.75	75.00	

P.IIe

82.30	78.70	76.30	72.70
81.20	78.45	75.35	71.90
<u>80.10</u>	77.80	74.45	71.10
79.10	77.20	73.75	70.30

P.IIf

78.40	73.00	70.40	65.55
77.45	<u>72.30</u>	69.65	64.10
76.20	72.00	68.85	62.95
75.10	71.70	67.05	61.60
<u>74.05</u>	71.10	66.20	

P.IIg

78.00	71.50	70.35	68.40
75.60	71.40	69.90	67.85
73.55	71.20	69.45	67.30
<u>72.20</u>	70.85	68.95	

P.IIh

75.00	67.65	62.65	61.35
73.15	<u>66.05</u>	62.45	60.90
71.30	64.50	62.25	60.40
69.40	63.40	61.80	59.95

P.IIi

67.30	59.85	54.60	53.35
65.80	<u>58.55</u>	54.35	52.95
64.35	57.30	54.20	52.55
62.85	56.15	54.05	52.00
61.35	55.30	53.75	51.40

Das Rohparaffin zeigte einen Erstarrungspunkt am rotierenden Thermometer von 84.0 Grad C .

Dieselbe Trennung wurde noch mit einem Rohparaffin vom Erstarrungspunkt 84.5 Grad C durchgeführt . Und zwar filtriert bei 58 , 45 , 38 , 34 , 28 , 25 , 20 und 18 Grad C . Das Filtrat wurde auch zur Trockne eingedampft und bei allen Fraktionen das Chloroform entfernt .

Die Resultate waren folgende :

Paraffin IIIa	= 12 %	Anteile ;	Erstarrungspunkt = 97.0 Grad C.
" IIIb	= 12 %	" ;	" " = 90.0 "
" IIIc	= 13.5 %	" ;	" " = 83.5 "
" IIId	= 11 %	" ;	" " = 75.5 "
" IIIe	= 17.5 %	" ;	" " = 74.0 "
" IIIf	= 9.0 %	" ;	" " = 71.0 "
" IIIg	= 6 %	" ;	" " = 68.0 "
" IIIh	= 5 %	" ;	" " = 64.0 "
" IIIi	= 13 %	" ;	" " = 56.0 "

Von diesen Fraktionen ist dann wieder der Erstarrungsverlauf verfolgt worden :

Ergebnisse :

P.IIIa

108.00	95.80	87.50	78.20	70.45
105.40	94.70	86.10	76.90	69.55
<u>102.70</u>	93.50	84.60	75.60	68.60
100.60	92.30	83.00	74.40	67.80
99.10	91.10	81.90	73.40	67.00
98.00	89.90	80.80	72.40	66.20
96.90	88.70	79.50	71.40	65.50

P.IIIb

99.30	91.20	87.45	82.60	76.65
<u>96.80</u>	90.50	86.55	81.50	
94.70	89.75	85.65	80.30	
92.70	89.00	84.70	79.10	
91.70	88.25	83.70	77.90	

P.IIIc

89.90	82.60	79.80	76.10	
<u>87.70</u>	82.05	79.10	75.30	
85.70	81.50	78.40	74.40	
84.10	81.00	77.70	73.55	
83.15	80.40	76.90	73.65	

P.IIIId

80.90	75.10	72.30	69.25	
<u>79.10</u>	74.60	71.70	68.60	
77.70	74.10	71.10	67.95	
76.30	73.50	70.50	67.30	
75.50	72.90	69.90		

