aus der sich cm_3, die Ausdehnung der Teilchen in Richtung der c-Achse ergibt.

Für $\eta_{(111}$ wird (1) zu:

$$\eta_{111} = \frac{\lambda}{4\pi}\sqrt{\frac{\frac{8}{m_1 a^4} + \frac{1}{c^4 m_3^2}}{\frac{4}{a^2} + \frac{1}{c^2}}} \qquad (3)$$

und mit den der Literatur entnommenen Werten für a = 2,46 und c=6,70 ergibt sich die Ausdehnung in Richtung der a-Achse für Aufnahmen mit Kupferstrahlung zu:

$$am_4 = \sqrt{\frac{1,33}{45,4\eta_{II}^4 - \frac{1}{46\, c^2 m_3^2}}} \qquad (4)$$

wobei für cm_3 die aus Formel (2) berechneten Werte einzusetzen sind.

Die Teilchengrößenbestimmung mit Elektronenstrahlen.

Daß neben der röntgenographischen Bestimmung der Teilchengrößen auch noch die Bestimmung mit Elektroneninterferenzen durchgeführt wurde, hatte zwei Gründe: 1.) ist die technische Seite des Problems von solcher Wichtigkeit, daß eine Untersuchung nach zwei Methoden geraten erschien.
2.) ist die grundsätzliche Frage von größtem Interesse, ob die mit Elektroneninterferenzen bestimmten Teilchengrößen mit den durch Röntgeninterferenzbreiten ermittelten überhaupt übereinstimmen. Elektroneninterferenzen werden ebenso wie Röntgeninterferenzen mit abnehmender Teilchengröße verbreitert und es gelten rein geometrisch in beiden Fällen die gleichen Überlegungen. Da man bei schnellen Elektronen und sehr geringer Präparatdicke die Absorption innerhalb des Präparates vernachlässigen und unter den hier gewahrten Versuchsbedingungen auch die einfallenden Strahlen als untereinander parallel ansehen kann, ergibt sich für den Zusammenhang zwischen der im Bogenmaß gemessenen Halbwertsbreite der Interferenzen B und einer die Teilchengröße bestimmenden Maßzahl η nach Brill[1] die vereinfachte Formel

$$B = \frac{6,6}{\cos\vartheta/2} \cdot \frac{\eta}{\omega} + \delta \qquad (5)$$

R.Brill Z. Krist. (A) 87, 275-80 (1934)

Dabei ist $\vartheta/2$ der Braggsche Winkel, b die Breite des Elektronenbündels und α ein Parameter, der in unmittelbarer Beziehung zur Interferenzfunktion steht. Ob der bei Röntgenstrahlen geltende Zahlenwert $\alpha = 0{,}55$ auch bei schnellen Elektronen gilt, soll durch die folgenden Versuche entschieden werden.

Experimentelles.

Das für die Elektronenbeugung verwendete Gerät wurde bereits im Lab.Ber. 1576 näher beschrieben. Die Präparate wurden in Anlehnung an ein von Trendelenburg[2] beschriebenes Verfahren folgendermaßen hergestellt. In einem Standzylinder von etwa 40 cm Höhe und 8 cm $\emptyset$ wurde durch Ausblasen des Rußes aus einer engen Düse mit einem kräftigen Preßluftstoß ein Aerosol hergestellt. Eine halbe Minute nach dem Blasen, nachdem die gröbsten Rußteilchen zu Boden gesunken waren, wurde ein in ein Rähmchen eingespanntes Cu-Drahtnetz mit 16000 Maschen/cm^2 eingehängt und so lange gewartet, bis sich der gesamte suspendierte Ruß abgesetzt hatte. War dann noch zu wenig Ruß auf dem Drahtnetz, so wurde der Vorgang ein bis zweimal wiederholt. Dann wurde das Drahtnetz in die Elektronenbeugungskammer eingesetzt und durchstrahlt. Interferenzen des Cu-Drahtnetzes wurden nie wahrgenommen. Es erschienen stets 3 Rußinterferenzen in Form unscharfer breiter Ringe. Die Belichtungszeit wurde so eingerichtet, daß die Schwärzung der stärksten Interferenz (002) stets noch innerhalb des linearen Schwärzungsbereiches lag. Dieser Bereich wurde vorher experimentell bestimmt. Der den Elektronenbeugungsaufnahmen eigentümliche steile Intensitätsabfall von kleineren zu größeren Beugungswinkeln brachte es mit sich, daß nur zwei der vorhandenen Interferenzen vermessen werden konnten, weshalb wir uns von vornherein auf (002) und (111) beschränkten, zumal ja auch bei den Röntgenaufnahmen nur diese beiden Interferenzen ausgewertet werden konnten. Die erhaltenen Aufnahmen wurden photometriert. Die von kleinen zu großen Beugungswinkeln steil abfallende Grundschwärzung wurde nach freier Schätzung in die Photometerkurven eingezeichnet, was aber, wie sich zeigte ziemlich genau möglich war. Dann wurden in Abständen von 1 mm die Höhen der Interferenzen mit dem Meßmikroskop ausgemessen. In der Nähe der Scheitelpunkte wurde in Abständen von 1/2 mm gemessen, dabei kamen auf eine Interferenz 10-20 Messpunkte.

2.) Trendelenburg. Z.techn.Physik 14, 489 (1933)

Die gemessenen Werte wurden dann als Kurven aufgetragen und es zeigte sich jetzt, wie genau die Einzeichnung der Grundschwärzung war, indem die alleinstehenden (002) Reflexe meist als ziemlich gut symetrische Kurven erschienen. (111) hat nach außen einen Begleiter und wurde einfach entsprechend dem Abfall nach innen symmetrisch ergänzt. Dabei ist zu beachten, daß durch den Begleiter eine Verlagerung des scheinbaren Scheitelpunktes von (111) eintreten kann, doch läßt sich die wirkliche Lage des Scheitelpunktes durch den Abstand von (002) leicht bestimmen. Da die Aufnahmen sämtlich im linearen Schwärzungsbereich gemacht waren, konnte die Halbwertsbreite jetzt direkt ausgemessen werden. Aus den im Bogenmaß auszudrückenden Halbwertsbreiten wurden zuerst nach Gleichung $(5)_1$, Seite 6 die ω -Werte berechnet und dann die Teilchengrößen in den verschiedenen Kristallrichtungen nach den angegebenen Gleichungen (1) und (2) ermittelt. Die Gleichung (4) wird mit den hier geltenden experimentellen Daten:

$$am, = \sqrt{\frac{1,32}{2.7.\eta^2 \cdot 10^4 - \frac{1}{46}c^2 m_3^2}} \qquad (4a)$$

Die eingesetzten Werte für a, c und λ waren:

$$\left.\begin{aligned} a &= 2.46 \\ c &= 6.78 \\ \lambda &= 0.06 \end{aligned}\right\} \text{Å}$$

In Tabelle 1 sind die erhaltenen Werte in Spalte 5 und 6 wiedergegeben. Sie sind den in Spalte 2 und 3 verzeichneten, mit Röntgenstrahlen erhaltenen Werten gegenübergestellt.

Ergebnisse.

Von den 25 untersuchten Rußen stimmen in 11 Fällen die mit Rontgen- und Elektronenstrahlen erzeilten Ergebnisse recht gut überein. In einer Anzahl weiterer Fälle stimmt die Größe in einer Richtung überein. Diese Übereinstimmung kann nicht durch einen Zufall erklärt werden, sondern muß als reell gelten. Da bei der Berechnung der Teilchengrößen der Parameter ω in Gleichung (5) mit seinem für Röntgenstrahlung gültigen Zahlenwert (0,55) eingesetzt wurde, folgt aus der Übereinstimmung, daß dieser Wert auch für schnelle Elektronen Geltung hat. Ebenso reell ist dann aber auch die Diskrepanz in den anderen Fällen. Eine Erklärung dieser Diskrepanz aus der Oberflächenbeschaffenheit der Rußteilchen ist nicht

möglich. Durch eine Verschiedenheit der Oberfläche kann das Reflexionsvermögen für Elektronenstrahlen nach den einzelnen Kristallachsen varrieren und dadurch das Intensitätsverhältnis der einzelnen Reflexe von Fall zu Fall verschieden sein; ein Unterschied zwischen den mit Röntgen- und Elektronenstrahlen erhaltenen Interferenzbreiten kann jedoch nur durch eine Sekundärstruktur der Einzelkristallite bestimmt sein. Demnach zerfallen die Primärkristallite noch in kleinere Gebiete, deren Gitter gegeneinander nur so wenig verschoben sind, daß für die verhältnismäßig langwellige Röntgenstrahlung die einzelnen Bereiche untereinander noch als kohärent streuend betrachtet werden können, den 25 mal kürzeren Elektronenwellen gegenüber aber nicht mehr. Es handelt sich also um einen Einfluß der bekannten Mosaikstruktur der Kristalle, der bewirkt, daß die mit Elektronenstrahlen ermittelte Teilchengröße kleiner ausfällt. Diese Anschauung wird noch durch die Tatsache unterstützt, daß die mit Elektronenstrahlen ermittelten Teilchengrößen in den Fällen, wo ein Unterschied vorhanden ist, tatsächlich durchwegs kleiner sind.

Weiter fällt bei den mit Röntgenstrahlen und bei den mit Elektronenstrahlen erhaltenen Resultaten auf, daß stets a $m_1 > c$ m_3; die Teilchen haben also durchweg Blättchenform.

Da der Gang der mit Elektronenstrahlen ermittelten Teilchengrößen so ziemlich derselbe ist, wie bei den mit Röntgenstrahlen erhaltenen Resultaten, so gelten die folgenden Ausführungen für beide Gruppen von Ergebnissen in gleicher Weise.