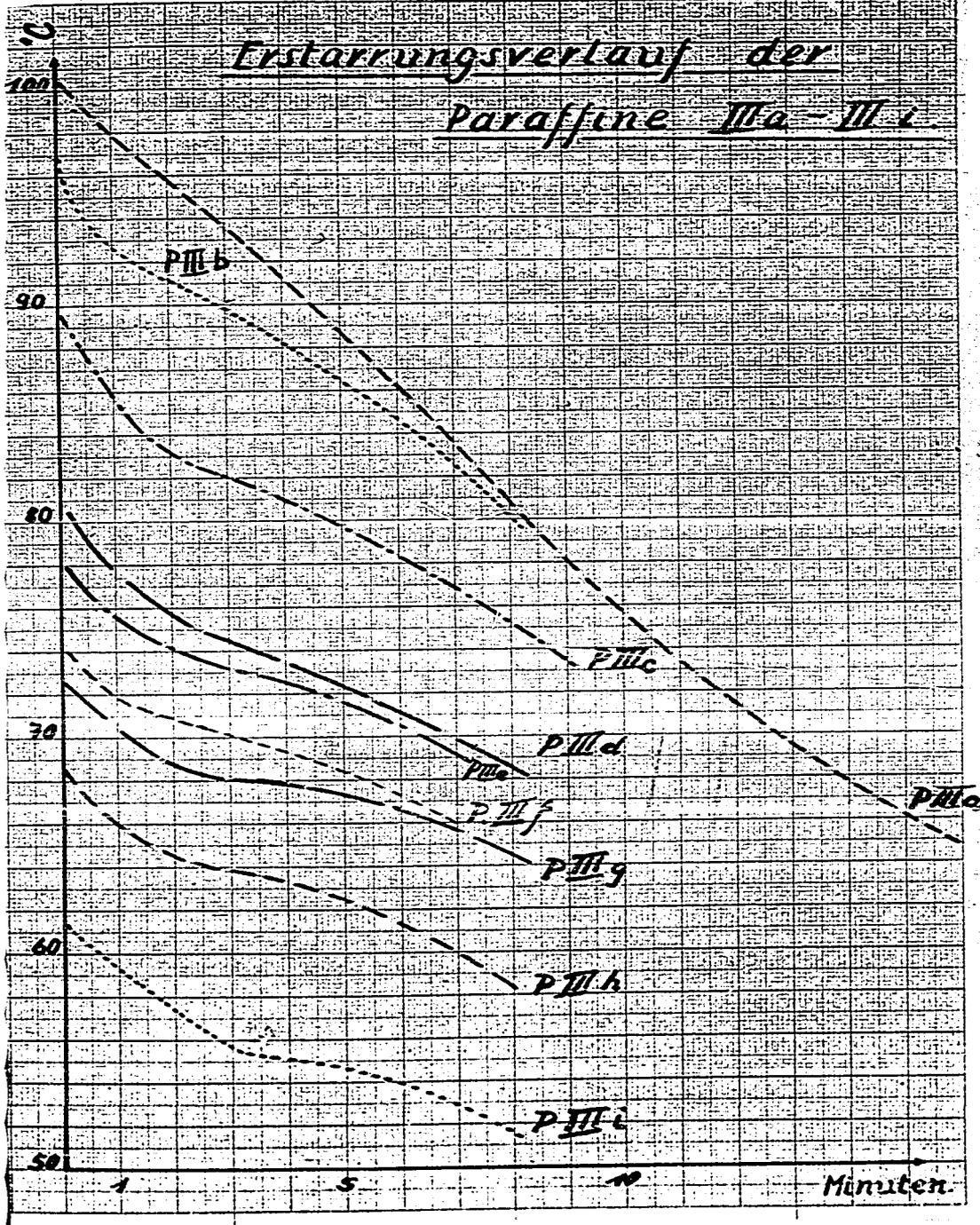
P.IIIe

79.70	73.90	72.05	69.90	67.20
78.20	73.50	71.70	69.45	
<u>76.90</u>	73.30	71.25	68.90	
75.70	72.90	70.85	68.35	
74.70	72.60	70.40	67.75	

P.IIIf

76.20	71.60	70.75	69.40	67.90
<u>76.20</u>	71.10	70.30	68.95	67.30
72.70	70.95	69.85	68.45	66.70

Erstarrungsverlauf der Paraffine IIIa - III i



P.IIIg

73.65	69.55	67.95	66.95	65.55
72.20	68.65	67.85	66.60	65.20
71.60	68.20	67.60	66.25	
70.70	68.00	67.30	65.90	

P.IIIh

68.50	64.30	63.40	61.55
67.10	64.00	63.00	60.90
65.80	63.90	62.60	60.10
64.80	63.80	62.10	

P.IIIIi

61.40	57.40	55.10	53.90
60.35	56.45	54.90	53.50
59.30	55.70	54.60	53.05
58.35	55.30	54.25	52.50

Aus den Zeichnungen ist zu ersehen, daß die Fraktionen, je tiefer man kommt, bedeutend einheitlicher sind als die höheren. obgleich die Fraktion P.IIIa weder Knick noch Haltepunkt zeigt, zeigt P.IIIb schon einen Knick und bei P.IIIg tritt die freiwerdende Schmelzwärme schon sehr stark in Erscheinung. Während die Produkte vollkommen rein (einheitlich) müßten irgendwelche Haltepunkte in Erscheinung treten, wie das bei Handelsparaffinen nachgeprüft wurde. So z.B. die Handelsparaffine 54/56 und 50/52.

Die Werte waren:

P.50/52

54.5	52.7	52.7
53.7	52.7	52.6
53.2	52.7	52.4
52.9	52.7	52.1
52.8	52.7	

P.54/56

54.8	53.1	53.0
54.0	53.1	52.8
53.4	53.1	52.6
53.2	53.1	52.3
53.1	53.1	

Da das Paraffin IIIa sehr uneinheitlich schien, wurde wiederum eine Trennung mit Chloroform durchgeführt. Und zwar wurden 30 g des Produktes mit 800 ccm Chloroform bei Zimmertemperatur behandelt. Das ungelöst gebliebene wurde abfiltriert und vom Filtrat für jede Fraktion 100 ccm des Lösungsmittels abdestilliert und nach jeder Abdampfung das Ausgefällene abfiltriert. Der Rest ist dann eingedampft worden. Die Trocknung der einzelnen Bestandteile geschah in der schon mehrfach beschriebenen Methode.

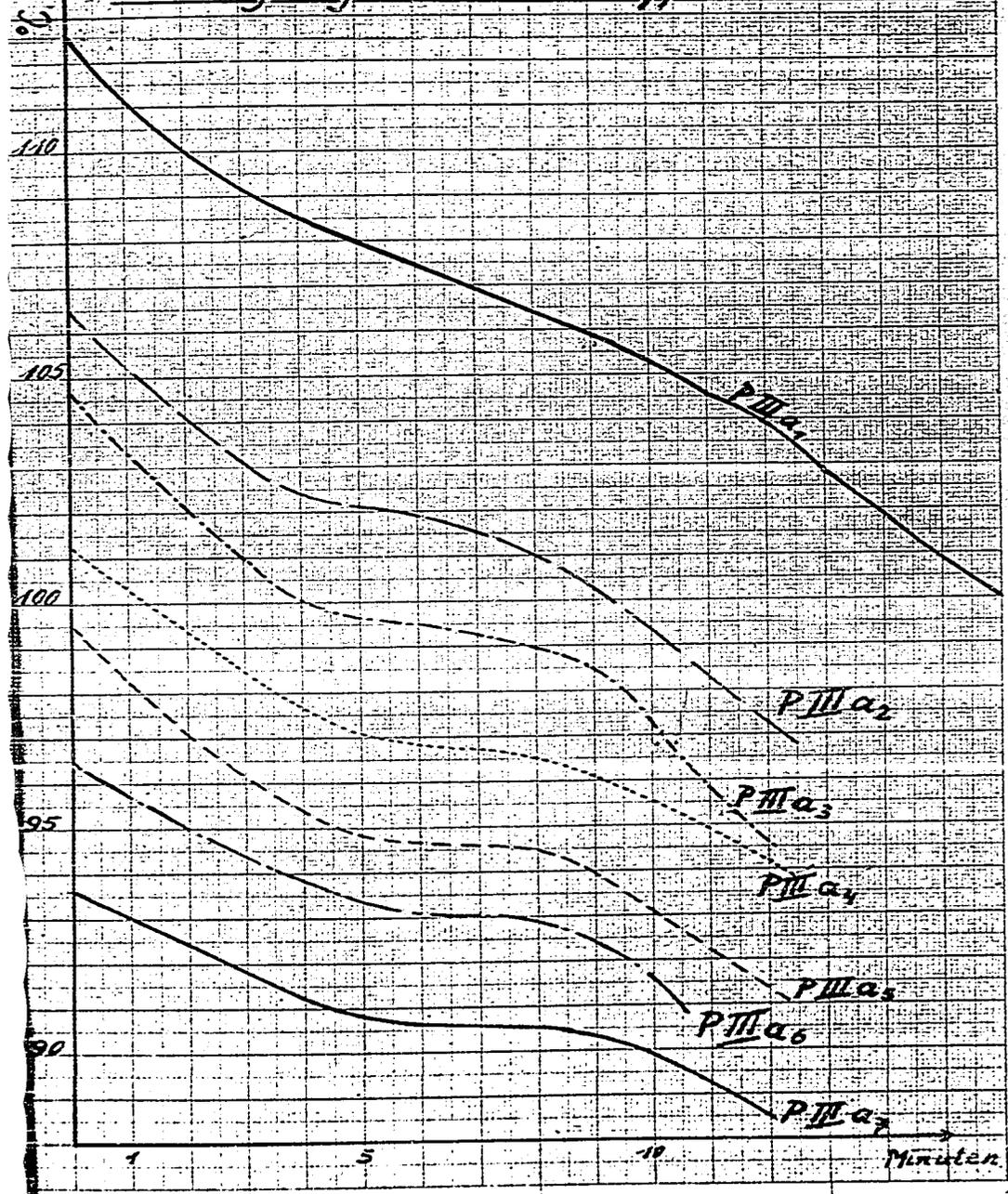
Als Resultate ergaben sich:

P.IIIa ₁	= 3.0 %	Anteile ;	Erstarrungspunkt =	108.0 Grad C .
P.IIIa ₂	= 0.6 %	" ; "	" "	= 102.0 "
P.IIIa ₃	= 2.8 %	" ; "	" "	= 99.5 "
P.IIIa ₄	= 1.0 %	" ; "	" "	= 97.0 "
P.IIIa ₅	= 3.0 %	" ; "	" "	= 95.0 "
P.IIIa ₆	= 1.7 %	" ; "	" "	= 92.5 "
P.IIIa ₇	= 2.8 %	" ; "	" "	= 90.5 "

Anschließend sind die einzelnen Fraktionen auf ihren Erstarrungsverlauf untersucht worden. Dabei ergaben sich folgende Werte:

<u>P.IIIa₁</u>					
112.60	109.65	108.00	106.70	105.25	103.35
111.90	109.20	107.70	106.45	104.95	102.80
111.20	108.85	107.45	106.20	104.60	102.35
110.60	108.55	107.20	105.90	104.30	101.80
110.10	108.25	106.95	105.55	103.90	101.35 .

Zerlegung des Paraffins IIIa



P.IIIa₂

105.85	103.15	102.05	101.05	98.80
105.25	102.70	101.90	100.70	98.25
104.55	102.40	101.70	100.25	97.70
104.10	102.25	101.50	99.80	
103.65	102.15	101.25	99.35	

P.IIIa₃

103.30	100.40	99.50	98.80	95.85
102.70	100.00	99.40	98.50	95.25
102.15	99.80	99.25	97.90	94.60
101.55	99.65	99.10	97.30	
100.95	99.60	98.95	96.55	

P.IIIa₄

99.80	97.65	96.75	96.10	
99.40	97.35	96.70	95.85	
98.95	97.10	96.60	95.55	
98.55	96.95	96.55	95.25	
98.05	96.85	96.35	94.90	

P.IIIa₅

99.55	96.65	94.80	94.50	92.65
98.95	96.15	94.70	94.30	92.20
98.25	95.75	94.65	94.00	91.80
97.70	95.45	94.60	93.55	
97.20	95.10	94.55	93.15	

P.IIIa₆

94.95	93.85	93.10	92.90	91.55
94.65	93.60	93.05	92.70	91.20
94.35	93.35	93.05	92.50	90.80
94.10	93.20	93.00	92.10	

P.IIIa₇

92.40	91.25	90.65	90.55	89.90
92.10	91.05	90.65	90.45	89.60
91.85	90.85	90.60	90.35	
91.50	90.75	90.60	90.10	

Aus der Zeichnung geht deutlich hervor , daß , je weiter die Fraktionen nach unten liegen , umso ausgeprägter läßt sich die freiwerdende Schmelzwärme erkennen , wenngleich auch nicht ein direkter Haltepunkt zu erkennen ist , aber die Reinheit gegen - über dem Ausgangsprodukt ist wohl nicht anzuzweifeln . Von diesen Fraktionen wurden dann die Schmelzpunkte bestimmt , in dem von Stolzenberg konstruierten Schmelzpunktsapparat und es ergaben sich :

P.IIIa ₁ :	Schmelzpunkt =	105.0 - 110.0	Grad C .
P.IIIa ₂ :	"	= 101.5 - 104.0	"
P.IIIa ₃ :	"	= 99.0 - 101.5	"
P.IIIa ₄ :	"	= 97.0 - 98.5	"
P.IIIa ₅ :	"	= 94.5 - 97.0	"
P.IIIa ₆ :	"	= 92.0 - 94.5	"
P.IIIa ₇ :	"	= 90.5 - 91.5	"

Die unteren Werte kann nur durch Betrachten des Paraffin - schnitzels im Schmelzpunktsröhrchen mit einer sehr scharfen Lupe feststellen .

Die unreinste Fraktion P.IIIa₁ mit einem Schmelzpunktsintervall von 5.0 Grad , macht sich in der Kurve dadurch bemerkbar , daß die noch in ihr enthaltenen mehreren Fraktionen nacheinander (bei Aufnahme der Erstarrungskurve) auskristallisieren und vom Beginn des Kristallisierens bis zu Ende , sich nur durch eine kleine Abschwächung der Kurve in bezug auf ihre Steilheit bemerkbar macht aber längst nicht so deutlich , wie es bei

den anderen ist . Da nun eine ganze Reihe von Fraktionen vorhanden , sind die Erstarrungspunkte in Abhängigkeit von ihren Molekulargewichten aufgetragen worden . Da die Erstarrungspunkte schon vorlagen , wurden noch die Molekulargewichte bestimmt . Die besten übereinstimmenden Resultate lieferte die Mikromolekulargewichtsbestimmung (Campfermethode) nach Rast , die darauf beruht , daß man einige Milligramm Paraffin in einem verschlossenen Glühröhrchen , damit kein Campfer heraussublimiert , mit der etwa 20-fachen Menge Campfer zusammenschmilzt und danach eine kleine Probe im Schmelzpunktsröhrchen , dessen Spitze zu einer Kapillare ausgezogen wird , den Schmelzpunkt bestimmt . Die starke Gefrierpunktsdepression des Campfers , die für ein Mol Substanz auf 1000 g Campfer 40 Grad beträgt , gestattet , mit einem in zehntel Grade geteilten Thermometer zu arbeiten . Der Schmelzpunkt des reinen Campfers minus dem des Gemisches ist die Depression d , s = Substanz Paraffin und S die des Campfers . Aus der Formel

$$M = \frac{s}{S} \cdot \frac{40}{d} \cdot 1000$$

läßt sich dann das Molekulargewicht berechnen .