Die Beziehung zwischen Teilchengröße und Rußqualität.

In der Tabelle sind die mit Rontgen- und Elektronenstrahlen bestimmten Teilchengrößen der untersuchten Rußproben zusammengestellt, und zwar in Spalte 2 und 5 die Ausdehnung in Richtung der c-Achse und in Spalte 3 und 6 in Richtung der a-Achse. Die in Spalte 4 und 7 eingetragenen Volumina wurden unter der Annahme berechnet, daß die Teilchen eine quadratische Grundfläche von der Seitenlänge am_1 und eine Höhe von cm_3 haben. Die in Spalte 8 (für Kautschukmischungen) und 9 (für Buna S-Mischungen) eingetragenen Werte für die Zerreißfestigkeit wurden uns mit Schreiben der L.K.Abteilung vom 17. Juli bezw. 7. August 1939 mitgeteilt. Wir haben den für verschiedene

Vulkanisationsdauern aufgestellten Tabellen die für jede Rußsorte höchste erreichte Zerreißfestigkeit entnommen und hier verzeichnet.

In der Figur 1 sind diese Werte für Kautschukmischungen und in Figur 2 für Bunamischungen nocheinmal graphisch dargestellt. Als Ordinaten sind die Zerreißfestigkeiten, als Abszissen die mit Röntgenstrahlen bestimmten Teilchenvolumina eingetragen. Man erkennt zunächst, daß ganz große Teilchen niedere Zerreißfestigkeiten bedingen. Im Gebiet bis zu einem Volumen von etwa 12.000 $Å^3$ liegen die Zerreißfestigkeiten für die Mehrzahl der Ruße in Kautschukmischungen zwischen 314 und 332 kg/cm^2, in Bunamischungen zwischen 205 und 224 kg/cm^2. Es kann von vorneherein nicht erwartet werden, daß eine klare Beziehung zwischen den Gebeigenschaften und Teilchengrößen der Ruße erhalten wird. Denn zweifellos spielen für die Qualität der Mischungen auch noch andere Eigenschaften, insbesondere die Oberflächenbeschaffenheit und die Benetzbarkeit des Rußes für Kautschuk eine wesentliche Rolle. So ist z.B. bemerkenswert, daß die Ruße VC 22 und WH 105 (in Kautschukmischungen auch noch VN 584 schwarz), die im Vergleich zu ihrer geringen Teilchengröße so schlechte Zerreißfestigkeiten ergeben, zugleich die höchsten H_2-Gehalte, nämlich: WH 105= 1.49%, VC 22 = 1,47% und VN 584 schwarz = 1.39 % aufweisen. Sieht man von diesen Rußen ab, so läßt sich sagen, daß im allgemeinen Ruße, die eine bestimmte Primärteilchengröße unterschreiten als Kautschukruße brauchbar sind. Die Grenze liegt etwa bei 15000 $Å^3$ Teilchenvolumen.

Wir haben auch versucht die Teilchenform zur Qualität der Ruße in Beziehung zu setzen. Wir dachten dabei daran, daß die Oberflächenentwicklung der Teilchen von Einfluß sein könnte, und bildeten für jeden Ruß die Kennzahl, welche angibt, wievielmal größer die Oberfläche des betreffenden Rußteilchens ist als die einer Kugel von gleichem Volumen. Doch ergab auch diese Betrachtung keine besseren Zusammenhänge zwischen röntgenographisch feststellbaren Daten und Rußqualität.

Tabelle

chnung der Rußsorte	Teilchengröße mit						Maximal erreichte Zerreißfertigkeit in Mischung mit	
	Röntgenstrahlen			Elektronenstrahlen				
	a m_3 Å	a m_1 Å	Volumen Å³	a m_3 Å	a m_1 Å	Volumen Å³	Kautschuk	Buna - S.
1	2	3	4	5	6	7	8	9

a.) Ruße, bei welchen Röntgenstrahlen und Elektronenstrahlen in allen Dimensionen nahe übereinstimmende Werte ergeben:

	14	21	6.200	12,5	18	4.100	330	221
800°	11	17	3.200	12,5	15	2.800	326	214
534 grau	12	19	4.300	12	16,5	3.200	295	206
534 schwarz	13	20	5.200	14	17,5	4.500	324	224
3	11	20,5	4.600	12,5	17,5	5.000	314	220
N 63	14	22	6.800	12	21	5.300	312	219
N 68	13	16	3.300	12	17	3.500	221	165
05	13	18	4.200	12	19,5	4.600	322	225
micronax 600°	15	24,5	9.700	14	21	6.200	332	214
" 800°	14	25	8.800	14,5	24,5	8.700	321	196
" 10000								

b.) Ruße, bei welchen Röntgenstrahlen und Elektronenstrahlen in einer Dimension nahe übereinstimmende Werte ergeben:

	14	27	10.200	13,5	16,5	3.700	367	224
row 600°	15	35	18.400	12,5	26	8.400	334	203
1000°	16	24	9.200	13,5	17	3.900	322	188
cronax	15	22	6.300	12	"	"	"	"
yal spectra	12	26	8.100	12	16,5	3.300	314	234
X 4								

...hrung der ...te	Teilchengröße mit						Maximal erreichte Zerreißfortig in Mischung mit	
	Röntgenstrahlen			Elektronenstrahlen				
	a m_3 Å	b m_1 Å	Volumen Å^3	a m_3 Å	a m_1 Å	Volumen Å^3	Kautschuk	Buna - S.
1	2	3	4	5	6	7	8	9
2	13,5	13,5	2.500	11	19	400 0	303	182
203	12	26	8.100	12,5	15,5	3000	286	185
216	17,5	26,5	12.300	12,5	24	7.100	300	197

a.) Buße, bei welchen Röntgenstrahlen und Elektronenstrahlen in allen Dimensionen abweichende Werte ergeben:

x	17	42	30.000	12	21,5	5.600	256	95
	17	27	12.400	12	19	4.400	327	185
Q	16,5	26	11.200	11	14	2.200	922	220
	23,5	86	30.500	16	28	14.200	234	85
b	20	45	49.600	15,5	24	9.000	83	57
chtbogen	22	29	18.500	13	22	6.300	226	173
chtbogen Durch- it	22	25	15.700	13,5	20	5.400	267	180

Zusammenfassung

Mittels Röntgen- und Elektronenstrahlen werden Teilchengrößenbestimmungen an verschiedenen in der Kautschukindustrie verwendeten Rußen vorgenommen. Die erhaltenen Ergebnisse sind folgende:

1. Hinsichtlich des Zusammenhanges zwischen Teilchengröße und technischer Qualität der Ruße gilt ganz allgemein, daß Ruße mit kleinen Primärteilchen gut, solche mit großen schlecht sind, wobei als Grenze zwischen klein und groß etwa 15 000 A^3 anzusetzen ist. Während für Ruße mit großen Teilchen dieser Zusammenhang streng gültig ist, sind bei Rußen mit kleinen Teilchen auch noch andere Eigenschaften, vor allem sein Wasserstoffgehalt von Einfluß, sodaß für diese eine exakte Beziehung zwischen Teilchengröße und Eignung nicht ermittelt werden kann.

2. Die nach beiden Methoden entwickelten Teilchengrößen stimmen in einer so großen Zahl von Fällen überein, daß diese Übereinstimmung als reell angesehen werden muß. Damit ist gezeigt, daß der in der Gleichung zur Berechnung der Teilchengröße aus der Interferenzverbreiterung vorkommende Parameter, der in Zusammenhang mit der Interferenzfunktion steht, für Röntgenstrahlen und schnelle Elektronen denselben Zahlenwert besitzt.