Der Schmelzpunkt des reinen Campfers war 176.5 Grad C .

Ergebnis :

P.III1

Einwage = 0.0134 g Paraffin

" = 0.1980 g Campfer

d = 8.0 Grad

Molekulargewicht = 356

bei einem E.P. von 56.0 Grad .

P.IIih

Einwage = 0.0100 g Paraffin

" = 0.1820 g Campfer

d = 5.5 Grad

Molekulargewicht = 398

bei einem E.P.von 64.0 Grad .

P.IIIg

Einwage = 0.0103 g Paraffin

" = 0.1333 g Campfer

d = 7.25 Grad

Molekulargewicht = 428

bei einem E.P.von 68.0 Grad .

P.IIIf

Einwage = 0.0162 g Paraffin

" = 0.2830 g Campfer

d = 5.0 Grad

Molekulargewicht = 457

bei einem E.P.von 71.0 Grad .

P.IIIe

Einwage = 0.0093 g Paraffin

" = 0.1030 g Campfer

d = 7.5 Grad

Molekulargewicht = 481

bei einem E.P.von 74.0 Grad .

P.IIIid

Einwage = 0.0098 g Paraffin

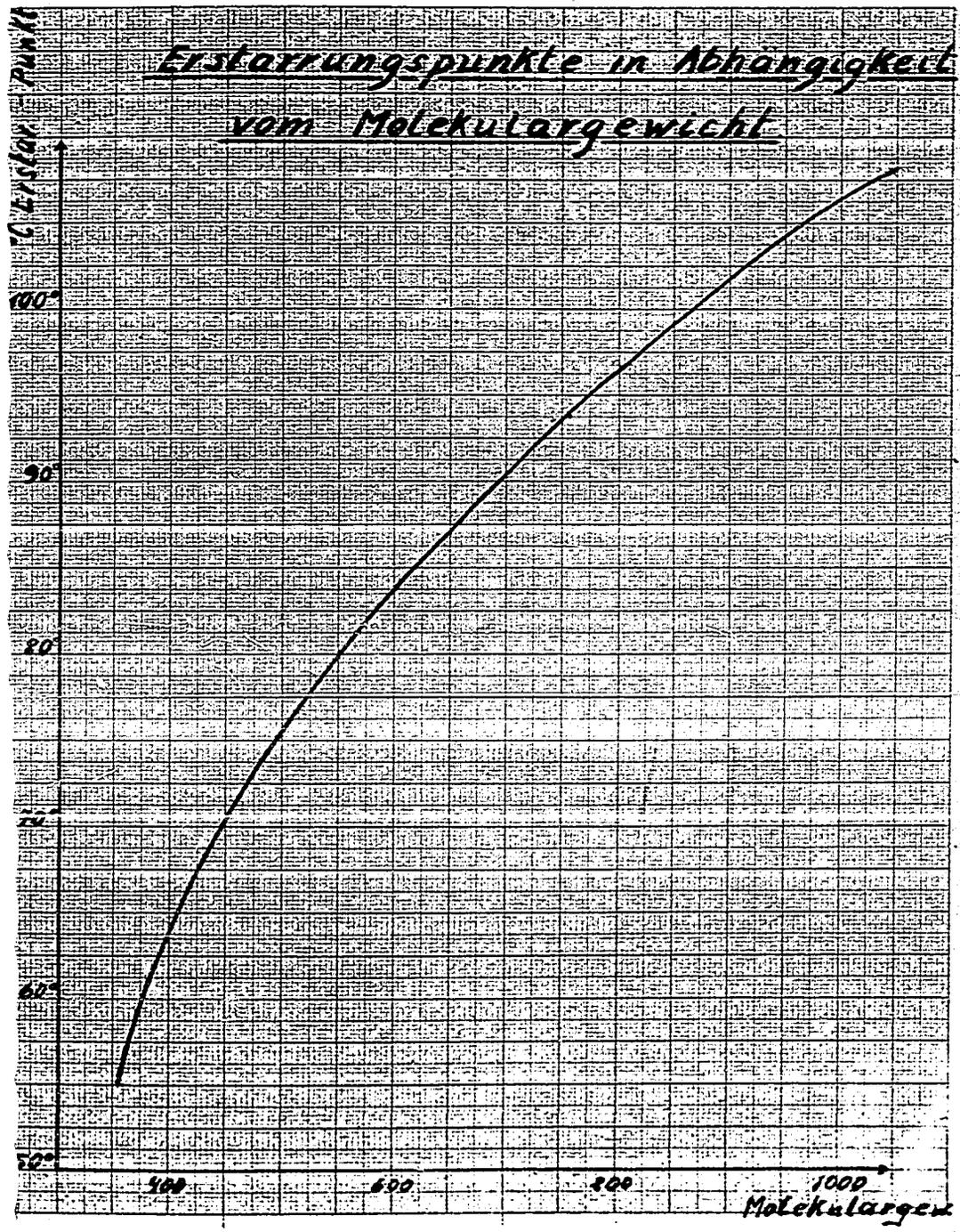
" = 0.1802 g Campfer

d = 4.5 Grad

Molekulargewicht = 483

bei einem E.P.von 75.5 Grad .

Erstarrungspunkte in Abhängigkeit vom Molekulargewicht



P.IIIc

Einwage = 0.0131 g Paraffin

" = 0.1365 g Campfer

d = 6.5 Grad

Molekulargewicht = 592

bei einem E.P. von 83.5 Grad .

P.IIIb

Einwage = 0.0208 g Paraffin

" = 0.4120 g Campfer

d = 3.0 Grad

Molekulargewicht = 679

bei einem E.P. von 90.0 Grad .

P.IIIa

Einwage = 0.0197 g Paraffin

" = 0.2510 g Campfer

d = 3.0 Grad

Molekulargewicht = 1048

bei einem E.P. von 108.0 Grad .

Bei Eintragung in der Zeichnung läßt sich deutlich erkennen , daß , wenn man die Erstarrungspunkte als Ordinate und die Molekulargewichte als Abzisse aufträgt , die Kurve nach oben hin abflacht , daß also die vorangegangenen Untersuchungen zeigen , daß die hochschmelzenden Fraktionen in höherem Maße "Gemische" sind , als die niedriger schmelzenden . Wahrscheinlich ist es möglich , daß bei den höheren Molekulargewichten Schmelzpunktsdepressionen vorliegen .

Zur Kontrolle , ob das Thermometer bei den Messungen der Erstarrungsverläufe keine Fehlerquellen zeigte (sei es durch Nachhinken des Quecksilberfadens oder sonstiges) , wurde der Erstarrungsverlauf einiger Paraffinfraktionen mit einem Spiegelgalvanometer und Thermoelement nachgeprüft . An einer Wand wurde eine Millimeter-Skala angebracht , von der aus auch ein Beleuchtungskörper einen schmalen Spalt auf den Spiegel warf und die Reflexion auf den Schirm (Skala) geworfen wurde . Eine Eichung der Skala fand mit Äthyläther , Chloroform , Benzol , Wasser und Toluol statt . Die Skala war im Radius um das Meßinstrument angebracht . Die Messungen fanden unter den gleichen Ver - suchsbedingungen statt , wie bei den Thermometer-Messungen . Die Temperatur wurde jedoch alle 60 Sekunden abgelesen .

Ergebnisse :

P.II

92.5	76.0	67.4	61.4
86.7	73.3	65.9	60.2
82.5	71.0	64.5	
79.0	69.2	62.7	

P.IIIa₇

93.5	90.6	90.5	89.2
92.0	90.5	90.2	88.5
90.8	90.5	89.7	

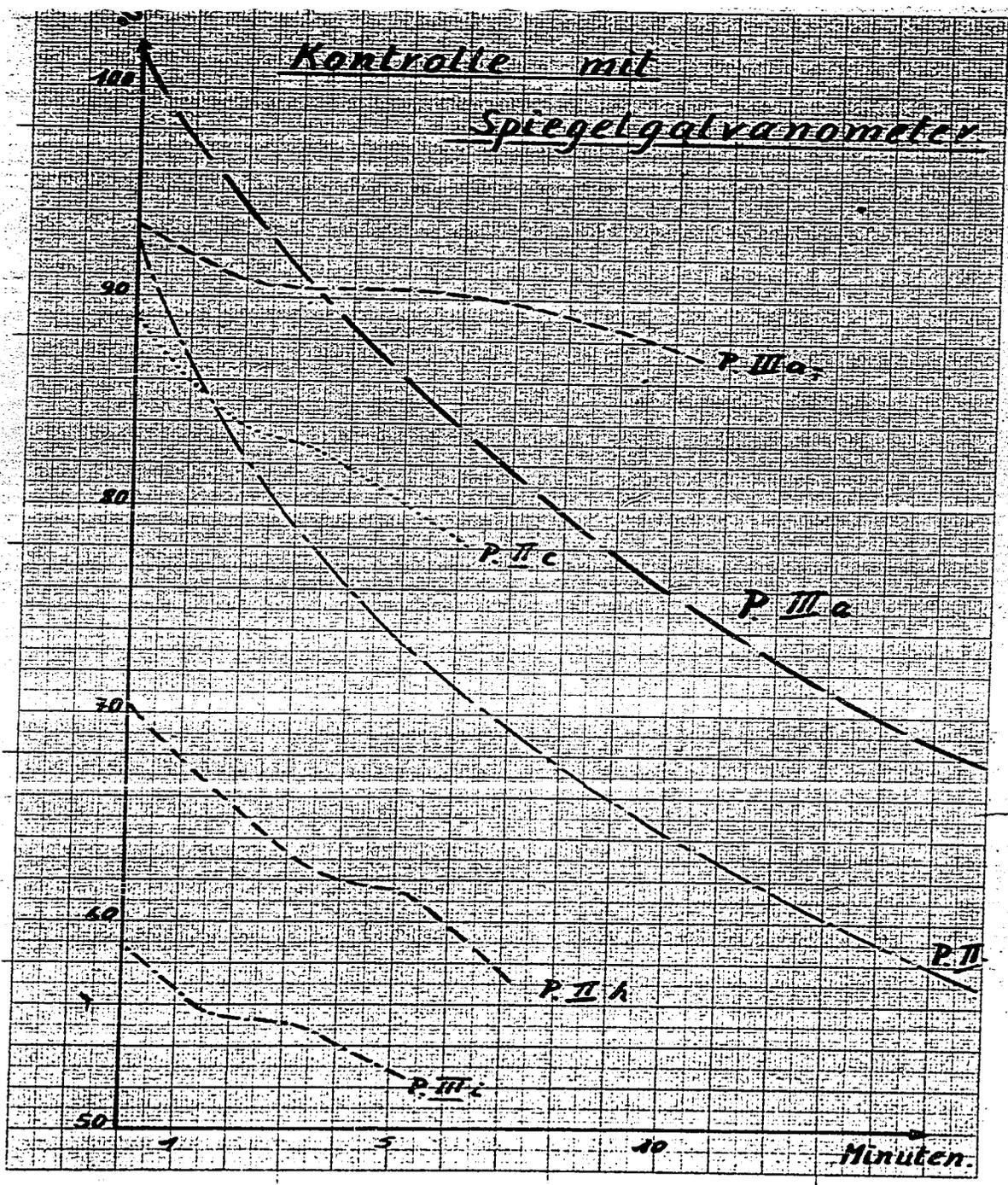
P.IIIi

59.0	55.2
56.8	54.2
55.4	52.8

P.IIc

89.0	83.8	81.6	78.4
86.0	83.0	80.7	

Kontrolle mit Spiegelgalvanometer



P.IIh

70.4	63.4	59.9
67.8	62.0	57.7 .
65.4	61.6	

P.IIIa

101.4	86.1	75.9	68.8
97.6	83.8	74.3	67.8 .
94.5	81.7	72.7	
91.3	79.6	71.3	
88.7	77.7	70.0	

und dann noch die Vergleichswerte eines Handelsparaffins:

P.54/56

61.7	56.7	53.7	53.2	52.6
60.0	55.2	53.2	53.2	52.2 .
58.3	54.0	53.2	53.0	

Diese Werte stimmen mit denen der Thermometer-Messung sehr gut überein .