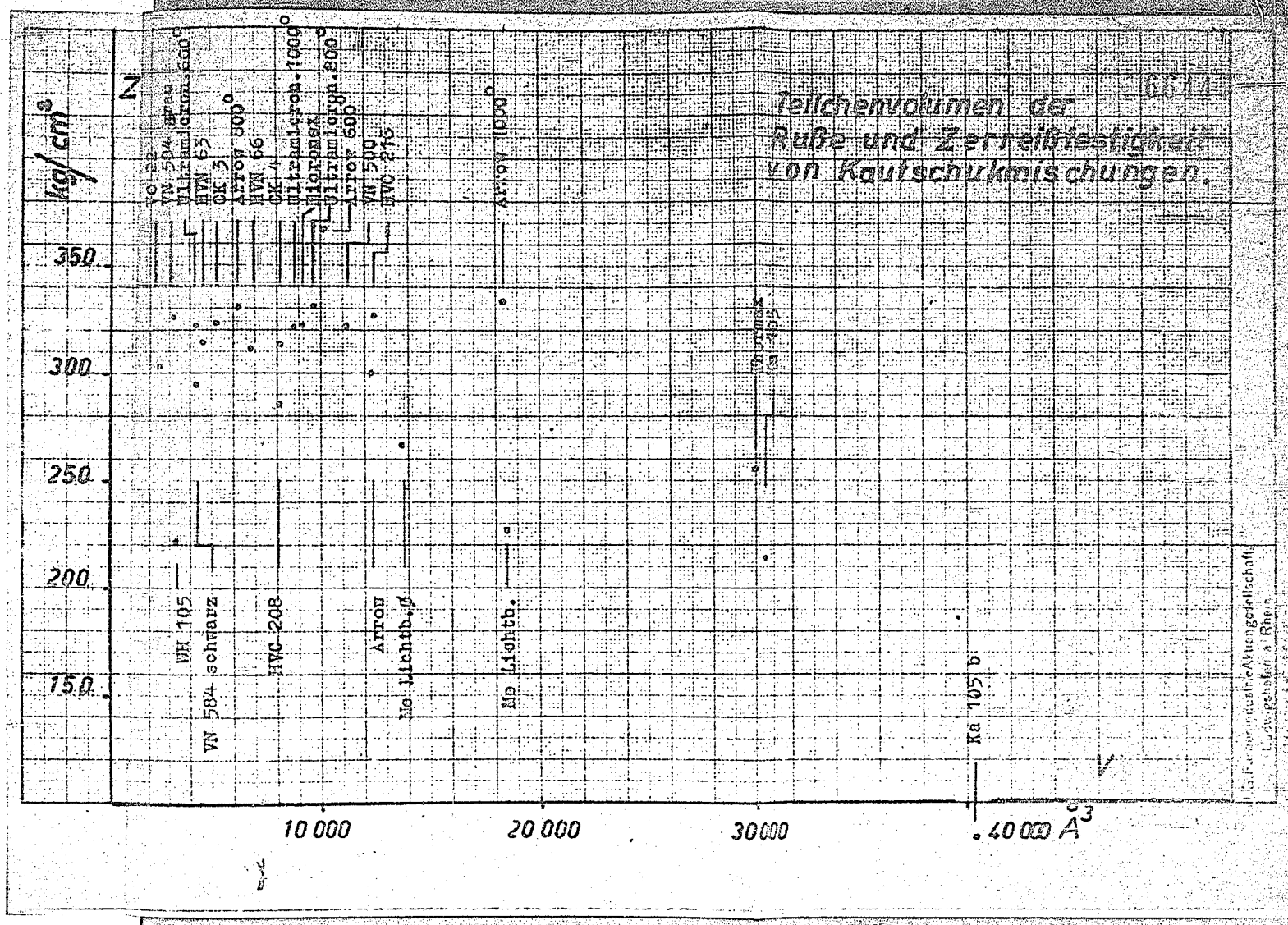
3. Die ebenfalls als reell anzusehende Nichtübereinstimmung in den anderen Fällen wird durch die Mosaikstruktur der Elementarkristallite erklärt. Ein Zusammenhang zwischen Mosaikstruktur und technischer Eignung besteht nicht.

p. 11 : 7

Rhodes

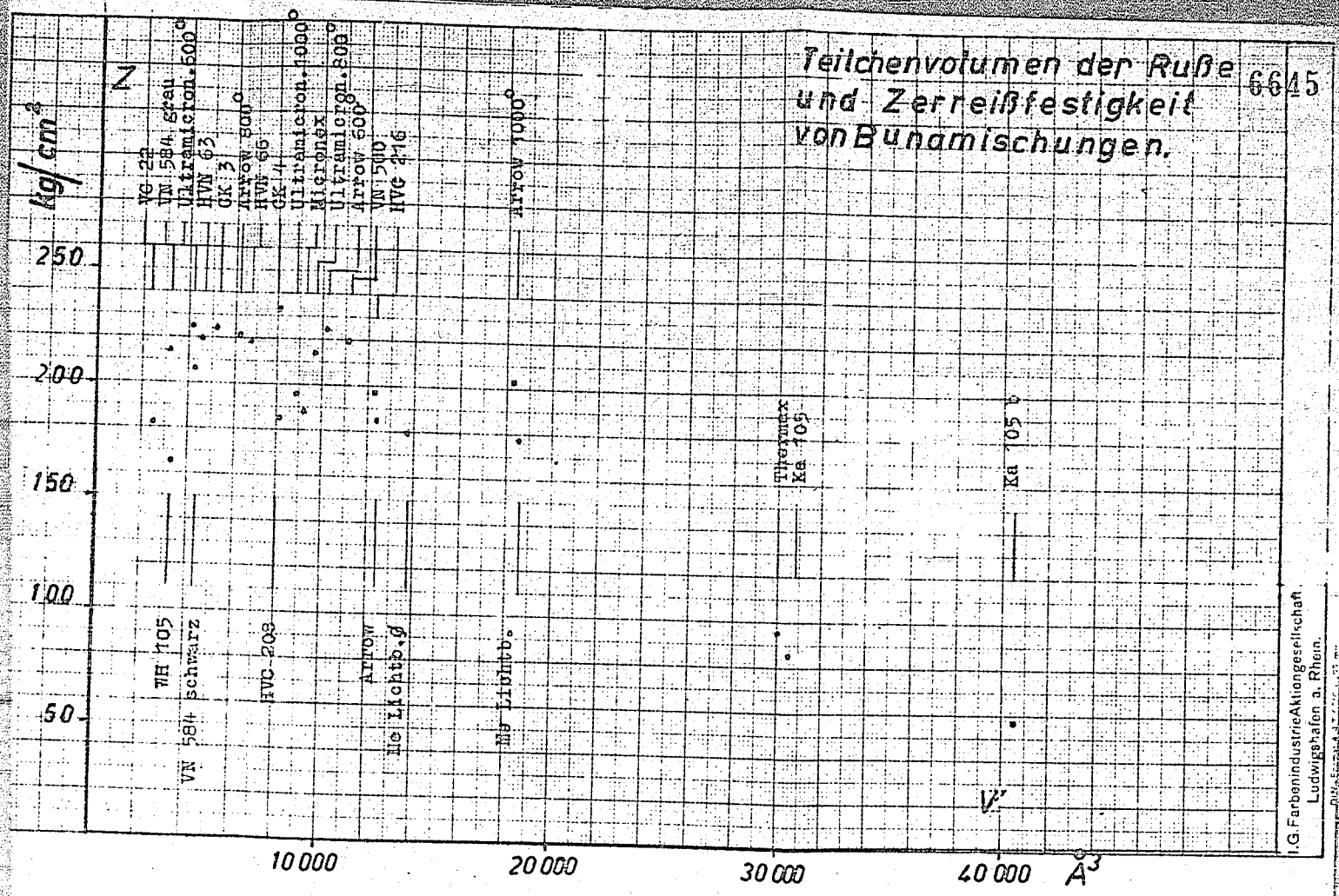
Dr.

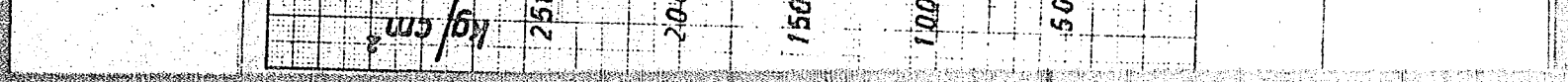
Teilchenvolumen der Reiß- und Zerreißfestigkeit von Kautschukmischungen.


kg/cm²
N
350
300
250
200
150
10 000
20 000
30000
40 000 A³
Ka 105 b
Me Lichtb.
Ar 97 1000 o
Ar 97 1000 o
Ar 97 1000 o

Teilchenvolumen der Ruße und Zerreißfestigkeit von Bunamischungen.

6645





6646

Ammoniaklaboratorium Oppau

Labor-Bericht Nr. 1608.
29.Juli 1940

Herrn Dr. Klein z.K. 13.8.40 — 11.9.40
Kl

Herrn Dr. Scheuermann K. z.K. 11.9.40 —

Dr.Funke

Alkoholyse des Lignins.

Zurück an Sekretariat G.

Ammoniaklaboratorium Oppau

den 29. Juli 1940/Ge.

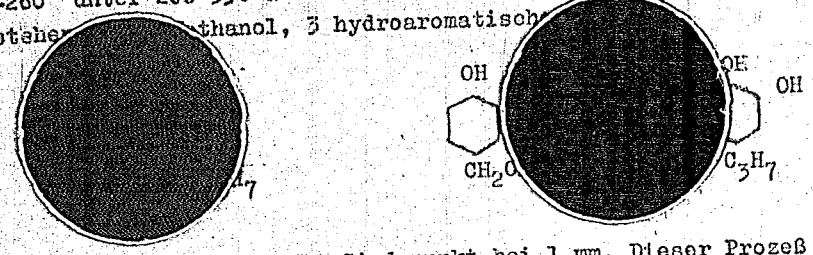
Dr. Stegel

Alkoholyse des Lignins

Übersicht.

Die Arbeit wurde von Dr. Jahrstorfer angeregt, da die technische Verwertung des Lignins nach den Verzuckerungsprozessen ein offenes Problem ist. Ursprünglich sollten amerikanische Arbeiten über Hydrierung des Lignins überprüft werden. In Verfolg dieser Nachprüfung wurde dann dieses Alkoholyse-Verfahren gefunden, das zu Phenolen und Phenoläthern nieder- und hochmolekularer Art führt.

Harris, D'Janni und Adkins veröffentlichten im Journ.Am.Chem.Soc., 60, 1467-70 (1938) eine Arbeit, betitelt "Reaktion von Hartholzlignin mit Wasserstoff". Darin teilen sie mit, daß Lignin mit Wasserstoff über Kupferchromitkontakt reagiert, wenn man es in Dioxanlösung bei 250-260° unter 200-350 at Wasserstoff während 18 Std. behandelt. Es entstehen [illegible]thanol, 3 hydroaromatisch[illegible]



und ein Produkt mit höherem Siedepunkt bei 1 mm. Dieser Prozeß ist auch der Inhalt des U.S.A.-Patentes 2 146 655 vom 7.2.1939.

Da auch in Deutschland sowohl durch das Scholler-Tornesch- wie durch das Bergius-Holzverzuckerungsverfahren die Verwertung des Lignins ein Problem geworden ist, wurde ich von Dr.Jahrstorfer beauftragt, zunächst diese amerikanische Arbeit nachzuprüfen, und zwar mit Tornesch-Lignin.