Um zu sehen , wie sich ein Gemisch von Paraffinen in bezug auf ihren Erstarrungsverlauf verhalten , wurden zwei Paraffine verschiedener Schmelzpunkte , P.40/44 und P.54/56 , untersucht .

Versuchswerte :

P.40/44

43.2	41.8	41.8	41.5
42.7	41.8	41.8	41.4
42.3	41.8	41.7	41.2 .
42.1	41.8	41.6	

P.54/56

54.8	53.1	53.1	52.9
54.0	53.1	53.1	52.8
53.4	53.1	53.1	52.7
53.2	53.1	53.0	52.5

Dann sind Gemische hergestellt worden mit bekannten Prozenten und ebenfalls der Erstarrungsverlauf festgestellt .

P.40/44 : P.54/56 = 50 : 50 %

49.9	47.6	47.5
49.1	47.6	47.4
48.4	47.6	47.3
47.9	47.6	47.2

P.40/44 : P.54/56 = 75 % : 25 %

47.7	45.0	44.8
46.8	44.8	44.6
46.0	44.8	44.4
45.4	44.3	44.2

P.40/44 : P.54/56 = 25 % : 75 %

51.9	50.4	50.2
51.2	50.4	50.0
50.7	50.4	49.7
50.5	50.4	49.5

Es scheinen vollständige Gleichgewichte zwischen Schmelze und Kristalle vorzuliegen , da die Gemische Haltezeiten bilden und alles bei ein und derselben Temperatur auskristallisiert und darum könnten hier gesättigte Mischkristalle vorliegen . Intervalle würden bei unvollständigen Gleichgewichten vorliegen .

Zur Bestätigung des Vorangegangenen wurde das gleiche mit den Paraffinen P.58 und p.50/52 ausgeführt :

Versuchsergebnisse :

P.58

<u>62.3</u>	58.2	57.9	57.0
60.9	58.0	57.8	
59.6	57.9	57.6	
58.7	57.9	57.3	

P.50/52

<u>53.2</u>	52.7	52.7	52.3
52.9	52.7	52.6	52.2
52.8	52.7	52.5	
52.7	52.7	52.4	

P.58 : P.50/52 = 50 % : 50 %

<u>58.4</u>	55.3	55.2
57.2	55.3	55.0
56.0	55.3	54.7
55.5	55.3	54.3

P.58 : P.50/52 = 25 % : 75 %

<u>57.2</u>	54.0	53.3
56.1	54.0	53.0
55.0	54.0	52.7
54.6	53.9	
54.0	53.6	

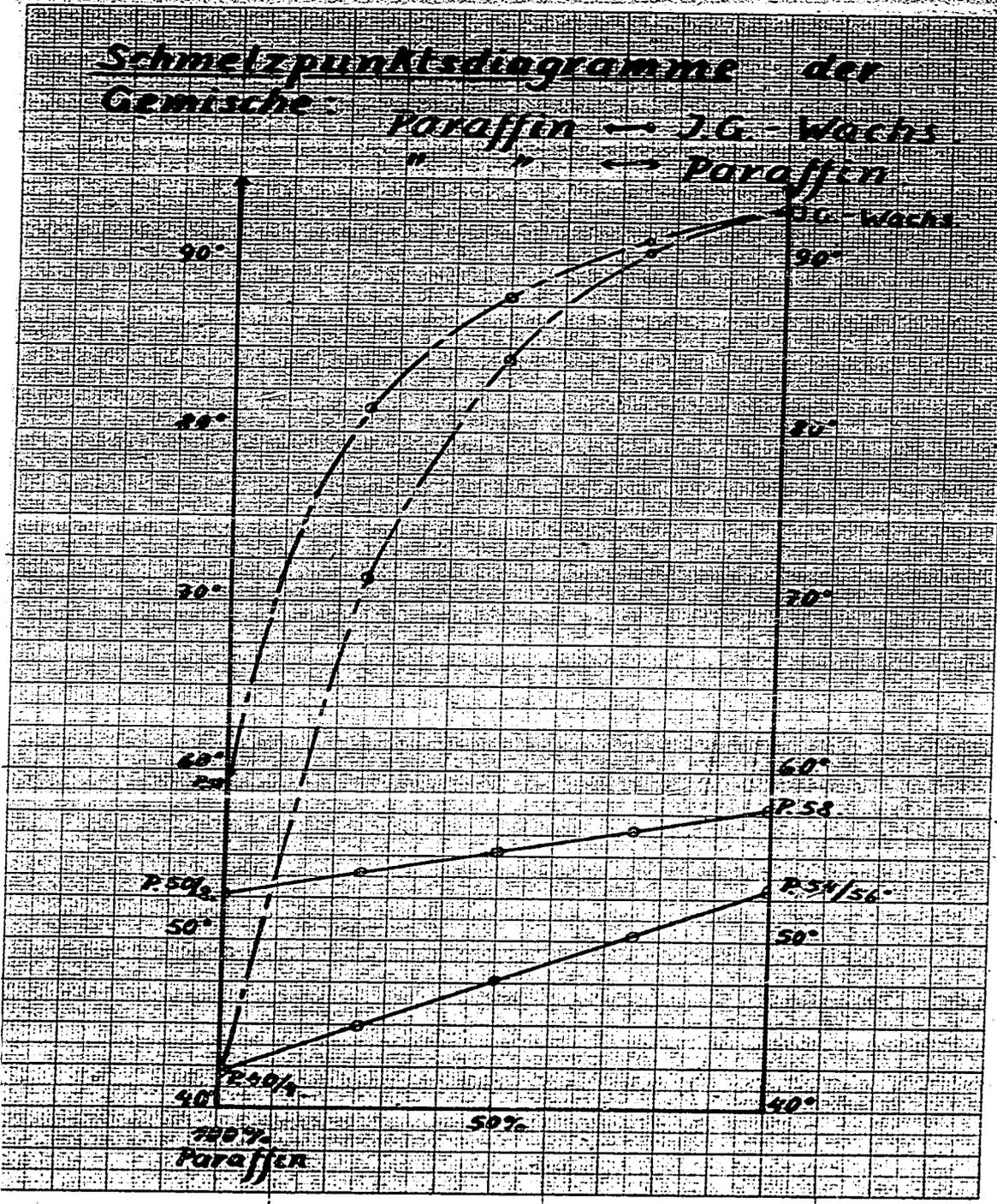
P.58 : P.50/52 = 75 % : 25 %

<u>59.9</u>	56.6	56.1
58.6	56.6	55.7
57.4	56.5	
56.6	56.3	

Die Haltepunkte (Haltezeiten) dieser Gemische wurden im Schmelzpunktsdiagramm eingetragen und es zeigte sich , daß die Verbindungslinie eine Gerade war , daß also die Gemische zweier Paraffine (verschiedener Schmelzpunkte) Mischkristalle bilden .

Schmelzpunktdiagramme der Gemische

Paraffin — J.G. - Wachs
 " " — Paraffin



Weiterhin wurden Gemische von Paraffin mit I.G.-Wachs untersucht . Die Erstarrungspunkte wurden mit dem rotierenden Thermometer bestimmt , da bei einer kleinen Menge , wie sie hier verwandt wurde , keine Haltezeit festgestellt werden konnte . Die Werte beim Erstarrungsverlauf von I.G.-Wachs 100/103 waren folgende :

106.3	96.7	91.1	87.2 .
103.6	94.3	90.0	
101.00	93.3	89.0	
98.2	92.3	88.1	

Werte am rotierenden Thermometer :

P.58 ; E.P. = 59.5 Grad

I.G.-Wachs; E.P. = 93.5 "

75 % P.58 plus 25 % I.G.-Wachs ; E.P. = 81.5 Grad

50 % " " 50 % " ; " = 88.0 "

25 % " " 75 % " ; " = 91.5 " .

Dasselbe ist dann mit dem Paraffin P.40/44 und Wachs 100/03 gemacht worden :

P.40/44 ; E.P. = 42.0 Grad

Wachs ; E.P. = 93.5 "

25 % I.G.-Wachs plus 75 % P.40/44 ; E.P. = 71.5 Grad

50 % " " 50 % " ; " = 84.5 "

75 % " " 25 % " ; " = 91.0 " .

Der Verlauf der Kurven im Schmelzpunktsdiagramm ist in der Zeichnung zu ersehen .

Weiterhin wurden die Gemische von Paraffin mit Bienenwachs und mit Stearin (techn. Stearinsäure) auf ihre Erstarrungspunkte untersucht . Da sowohl Bienenwachs wie auch Stearin einen deutlichen Haltepunkt (Haltezeit) zeigten , wurden die Bestimmungen nach der Methode von Shukoff ausgeführt .

Gemische von P.58 mit Bienenwachs :

P.58 hatte , wie oben schon angegeben , einen Haltepunkt bei 57.9 Grad.

P.58 : Bienenwachs = 75 % : 25 %

57.9	56.0	55.4
56.6	56.0	55.0
55.7	55.8	

P.58 : Bienenwachs = 50 % : 50 %

60.6	57.6	57.0	56.6
59.4	57.3	57.0	56.2
58.2	57.1	57.0	55.8

P.58 : Bienenwachs = 25 % : 75 %

62.3	58.9	58.6	57.8
61.0	58.6	58.5	57.4
59.6	58.6	58.2	

Bienenwachs

63.6	60.3	59.6
63.2	59.9	59.3
62.2	59.9	59.0
61.1	59.9	58.6

Und zum Vergleich in derselben Weise P.50/52 mit Bienenwachs :

P.50/52 : Haltezeit = 52.7 Grad

Bienenwachs : " = 59.9 " .

P.50/52 : Bienenwachs = 75 % : 25 %

<u>54.4</u>	52.3	52.2
53.3	52.3	51.9
52.5	52.3	51.5

P.50/52 : Bienenwachs = 50 % : 50 %

<u>56.7</u>	54.0	53.0
55.8	53.8	52.6
55.0	53.8	
54.3	53.4	

P.50/52 : Bienenwachs = 25 % : 75 %

<u>60.2</u>	56.4	55.2
59.0	56.4	54.9
57.9	56.0	
56.9	55.6	

Die entsprechenden Schmelzdiagramme sind in der Zeichnung eingetragen .

Noch folgen die Werte , die sich aus den Gemischen Paraffin plus Stearin (techn. Stearinsäure) ergeben haben :

Stearin

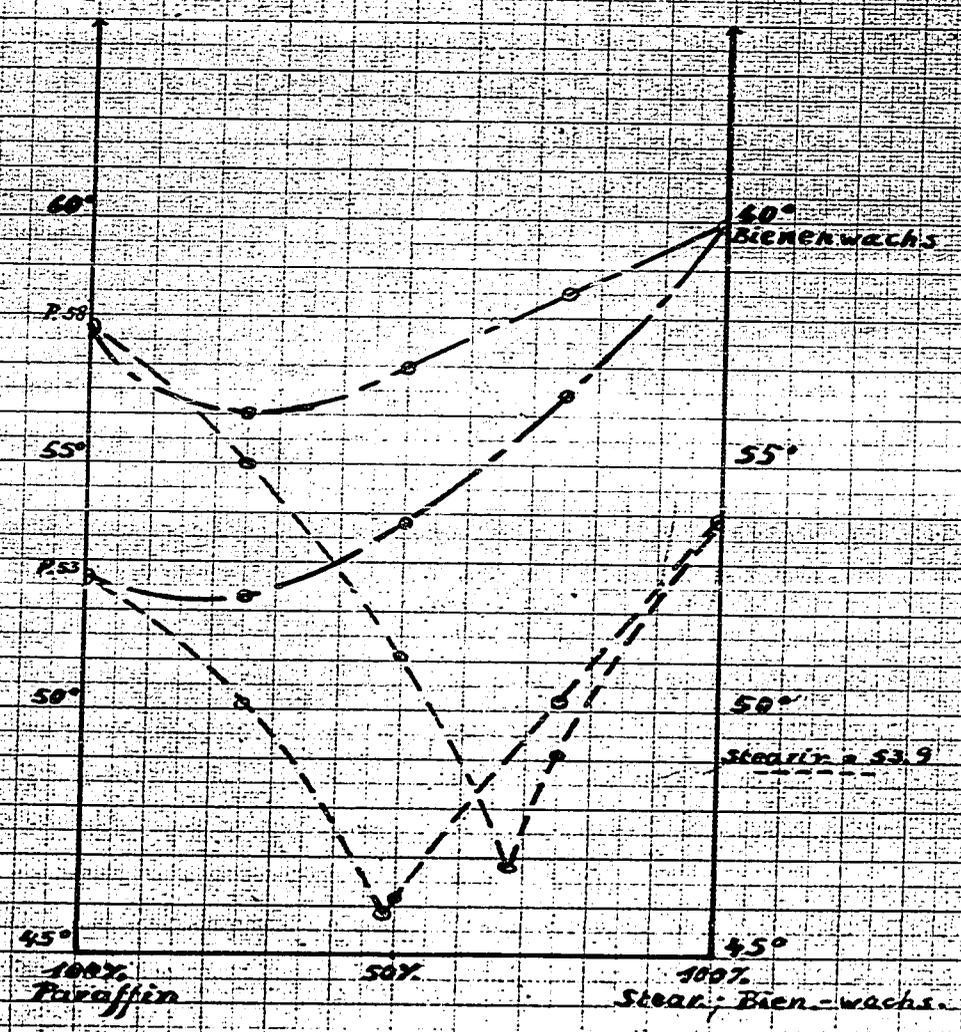
<u>55.3</u>	53.9	53.9	53.3
54.5	53.9	53.9	53.0
54.1	53.9	53.9	
53.9	53.9	53.6	