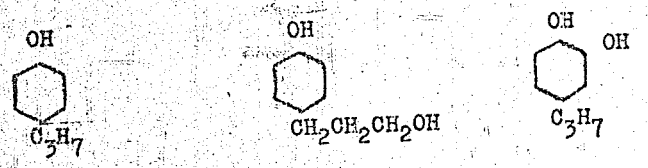
Der Kupferchromitkontakt mit Zusatz von Barium resp. Kalzium oder Magnesium wurde nach Journ.Am.Chem.Soc., 54, 1138, hergestellt. Das Tornesch-Lignin wurde zur Konstanz getrocknet und feinst gemahlen. Der Vermahlungsgrad hat einen großen Einfluß auf [illegible] Prozeß.

Die Ansätze in den Autoklaven wurden anfa[illegible]se folgendermaßen gemacht:

Einpresse[illegible]erstoff
Reaktions[illegible]
Dauer 48-[illegible]

Gleich nach [illegible]hen mußte jedoch die Feststellung gemacht werden, daß di[illegible]ng für die Umsetzung des Lignins im Sinne der amerikanischen [illegible]eit ein peinlich vorbereitetes Lignin sein muß. Die technischen Verzuckerungsprozesse bewirken anscheinend eine gesteigerte Kondensation des Lignin-Molekülz und diese dürfte auch der Grund sein, weshalb das Tornesch-Lignin zum Unterschied vom Lignin, das die Amerikaner verwenden, in Dioxan unlöslich ist. So läßt es sich erklären, daß auch bei Versuchszeiten bis zu 60 Std. oft über die Hälfte des Lignins in Form eines undefinierbaren Rückstandes im Autoklaven vorgefunden wurde. Der Produktgehalt des [illegible] Produktes

Harris, D'Janni und Adkins veröffentlichten im Journ.Am.Chem.Soc., 60, 1467-70 (1938) eine Arbeit, betitelt "Reaktion von Hartholzlignin mit Wasserstoff". Darin teilen sie mit, daß Lignin mit Wasserstoff über Kupferchromitkontakt reagiert, wenn man es in Dioxanlösung bei 250-260° unter 200-350 at Wasserstoff während 18 Std. behandelt. Es entstehen dabei Methanol, 3 hydroaromatische Alkohole



und ein Produkt mit höherem Siedepunkt bei 1 mm. Dieser Prozeß ist auch der Inhalt des U.S.A.-Patentes 2 146 655 vom 7.2.1939.

Da auch in Deutschland sowohl durch das Scholler-Tornesch- wie durch das Bergius-Holzverzuckerungsverfahren die Verwertung des Lignins ein Problem geworden ist, wurde ich von Dr.Jahrstorfer beauftragt, zunächst diese amerikanische Arbeit nachzuprüfen, und zwar mit Tornesch-Lignin.

Der Kupferchromitkontakt mit Zusatz von Barium resp. Kalzium oder Magnesium wurde nach Journ.Am.Chem.Soc., 54, 1138, hergestellt. Das Tornesch-Lignin wurde zur Konstanz getrocknet und feinst gemahlen. Der Vermahlungsgrad hat einen großen Einfluß auf den Prozeß.

Die Ansätze in den Autoklaven wurden anfangs beispielsweise folgendermaßen gemacht:

240 g Lignin
60 g Kontakt
2400 ccm Dioxan
} Einpressen von 230 at Wasserstoff, Reaktionstemperatur 270°, Dauer 48-78 Std.

Gleich nach den ersten Versuchen mußte jedoch die Feststellung gemacht werden, daß die Voraussetzung für die Umsetzung des Lignins im Sinne der amerikanischen Arbeit ein peinlich vorbereitetes Lignin sein muß. Die technischen Verzuckerungsprozesse bewirken anscheinend eine gesteigerte Kondensation des Lignin-Moleküls und dies dürfte auch der Grund sein, weshalb das Tornesch-Lignin zum Unterschied vom Lignin, das die Amerikaner verwenden, in Dioxan unlöslich ist. So läßt es sich erklären, daß auch bei Versuchszeiten bis zu 80 Std. oft über die Hälfte des Lignins in Form eines undefinierbaren Rückstandes im Autoklaven vorgefunden wurde. Der Prozentsatz destillierbarer Produkte

war gering. Ferner konnte festgestellt werden, daß Dreh- und Schüttelautoklaven für diesen Prozeß, bei dem das Lignin im Autoklaven im Dioxan suspendiert ist, nicht geeignet sind. Es wurden daher für alle späteren Versuche nur Rührautoklaven benützt.

Da Dioxan für großtechnische Prozesse in Deutschland zu teuer ist, wurde nach einem billigeren Hydriermedium gesucht. Bei der Wahl muß folgendes berücksichtigt werden: 1) das Lösungsmittel muß bei hohen Temperaturen und Drucken gegen Wasserstoff beständig sein, 2) das Lösungsmittel muß sich nach dem Prozeß von den entstandenen Produkten abtrennen lassen. Danach kommen vor allem aliphatische Alkohole und Kohlenwasserstoffe in Frage.

Das Studium der Reaktion wurde mit Methanol begonnen. Anfängliche Versuche wurden folgendermaßen angesetzt:

Versuch R 21	480 g Lignin 45 g Kontakt "37" 2400 ccm Methanol	100 at Wasserstoff Temperatur 300° 68 Std.
Ergebnis:	Fester Rückstand 57 g, Destillierbares 92 g, harzartige Produkte 255 g.	

Es zeigte sich bald, daß sich bei Verwendung von Methanol das Tornesch-Lignin im Laufe des Prozesses weitergehend gelöst hat als mit Dioxan. Nach Abnutschen vom Rückstand und Abdestillieren des Methanols und des entstandenen Wassers hinterbleibt eine zähflüssige Masse, die im Vakuum bei 2 mm destillierbar ist und zwischen 60° und 260° übergeht. Das Nichtdestillierbare ist ein harzartiges Produkt.

Es zeigte sich aber auch bald, daß die Reaktion in Methanol ganz anders verläuft als wie sie von den Amerikanern beschrieben wird. Nur als Nebenreaktion tritt Kernhydrierung auf. Im wesentlichen handelt es sich um eine katalytisch beschleunigte, hydrierende Spaltung der Ätherbindungen im Lignin-Molekül, die zu Phenolen und Phenoläthern führt. Der Prozeß wurde unter Änderung aller Versuchsbedingungen eingehend studiert und zeigte folgendes Bild: Ungefähr 50 % des Tornesch-Lignins sind nach Abdestillieren des Methanols und evtl. entstandenen Wassers wieder faßbar und zwar 25 % als destillierbare Produkte und 25 % als harzartige Körper. Die übrigen 50 % sind als gasförmige Produkte verloren. Der Prozeß wurde bei 300° durchgeführt, da unter dieser Temperatur kaum Reaktion eintritt. Dabei steigt der Druck auf 400 at

Die analytischen Daten für die nach der Destillation erhaltenen Gemische sind ähnlich den reiner Lignin-Präparate. Diese Gemische sieden bei 2 mm im Bereich von 80 - 300° unter Hinterlassen noch höher siedender Anteile, die harzartige Eigenschaften haben. Die phenolischen Anteile betragen bis zu 60 % des destillierbaren Anteils, sind alkalilöslich, lassen sich durch Säuren aus diesen Lösungen wieder in Freiheit setzen; nach dem Destillieren sind sie farblos bis gelb, färben sich beim Stehen an der Luft rot bis rot-violett. Mit Eisenchlorid in alkoholischer Lösung geben sie eine grüne Farbreaktion, was auf Derivate des Brenzkatechins hindeuten könnte.

Dieses Ergebnis war wohl interessant, ausbeutemäßig jedoch sehr unbefriedigend. Es wurde daher nach anderen Lösungsmitteln gesucht, die ein besseres Lösungsvermögen und einen höheren Siedepunkt haben, um zu hohe Drucke zu vermeiden. Leider ist Cyclohexanol unter den geforderten Bedingungen nicht stabil. Wie Blindversuche bestätigten, wird es zu einem großen Prozentsatz aufgespalten. Im Ligroin aber verläuft die Reaktion ganz anders. Vor allem reagiert nur ein kleiner Teil, der Hauptteil bleibt unangegriffen. 10 % sind destillierbar und diese sind Kohlenwasserstoffe: die Hydrierung beseitigt also radikal den Sauerstoff.

Da bei der Reaktion des Tornesch-Lignins in Methanol große Rückstände bleiben, d.h. der fortschreitende Abschluß sehr schwierig ist, wurde versucht, ob nicht das mit Alkali behandelte Tornesch-Lignin besser reagiert. Es wurde dabei ein Lignin verwendet, das in 10 % Natronlauge bei 180° im Autoklaven löslich gemacht und wieder ausgefällt worden war. Die Vermutung lag nahe, daß eine vorausgegangene Absprengung eines Teiles der Ätherbindungen den Prozeß fördern würde. Dem ist aber nicht so. Das alkalilösliche Lignin bringt für diesen Prozeß keinen Vorteil, der nichtangegriffene Rückstand ist hier noch größer.

Auch Versuche mit Methanol, wobei die Temperatur auf 350° und die Zeit auf 60 Std. erhöht wurden, wurden angestellt. In diesem Falle läßt sich beim Destillieren der entstandenen Produkte zu 25 % vom Lignin ein kristallisiertes Produkt isolieren. Analyse: C 79,12 %, H 9,71 %, Molekulargewicht 141. Es muß sich dabei um ein alkylsubstituiertes Phenol handeln. Dieses Produkt wäre wohl aus theoretischen Gründen einer näheren Untersuchung wert, wegen der langen Reaktionsdauer dürfte es jedoch technisch bedeutungslos sein. Die weitere Verfolgung wurde daher eingestellt.

Ferner wurden Versuche gemacht, die beim Prozeß entstandenen harzartigen Anteile nochmals dem gleichen Verfahren zu unterwerfen und dabei festgestellt, daß der Prozeß zur Verwandlung in destillierbare Produkte weitergeht.

Da sich der Methylalkohol bis hierher als das beste Medium erwiesen hatte, wurde versucht, ob nicht höhere Alkohole günstigere Ergebnisse bringen würden; zuerst mit Äthanol und n-Butanol. Die Versuche mit n-Butanol wurden bald eingestellt, da es bei den verlangten Bedingungen teilweise in Butylen übergeht. Die Versuche mit Äthanol, besonders aber dann mit n-Propanol, zeigten eine sprungartige Verbesserung der Reaktion. Vor allem die Rückstände an nichtangegriffenem Lignin verringerten sich ganz auffällig und verschwanden schließlich ganz. Ganz systematisch wurde nun die Reaktion in folgenden Richtungen studiert:

1) Wechsel der Katalysatoren, auch mengenmäßig.
2) Veränderung der Drucke.
3) Veränderung der Temperaturen und Reaktionszeiten.
4) Veränderung der Mengenverhältnisse.
5) Zusätze von Wasser und Säuren.
6) Endgültige Versuchsbedingungen.
7) Alkoholyse ohne Wasserstoff und Katalysatoren.
8) Untersuchung der entstehenden Produkte.
9) Versuchs mit Hansa D, Bergius-Lignin, Holzmehl.

Zu 1):
Es wurde eine Reihe von Katalysatoren geprüft, wobei besonderes Augenmerk auf Verwendung von im Werk hergestellten Katalysatoren gelenkt wurde. Es waren dies die Kontakte BBE und PH 86 (Cu, Ba, Cr, Zn). Im Laboratorium selbst hergestellt wurden die Kontakte 37, 38, 39 (Kupferchromit mit Erdalkalien) nach amerikanischer Vorschrift, sowie ein von uns mit K 41 bezeichneter Kontakt nach einer Ürdinger Vorschrift, welche Cu, Cr und Mn enthält. Am besten erwies sich am Ende der Kontakt PH 86, und zwar in einer Menge von 10 % vom verwendeten Lignin. Eine Steigerung dieser Menge erbrachte keinen Effekt.

Zu 2):
Wegen des enormen Ansteigens des Druckes während der Reaktion bei Verwendung von um 100° siedenden Flüssigkeiten wurde von dem anfänglichen Einpressen von 230 at Wasserstoff abgegangen und mit 100 at Wasserstoff Anfangsdruck gefahren. Ein Unterschreiten dieses Druckes bewirkte eine wesentliche Verschlechterung des Reaktionsverlaufes. Sofort stellte sich dann eine Erhöhung eines nichtangegriffenen ungelösten Rückstandes ein.

Einpressen von 230 at Wasserstoff abgegangen und mit 100 at Wasserstoff Anfangsdruck gefahren. Ein Unterschreiten dieses Druckes bewirkte eine wesentliche Verschlechterung des Reaktionsverlaufes. Sofort stellte sich dann eine Erhöhung eines nichtangegriffenen ungelösten Rückstandes ein.

Zu 3):
Die Temperaturen von 250-270°, welche die Amerikaner verwenden, erwiesen sich als zu niedrig. Vor allem tritt keine Hydrierung ein. Erst Temperaturen von 330, 350, 360° bieten Gewähr, daß die Reaktion im Sinne einer hydrierenden Spaltung der Ätherbindungen des Lignins verläuft. Eine Temperatur von 360° erlaubte auch die Kürzung der Reaktionsdauer von 40 Std. anfänglich auf 7 Std.

Zu 4):
Eine lange Reihe von Serienversuchen sollte dazu dienen, die günstigsten Mengenverhältnisse aufzufinden. Während anfangs verwendet wurden: 500 g Lignin und 2500 ccm Methanol, war beim Abschluß der Versuche das Verhältnis 900 g Lignin : 1500 ccm n-Propylalkohol.

Zu 5):
Es wurde auch der Frage nähergetreten, ob irgendwelche Zusätze zu den Alkoholen die Reaktion günstig beeinflussen könnten. Vor allem wurde festgestellt, daß eine Verdünnung mit Wasser bis zu 10 % ohne Einfluß ist. Was uns weiter interessierte, war die Frage, ob ein Zusatz von Wasserstoffionen die Alkoholyse beschleunigen würde. In Frage kommen dabei wegen des Autoklavenmaterials nur Phosphor- oder Borsäure. Es wurden 10 ccm konz. Phosphorsäure zu 1500 n-Propanol und 500 ccm Wasser zugesetzt. Die Ausbeute an Destillierbarem sank aber sofort erheblich, so daß die Versuche in dieser Richtung vorläufig aufgegeben wurden. Anscheinend greift die Säure den Kontakt an und macht ihn unwirksam.

Zu 6):
Die endgültigen Versuchsbedingungen sind folgende:
900 g feinst gepulvertes Lignin werden mit 90 g Katalysator PH 86 gemischt und mit 1500 ccm n-Propanol in einen 5 Ltr.-Autoklaven mit Rührer gefüllt. Nach Einpressen von 100 at Wasserstoff wird auf 360° erhitzt und nach Erreichen dieser Temperatur die Reaktion unter Rühren 7 Std. in Gang gehalten; dabei steigt der Druck auf ungefähr 400 at. Nach dem Abkühlen wird der Restdruck von ungefähr 45 at entspannt, nach dem Öffnen des Autoklaven wird vom Kontakt und evtl. geringen Rückstand durch Nutschen befreit und der Propylalkohol abdestilliert. Um sich das Umfüllen der zähen Flüssigkeit zu sparen, destilliert man das Propanol gleich aus dem Vakuum-Claisen-Kolben ab, indem man das seitliche Ansatzrohr verstopft und eine Kolonne aufsetzt. Dann wird im Vakuum bei 2 mm destilliert.

Eine Versuchsreihe in einem 5 Ltr.-Autoklaven vom April 1940 zeigt folgendes Bild:

Nr.	Rückstand	Destillierbares bis 100°	bis 200°	darüber	Harz	Gesamtgew.	% Destb.
150	78 g	8 g	295 g	147 g	251 g	701 g	50
151	0	27	265	123	383	798	46
152	0	29	266	117	317	729	46
153	0	25	209	189	300	723	47
154	0	7	267	134	320	728	45
155	0	15	300	141	280	736	50
156	16	8	254	128	316	706	43
157	43	65	234	71	308	678	41
158	18	28	266	129	286	709	48
159	0	9	292	124	314	739	48

Die destillierbaren Anteile werden nun mit gleichen Teilen 10 %iger Natronlauge und Petroläther in Alkalilösliches und Unlösliches getrennt. Ungefähr 60 % Phenole gehen in Lösung und werden mit Salzsäure wieder in Freiheit gesetzt.

Zu 7):
Da es nur die Alkohole sind, die unter Druck mit Wasserstoff und Katalysatoren die Spaltung des Lignins in lösliche, niedermolekulare Stoffe von phenolischem Charakter hervorrufen, war es naheliegend, die Reaktion ohne Wasserstoff und Katalysator zu versuchen. Es zeigt sich, daß die Reaktion prinzipiell auch dann denselben Verlauf nimmt; es besteht nur ein quantitativer Unterschied, insofern als die Reaktion nur bis zu einem gewissen Grad vor sich geht und ein vielfacher Überschuß von Alkohol (5 fache Menge) und längere Zeitdauer benötigt wird. Die Versuche wurden mit Äthanol und n-Propanol gemacht. Auch hier ist das n-Propanol am wirksamsten. Es gelang so, bis zu 80 % Lignin in Lösung zu bringen; bis zu 37 % sind destillierbare Produkte. Die Ätherspaltung ist weniger vollkommen, was aus dem geringeren Anteil an phenolischen Produkten hervorgeht. Dieser Befund ist also ein Beweis dafür, daß der Alkohol selbst nicht nur als Lösungsmittel eine entscheidende Rolle spielt. Es handelt sich um eine Alkoholyse, die sich durch Wasserstoff katalysieren läßt. Der Patentanspruch (O.Z. 11 845 vom 27.10.39) unserer Anmeldung wurde daher folgendermaßen formuliert: "Herstellung von Umwandlungsstoffen des Lignins, dadurch gekennzeichnet, daß man Lignin mit Alkoholen auf mindestens 250° erhitzt" und in der Zusatzanmeldung O.Z. 11 846 vom 27.10.39 heißt es

"Herstellung von Umwandlungsstoffen des Lignins nach Patent ....., dadurch gekennzeichnet, daß man in Gegenwart von Wasserstoff und Hydrierungskatalysatoren unter Druck arbeitet".

Zu 8):
Die Untersuchung der entstehenden Produkte machte fast unüberwindliche Schwierigkeiten, da es sich um kaum trennbare Gemische handelt, und erst kurz vor Abschluß der Arbeiten und Übergabe an Dr.Libowitzky gelang es, eine kristallisierte Fraktion zu fassen. Die direkte fraktionierte Destillation in Vakuumkolonnen nach Dr.B.Weiß war ohne Effekt. Dann wurde nach Trennung in Alkalilösliches und Alkaliunlösliches fraktioniert und besonders genau und oft das Alkalilösliche destilliert. Es gelang nicht, trotz gradweisen Sammelns der Fraktionen einen Knick in den Kurven festzustellen. Durch starkes Unterkühlen und Stehenlassen im Eisschrank einige Wochen lang begann auf einmal die Fraktion vom $Sp_{2\ mm}$ 121° zu kristallisieren. Die Aufklärung dieses Phenols hat Dr.Libowitzky übernommen.