75 % Stearin : 25 % P! 50/52

<u>50.4</u>	50.0	50.2	48.6
49.6	50.2	50.2	48.2
49.3	50.2	49.9	
49.4	50.2	49.5	
49.9	50.2	49.1	

Schmelzpunktdiagramme der Gemische:

Paraffin — Stearin
" " — Bienenwachs



50 % Stearin : 50 % P.50/52

52.8	47.2	46.2
51.5	46.6	45.8
50.3	46.4	45.4
49.1	46.2	45.0
48.0	46.2	44.6

25 % Stearin : 75 % P.50/52

54.2	50.4	50.0	49.2
53.0	50.2	49.9	
52.0	50.0	49.8	
51.0	50.0	49.5	

P.50/52 : E.P. = 52.7 Grad

Bei Aufzeichnung der Schmelzpunktskurven ergaben sich Schwierigkeiten in bezug auf den eutektischen Punkt . Deshalb wurden zunächst einmal die Kurven mit den erhaltenen Punkten aufgetragen und daraus ließe sich ungefähr ablesen , in welchem Intervall das Eutektikum liegen wird . Nach der Zeichnung wurde geschätzt zwischen 45 und 50 % Stearin . Dann wurden Gemische dieser Zusammensetzungen hergestellt , eine kleine Probe im Schmelzpunktsröhrchen auf den Schmelzpunkt untersucht . Den niedrigsten Schmelzpunkt , bei 45.8 , zeigte das Gemisch bestehend aus 48 % Stearin : 52 % P.50/52 .

Eine nächste Bestimmung des Schmelzpunktsdiagramms erfolgte mit Stearin plus P.58 :

Die Werte von Stearin und P.58 sind oben schon angegeben .

25 % Stearin : 75 % P.58

58.4	55.1	54.9
57.3	55.0	54.6
56.2	55.0	54.3
55.5	55.0	53.9

50 % Stearin : 50 % P.58

54.2	51.2	50.8
53.2	51.2	50.4
52.2	51.2	50.0
51.6	51.0	49.6

75 % Stearin : 25 % P.58

49.4	47.6	49.1	48.8
48.2	48.2	49.1	48.5
47.2	48.6	49.1	48.1
46.9	48.9	49.1	47.7
47.1	49.1	49.0	

Nach der Zeichnung müßte das Eutektikum zwischen 60 % und 75 % Stearin liegen . Die Gemische von 60 bis 75 % Stearin wurden in kleinen Mengen hergestellt und der jeweilige Schmelzpunkt festgestellt . Der niedrigste Schmelzpunkt lag bei 46.8 Grad C und zwar bestand dieses Gemisch aus 68 % Stearin und 32 % P.58 .

Zusammenfassung !

Obwohl es nicht möglich war , durch Auskristallisieren oder Fällung des Rohparaffins aus Chloroform bei den verschiedenen Temperaturen , vollkommen einheitliche Kohlenwasserstoffe zu isolieren , kann doch gesagt werden , daß es schon zu verhältnismäßig reinen Produkten gekommen ist , wie

es aus den Paraffinen P.IIIa₂ bis P.IIIa₇ hervorgeht ; ferner konnten über die Zusammensetzung des bei dem Fischer-Tropsch - Verfahren anfallenden synthetischen Paraffins einige Anhaltspunkte gegeben werden , die sich aus den Prozenten Anteilen ergeben .

Infolge der verhältnismäßig großen Fehlergrenze bei der Molekulargewichtsbestimmung , läßt sich nicht sicher sagen , ob es sich nur um n-Paraffine oder auch um wenig verzweigte iso-Paraffine handelt .

Nach den Resultaten , die hier vorliegen , ist ganz sicher anzunehmen , daß die bei der Synthese entstehenden Paraffinkohlenwasserstoffe lückenlos vom Methan bis zu Molekülen mit einer Kohlenstoffkette von wenigstens 75-C-Atomen entstehen und daß die Hartparaffine sich wenigstens im Bereich von 25-C-Atomen (gefundenes Molekulargewicht = 356) bis über 75-C-Atome (gefundenes Molekulargewicht = 1048) vorhanden sind .

Wenn eine weitere Zerlegung des Paraffins P.IIIa₁ vollzogen würde , was sich etwas schwierig gestalten würde , infolge zu großer Mengen an Rohparaffin und zu großer Mengen an Lösungsmitteln , könnten ganz sicher Paraffine gefunden werden mit einem wesentlich höheren Molekulargewicht als 1048 ; denn das Paraffin P.IIIa₁ ist noch ein Gemisch mehrerer Fraktionen und das mittlere Molekulargewicht beträgt 1048 . Also müssen Bestandteile darin enthalten sein , die noch ein höheres Molekulargewicht besitzen. Es wurde weiterhin festgestellt , daß die hohen Paraffinfraktionen wesentlich besser kristallisieren als die unteren.

Ich erhielt die höchsten Fraktionen (von P.IIa bis einschließlich P.IIc und von P.IIIa bis P.III d) als vollkommen weiße Massen , die sehr hart und spröde waren und sich mit dem Fingernagel nicht mehr ritzen ließen (P.IIa und P.PIIa) im Gegen -

satz zu den niedrigeren Fraktionen , die , je tiefer man kam ,
an Klebrigkeit zunahmen und daher immer weicher werden .

Wille Bauer