Die analytischen Daten nach der Hochvakuumdestillation des alkalilöslichen Anteils von 4 Fraktionen zwischen $Sp_{2\ mm}$ 111-123° (Nr.152) sind folgende:

$Sp_{2\ mm}$	n_D	C	H	O	OCH_3	Mol.Gew.
111°	1,5358	73,51	8,48	18,01	1,34	173
115°	1,5372	72,25	8,61	19,14	1,10	175
121°	1,5362	73,52	8,56	17,92	0,61	177
123°	1,5370	73,38	8,53	18,09	1,04	186

Diese Daten lassen schließen auf $C_{12}H_{16}O_2$ oder $C_{11}H_{16}O_2$.

Analysen von alkaliunlöslichen Fraktionen (Nr.166):

$Sp_{2\ mm}$	C	H	O	OCH_3	Mol.Gew.
60-70°	78,24	11,45	10,41	3,94	170
80-90°	79,68	11,11	9,21	3,84	173
110-120°	80,73	10,33	8,94	2,65	214
140-150°	82.18	10,00	7,82	1,49	237
170-180°	82,67	9,85	7,48	1,90	268
200-210°	83,26	9,82	6,92	2,17	329

6655

Alle Versuche, kristallisierte Derivate herzustellen, scheiterten; weder die Benzoylierung noch Acetylierung, auch nicht die Methylierung geben einheitliche Stoffe; die Endstoffe sind ebensolche Gemische wie die Ausgangsstoffe. Aus allen Versuchen zur Aufklärung der chemischen Konstitution dieser Gemische geht hervor, daß es isomere Alkylphenole und ihre Äther sein müssen. Höchstwahrscheinlich rufen die extrem hohen Bedingungen die Isomerisierung der Alkylsubstituenten hervor.

Zu 9):
Mit Bergiuslignin wurden Vorversuche gemacht. Sie besagen, daß der Aufschluß des Bergiuslignins schwieriger sein dürfte. Die hochkonzentrierte Salzsäure hat das Lignin anscheinend noch weitergehend verändert als der Scholler-Prozeß.

Ferner wurde freie Ligninsulfosäure, wie sie als Präparat Hansa D von Waldhof in den Handel kommt, diesem Alkoholyseprozeß unterworfen. Da sich dabei organische Schwefelverbindungen bilden, die in kleinsten Mengen den penetrantesten Geruch verbreiten und heftige Kopfschmerzen bei den Arbeitern verursachten, mußten die Versuche im Technikum Op.J40 im Winter eingestellt werden. Diese Versuche können nur im Freien wieder aufgenommen werden. Prinzipiell dürfte auch hier der Verlauf des Prozesses gleich sein.

Von großem Interesse war es, wie sich Holzmehl bei diesen Versuchen verhalten würde. Es wurde Buchenholzmehl verwendet, sowie ein Gemisch aus Buchenholz und Fichtenholz, sogenanntes Mischmehl. Der beste Aufschluß wurde erzielt bei einem Ansatz von 500 g Holzmehl, 1000 ccm n-Propanol, 50 g Kontakt PH 86, 320° und 6 Std. Dabei erfolgt restlose Lösung. Nach Abdestillieren des Propanols hinterbleiben 302 g destillierbare Produkte = 60,5 % und 100 g harzartiges Gemisch. Wenn man den bei 160-200° bei 2 mm übergehenden Anteil mit gleichen Teilen Petroläther und 10 %iger Natronlauge ausschüttelt und 24 Std. stehen läßt, läßt sich daraus ein kristallisiertes Natriumphenolat isolieren, das wohl einer weiteren Aufklärung wert wäre. Die weitere Aufarbeitung und Untersuchung konnte nicht mehr durchgeführt werden.

Interessant an der Durchführung des Alkoholyseprozesses beim Holzmehl ist, daß schon nach 1 Std. (statt 7 Std. beim Tornesch-Lignin) und schon bei 320° (statt 350°) vollkommene Lösung ohne Rückstand eingetreten ist. Allerdings ist nach nur 1 Std. der Anteil der harzartigen Körper sehr groß, Destillierbares nur 25 %, bei längerer Dauer schreitet dann der Prozeß im Sinne der Bildung niedermolekularer Anteile

weiter fort. Die phenolischen Anteile betragen ungefähr 10 % vom Holzmehl gerechnet. Daß sich das Lignin, wie es im Holz vorliegt, so rasch löst, ist ein Beweis dafür, daß bei den Verzuckerungsprozessen das Lignin weitgehend verändert wird.

Zusammenfassung.

Es wurde gefunden, daß Lignin eine Alkoholyse erleidet, wenn es mit aliphatischen Alkoholen, insbesondere n-Propylalkohol, bei 330-360° unter Druck behandelt wird. Dieser Prozeß, der auf einer Aufspaltung der Ätherbindungen des Ligninmoleküls beruht, kann durch Wasserstoff und Katalysatoren beschleunigt und vervollständigt werden. Es entstehen Gemische nieder- und hochmolekularer Phenole und Phenoläther.

Diese Arbeit wurde in der Gruppe Dr.Jahrstorfer in der Zeit vom November 1938 bis Mai 1940 durchgeführt.

Ja K.Freudenberg

AMMONIAKLABORATORIUM OPPAU

Labor-Bericht Nr. 1609
2.8.1940

6657

Dr. Leithe.

Die Bestimmung des Gehaltes an Normalparaffinen in Benzinen, Mittelölen und Paraffinen.

Zurück an Stickstoff-Werke AG.

1540
E4-1173

Stolze/1231

6658

AMMONIAKLABORATORIUM OPPAU

2. August 1940. Dr.Lei/Fe.

AMMONIAKLABORATORIUM OPPAU 2. August 1940. Dr.Lei/Fe.

gez. G. Wietzel

Übersicht

Die Bestimmung des Gehaltes an Normalparaffinen in Benzinen, Mittelölen und Paraffinen.

Das im Labor.-Bericht Nr.1615 (vom 13. Mai 1939, Dr. Leithe) beschriebene Verfahren zur Bestimmung der n-Paraffine in höhermolekularen Kohlenwasserstoffgemischen (> C_{15}) wurde durch geeignete Abänderungen auch der Analyse von Benzinen und Mittelölen angepasst.

Hierzu wurden die Reaktionsbedingungen ermittelt, bei denen Antimonpentachlorid in CCl_4-Lösung mit n-Paraffinen etwa von Hexan an noch nicht, mit Isoparaffinen und Naphthenen aber vollständig reagiert. Zur Bestimmung des Gehaltes an den nicht in Reaktion getretenen n-Paraffinen wird mit einem gemessenen Volumen Tetra gearbeitet und aus der Dichte der Tetralösung der n-Paraffingehalt auf rasche und einfache Weise ermittelt.

Auf diese Weise gelingt es, den Gehalt von Kohlenwasserstoffgemischen (von C_6- etwa C_{30}) an n-Paraffinen in etwa 4 Stunden auch von ungeschulten Kräften mit einer Genauigkeit von etwa 4-7 % bei Benzinen und etwa 2-4% bei Mittelölen und Gatschen zu bestimmen.

Auch in Olefinen, Alkoholen, Aldehyden, Ketonen, Fettsäuren u.dgl. kann nach dem neuen Verfahren der Gehalt an verzweigten Kohlenstoffketten festgestellt werden, indem diese Verbindungen durch geeignete Reaktionen (Hydrierung, Raney-Nickel, Clemmensenreduktion usw.) zunächst in die ihnen zugrundeliegenden gesättigten Kohlenwasserstoffe verwandelt werden.

Das Verfahren findet hier vielseitige Verwendung zur Untersuchung von Erdölfraktionen, Produkten der Kohlehydrierung, Reaktionsprodukten von Kohlenwasserstoffen, insbesondere aber für Produkte der Synthese aus Kohlenoxyd und Wasserstoff, für Derivate wie Olefine, Alkohole, Aldehyde und Fettsäuren.

./.

Die Bestimmung des Gehaltes an Normalparaffinen in Benzinen, Mittelölen und Paraffinen.

Während zur Bestimmung des Gehaltes zu Aromaten, Olefinen und Naphthenen in Kohlenwasserstoffgemischen eine große Anzahl analytischer Verfahren bekannt ist, von denen mehrere einigermaßen befriedigende Ergebnisse liefern, bot die Bestimmung der n-Paraffine neben Isoparaffinen bisher große Schwierigkeiten.

Ein in Oppau von Herrn Dr.v.Reibnitz (s.dessen Labor.-Ber.Nr. 1151 vom 21.2. 1931, sowie Nr.1304 vom 15.3.33) entwickeltes Verfahren gestattet die genaue und zuverlässige Durchführung dieser Bestimmung in niedrigsiedenden Kohlenwasserstoffgemischen etwa bis zum Nonan mit Hilfe von P_2O_5-H_2SO_4 Gemischen, ist aber ziemlich langwierig. Mit anderen Verfahren, z.B. mit verdünnter HNO_3 im Rohr nach Konowalow u.A. konnten befriedigende Ergebnisse nicht erzielt werden. Dagegen ließ die von Schaarschmidt[1] in die Kohlenwasserstoffanalyse eingeführte Reaktion mit Antimonpentachlorid nach geeigneten Abänderungen die Möglichkeit einer raschen quantitativen Trennung erwarten, wenn auch die von Schaarschmidt selbst angegebene Ausführungsweise noch keine zuverlässigen und allgemein brauchbaren Resultate ergeben hatte.

Fußend auf der genannten Reaktion der Isoparaffine mit $SbCl_5$ wurde vor etwa einem Jahr ein Verfahren zur n-Paraffinbestimmung in hochsiedenden Produkten (Paraffingatschen, Ozokeriten usw.) angegeben[2], bei welchem durch geeignete Wahl der Reaktionsbedingungen (CCl_4 als Lösungsmittel, Temperatur, Konzentration) die Einwirkung des $SbCl_5$ auf Isoparaffine und Naphthene erstmalig einigermaßen quantitativ geleitet werden konnte, ohne daß hierbei die n-Paraffine merklich angegriffen wurden. Es konnten demnach Bestimmungen des n-Paraffingehaltes in synthetischen Paraffinen, in Erdöl- und Braunkohlenparaffinen durchgeführt werden, die brauchbare und interessante Ergebnisse insbesondere hinsichtlich der Eignung der Paraffine für die Paraffinoxydation lieferten[3].

./.

1) Schaarschmidt und Marder Angew.Chemie 1933, 151
2) Labor.-Bericht Nr.1615 vom 13. Mai 1939, Dr.Leithe
3) " " " 1614 " 30. Januar 1939 "

Gegenstand der vorliegenden Arbeit ist der weitere Ausbau des Verfahrens mit dem Ziele, auch in Benzin und Mittelöl die Bestimmung der n-Paraffine durchzuführen. Dieses Ziel konnte mit Hilfe einer Reihe von zusätzlichen Maßnahmen erreicht werden, sodaß nunmehr eine allgemein brauchbare, rasch und auch von ungeschulten Kräften durchführbare Analysenmethode mit befriedigender Genauigkeit vorliegt.

Die Verdünnung des $SbCl_5$ mit Tetra hatte sich als notwendige Voraussetzung für eine vollständige Entfernung der Isoparaffine und Naphthene erwiesen, ohne hierbei die n-Paraffine an der Reaktion teilnehmen zu lassen. Da die Trennung der mit $SbCl_5$ nicht in Reaktion getretenen n-Paraffine vom Tetrachlorkohlenstoff bei Benzinen und den niedriger siedenden Gliedern des Mittelöles durch Destillation nicht möglich ist, wurde die indirekte Analyse auf Grund der Dichtebestimmung herangezogen, wobei Erfahrungen bei der Ausarbeitung der pyknometrischen Fettbestimmung[1] verwertet werden konnten.

Im einzelnen hat sich auf Grund zahlreicher variierender Versuchsreihen zur Feststellung der günstigsten Bedingungen folgende Ausführungsform der Bestimmung ergeben: In ein 50 cm^3-Rundkölbchen mit angeschliffenem Liebigkühler wird so viel Kohlenwasserstoff eingewogen, daß der erwartete Isoparaffin- und Naphthengehalt etwa 0,7 g (bei Benzin)-1 g beträgt[x]. Man pipettiert 5 cm^3 Tetrachlorkohlenstoff hinzu, löst vollständig und setzt 5 cm^3 Antimonpentachlorid aus einem kleinen Meßzylinder in einem Guß zu. Hierauf wird sofort mit dem Schliffkühler verbunden, dessen anderes Ende mit einem Chlorcalciumrohr versehen ist. Im Falle des Eintretens einer heftigeren Reaktion wird kurze Zeit mit Eiswasser gekühlt. Sodann wird 3 Stunden in ein auf 40° temperiertes Wasserbad gestellt. Hierauf wird das Kölbchen wieder vom Kühler genommen, genau 25cm^3 Tetra hinzupipettiert, einige Zeit umgeschwenkt und die Tetraschicht in einen Scheidetrichter möglichst vollständig abgegossen, ohne daß Teer mitgerissen wird. Man schüttelt die Tetra-Lösung zur Entfernung des unverbrauchten $SbCl_5$ mit 100 cm^3 einer Salzsäure bestehend aus 2 Vol. kons. HCl und 1 Vol. Wasser 1-2 Minuten sehr kräftig durch und läßt die untere Schicht, die jetzt nur mehr Tetra und unveränderten Kohlenwasserstoff[xx] enthält, in ein 25 cm^3 - Stöpselpyknometer [xxx] ab, wobei man zwecks Zurückhaltung von Feuchtigkeit in das vorher sorgfältig getrocknete

1) W. Leithe, Zeitschrift für Untersuchung der Lebensmittel 67, S.441 (1934).

o/o

enthält, in ein 25 cm³ - Stöpselpyknometer xxx) ab, wobei man zwecks Zurückhaltung von Feuchtigkeit in das vorher sorgfältig getrocknete

1) W. Leithe, Zeitschrift für Untersuchung der Lebensmittel 67, S.441 (1934).

o/o

Ablaßrohr des Scheidetrichters einen etwa 1 cm langen Wattebausch eingeschiebt.

Das mit der Tetralösung gefüllte Pyknometer wird in einem Thermostaten-Wasserbad eine halbe Stunde auf genau 20° (± 0,2°) temperiert, auf die Marke eingestellt und gewogen.

Erläuterungen:

x) Da manche Isoparaffine zur Reaktion einen bestimmten Überschuß $SbCl_5$ benötigen, die niedrigeren Glieder der n-Paraffine in Gesellschaft mit i-Paraffinen sich bei großem Überschuß an $SbCl_5$ aber an der Reaktion beteiligen, ist es insbesondere bei der Benzinanalyse wichtig, die angegebenen erprobten Konzentrations- und sonstigen Reaktionsbedingungen genau einzuhalten. Bei Proben gänzlich unbekannten n-Paraffingehaltes wägt man als Vorbestimmung etwa 1,5-2 g ein und führt auf Grund des erhaltenen Befundes eine genauere Bestimmung mit der richtigen Einwaage aus.

xx) Mit $SbCl_5$ reagieren unter Bildung von in CCl_4 unlöslichen Reaktionsprodukten: alle Kohlenwasserstoffe mit tertiärem C-Atom sowie die Olefine. Aromaten und Sauerstoffverbindungen bilden z.T. in Tetra lösliche Reaktionsprodukte (Halogenderivate), welche Fehler verursachen. Zweckmässig werden daher vor der Bestimmung die Aromaten und Sauerstoffverbindungen mit 98 %iger H_2SO_4 entfernt. Bei stark olefinhaltigen Benzinen ist wegen der hierbei auftretenden Olefin-Polymerisationsprodukte nach der H_2SO_4-Behandlung auf die ursprünglichen Siedegrenzen nachzufraktionieren. Mit $SbCl_5$ reagieren nichts alle gesättigten Kohlenwasserstoffe, die nur CH_3-CH_2- und - $\overset{|}{C}$ - Gruppen, d.h. keine tertiären Kohlenstoffe tragen. Außer den n-Paraffinen reagieren demnach nicht mit $SbCl_5$: Cyclohexan und z.B. 2,2-Dimethylbutan, wohl aber reagieren Methylcyclohexan und Isooktan, welche beide auch tertiäre Kohlenstoffe tragen.

xxx) Hinreichend genau und sehr bequem zu handhaben sind Stöpselpyknometer in der Form der üblichen Meßkölbchen mit ca. 4 mm lichter Weite in der Kapillare. Das Einfüllen und Ausgießen auch wässeriger Flüssigkeiten bereitet keine Schwierigkeit, wenn man eine Glaskapillare zum Ein- und Ausströmen der Luft einführt.

o/.

Die Berechnung des Gehaltes an n-Paraffinen aus dem Gewicht des Pyknometers erfolgt folgendermaßen:

Aus der Mischungsregel $d\ \text{Gemisch} = \frac{g\ \text{Tetra} + g\ \text{Paraff.}}{V\ \text{Tetra} + V\ \text{Paraff.}}$

folgt: $\%\ \text{n-Paraff.} = \frac{30\ (d\ \text{Tetra} - d\ \text{Lösung})}{\frac{d\ \text{Lösung}}{d\ \text{Paraff.}} - 1} \cdot \frac{100}{g\ \text{Einwaage}}$

Als d Paraffin wird die Dichte des dem mittleren Siedebereich der Probe entsprechenden n-Paraffins eingesetzt. Hierbei sind die Abweichungen von der Mischungsregel zu beachten, da n-Paraffine und Tetrachlorkohlenstoff beim Mischen eine merkliche Dilatation ergeben. Es wurden daher die Dichten einiger reiner n-Paraffine (n-Hexan, n-Heptan, n-Hexadekan, n-Eikosan) in Substanz und in Tetralösung bestimmt und hierbei festgestellt, daß die Dichten der n-Paraffine in Tetralösung um 0,009 - 0,01 Einheiten niedriger sind wie in Substanz. Tabelle I enthält auf Grund dieser Messungen die Dichten der n-Paraffine in Substanz und in Tetralösung. Letzterer Wert des Kohlenwasserstoffs vom mittleren Siedepunkt der Probe ist als d Paraffin in obige Formel einzusetzen.

Als das Volumen des zugesetzten Tetrachlorkohlenstoffes wurden oben 30 cm^3 eingesetzt. Tatsächlich fließt aber aus den auf Wasserausfluß geeichten Pipetten nicht genau dieses Volumen aus. Es ist daher zweckmäßig, entweder die Pipetten umzueichen oder mit dem tatsächlich ausfließenden Volumen zu rechnen. Der Fehler, der durch Verdampfen von Tetra entsteht, braucht bei sorgfältigem Arbeiten nicht berücksichtigt zu werden.

Geltungsbereich und Genauigkeit des Verfahrens.

Das Verfahren ist anwendbar für Benzine von etwa C_6 [x] an, für Mittelöle sowie für feste Paraffine, soweit letztere in Tetra von 20° löslich sind. Ist ein höhermolekulares Paraffin nur mehr in warmem Tetra löslich, so empfiehlt sich die frühere, im Lab.Ber. Nr.1615 beschriebene Arbeitsweise.

Wie erwähnt stören in größerer Menge (> 10%) vorhandene Aromaten sowie

o/o

x) Versuche zur Analyse von Butanen und Pentanen sind in Vorbereitung.

Sauerstoffverbindungen, welche daher vor der Bestimmung zu entfernen sind.

Da in die Berechnung des n-Paraffingehaltes die Dichte der vorhandenen n-Paraffine eingeht, muß aus dem Siedeintervall der Probe ein Schluß auf die durchschnittliche Kettenlänge der n-Paraffine gezogen werden. Dieser erfolgt aber nur dann mit hinlänglicher Genauigkeit, wenn die Siedegrenzen nicht mehr als etwa 50° betragen. Es wird daher häufig zweckmäßig sein, die Probe vor der Analyse in mehrere Fraktionen von 50° Siedeintervall zu trennen und in jeder der erhaltenen Fraktionen den n-Paraffingehalt gesondert zu bestimmen. Diese Vorkehrung ist übrigens bei den meisten Analysenverfahren in der Benzinanalyse üblich.

Die erzielbare Genauigkeit der n-Paraffinbestimmung ist je nach dem Molekulargewicht des Kohlenwasserstoffgemisches verschieden. Während bei Mittelölen und Gasölen mit einem Fehler von etwa 1-4 % zu rechnen ist, beträgt, wie aus den angeführten Testbestimmungen ersichtlich ist, bei niedrigsiedenden Benzinen im Heptanbereich der Fehler etwa 4-6 %, da es nicht ganz zu vermeiden ist, daß sich eine kleine Menge n-Paraffine bei Anwesenheit größerer Mengen Isoparaffine an der Reaktion mit $SbCl_5$ beteiligt. Immerhin dürfte die erreichte Genauigkeit für die meisten Zwecke ausreichend sein.

Das Verfahren beschränkt sich naturgemäß nicht nur auf die Bestimmung des Gehaltes an verzweigten Ketten in gesättigten Paraffinen, sondern kann auch auf Olefine, Alkohole, Ketone, Aldehyde, Fettsäuren u.dgl. angewendet werden, indem man zunächst diese Verbindungen durch geeignete Reaktionen in die entsprechenden gesättigten Kohlenwasserstoffe verwandelt.

Das Analysenergebnis des Verfahrens ist zunächst nur die Menge der mit $SbCl_5$ nicht in Reaktion getretenen Kohlenwasserstoffe, d.s. die n-Paraffine, wofern die Abwesenheit von größeren Mengen cyklischer u. quartärer Kohlenwasserstoffe ohne tertiären C-Atom aus sonstigen Erfahrungen feststeht. Ob die in Reaktion getretenen Kohlenwasserstoffe Isoparaffine oder Naphthene sind, kann durch die Bestimmung nicht entschieden werden, sondern muß weiteren Bestimmungsverfahren (Anilinpunkt, optische Ringanalyse usw.) zur Entscheidung überlassen werden. Es ist durch die $SbCl_5$-Reaktion auch darüber keine Entscheidung möglich, ob in den vorliegenden i-Paraffinen eine oder mehrere Verzweigungsstellen im Molekül vorhanden sind. Aus diesem Grunde ist auch ein unmittelbarer Zusammenhang zwischen Isoparaffingehalt und Oktanzahl nicht zu erwarten. Dagegen ist das Verfahren besonders wertvoll, um die Eignung von Kohlenwasserstoffen für chemische Umwandlungen z.B. zur Herstellung von Waschmitteln

./.

(Paraffinoxydation, Sulfochlorierung, Sulfierung und Oxoreaktion mit Olefinen) sowie von Olefinen zur Schmierölkondensation festzustellen, d.h. überall dort, wo möglichst unverzweigte Kohlenstoffketten erwünscht sind.

Zusammenfassung

In Weiterentwicklung des im Labor.-Bericht Nr.1615 (vom 15. Mai 1939, Dr.Leithe) beschriebenen Verfahrens wird die Bestimmung der n-Paraffine auch in Benzinen und Mittelölen beschrieben.

Das neue Verfahren liefert in kurzer Zeit recht genaue und zuverlässige Werte (Fehler bei Benzinen etwa 4 - 7 %, bei Mittelölen und Paraffinen 2 - 4 %).

gez. Leithe

Eq1	0.1111	1.0	1111	0.1111
Eq2	0.2222	2.0	2222	0.2222
Eq3	0.3333	3.0	3333	0.3333
Eq4	0.4444	4.0	4444	0.4444
Eq5	0.5555	5.0	5555	0.5555
Eq6	0.6666	6.0	6666	0.6666
Eq7	0.7777	7.0	7777	0.7777
Eq8	0.8888	8.0	8888	0.8888
Eq9	0.9999	9.0	9999	0.9999
Eq10	1.0000	10.0	10000	1.0000
Eq11	1.1111	11.0	11111	1.1111
Eq12	1.2222	12.0	12222	1.2222
Eq13	1.3333	13.0	13333	1.3333
Eq14	1.4444	14.0	14444	1.4444
Eq15	1.5555	15.0	15555	1.5555
Eq16	1.6666	16.0	16666	1.6666
Eq17	1.7777	17.0	17777	1.7777
Eq18	1.8888	18.0	18888	1.8888
Eq19	1.9999	19.0	19999	1.9999
Eq20	2.0000	20.0	20000	2.0000

Table 11

1) Reihe n-Alkane (GLC, 5%

Substanz	Faktor (f)	Peakhöhe (mm)	Peakfläche (qmm)	RSD (%)
n-Hexan	1	100	100	0
n	2,5	100	100	0
n	4	100	99	1
n-Nonan	2	100	100	0
n-Hexadekan	7	100	102	0,2
n	8	100	100	0
n-Eikosan	8	100	100	0
Cyclohexan	3	100	100	0

2) Reihe Isomere von Alkanen und Alkenen

Hexadecylen	0,7	0	2	0,1
Dikalin	0,8	0	2	0,2
3-Methylheptan	0,9	0	0	0
Vaselinöl	1	100	2	0,1
Dikalin + 3-Methylheptan + Hexadecan	0,8	0	0	0

Sandpaper			71	72	2
Sandpaper			98	99	83
			—	31	

6668

Ammoniaklaboratorium Oppau

Labor-Bericht Nr. 1662.
vom 8.August 1940

Herrn Dr. Lüers z. K. 9.10.40

Dr.Haase

Untersuchung der Seifenfettsäuren aus T.T.H.-Paraffin.

15/40
UR-1273
(2)

145

6669

mmoniaklaboratorium Oppau

deh 8. August 1940
Ge.

ges. 3. Mai

Übersicht

Untersuchung der Seifenfettsäuren aus T.T.H.-Paraffin.

In Fortsetzung der Arbeiten über die Untersuchung der Seifenfettsäuren der Paraffinoxydation wurden in der vorliegenden Arbeit die Seifenfettsäuren aus dem T.T.H.-Paraffin untersucht. Die Aufarbeitung erfolgte, wie schon im Laborbericht Nr.1601 angegeben, wie folgt:

1) Überführung der Säuren in die Methylester.
2) Abtrennung der Oxy-, Keto- und Dicarbonsäureester und deren Abkömmlinge durch Adsorption an Kieselgel.
3) Hydrieren der Olefincarbonsäureester zu den entsprechenden gesättigten Estern.
4) Vor- und Feinfraktionierung.
5) Untersuchung der Zwischenfraktionen C_{11}-C_{12} und C_{12}-C_{13} auf Ester verzweigter Säuren.

Bestimmt wurden:

1) Der Gehalt an geradkettigen, verzweigten und ungesättigten Säuren.
2) Die mengenmäßige Zusammensetzung dieser Säuren nach ihrer Kettenlänge.

Ergebnisse:

Die Seifenfettsäuren aus T.T.H.-Paraffin bestehen aus:

Durch Kieselgel adsorbierbare Anteile (Oxy-, Keto- und Dicarbonsäuren)			15,4 %
ungesättigte Fettsäuren	etwa	8,1 %	
verzweigte Fettsäuren	unter	1,0 %	
geradkettige Fettsäuren	etwa	75,5 %	zus. 84,6 %
			100,0 %

Die ungesättigten, verzweigten und geradkettigen Fettsäuren, insgesamt 84,6 %, setzen sich wie folgt zusammen:

0,4 %	Säuren	C_9
2,1 "	"	C_{10}
5,6 "	"	C_{11}
6,7 "	"	C_{12}
7,3 "	"	C_{13}
7,3 "	"	C_{14}
7,7 "	"	C_{15}
7,7 "	"	C_{16}
7,3 "	"	C_{17}
7,2 "	"	C_{18}
6,4 "	"	C_{19}
5,2 "	"	C_{20}
4,0 "	"	C_{21}
2,8 "	"	C_{22}
5,8 "	"	über C_{22}
1,1 "	Verlust, Kondensate.	
zus. 84,6 %		

Untersuchung der Seifenfettsäuren aus T.T.H.-Paraffin.

Nachdem zunächst für die Herstellung von Fettsäuren Riebeck-Paraffin und Fischer-Gatsch verwendet wurden, ist Ende vorigen Jahres im Versuchsbetrieb Op.143 auch T.T.H.-Paraffin oxydiert worden.

Über die Zusammensetzung der Seifenfettsäuren aus Riebeck-Paraffin und Fischer-Gatsch ist bereits berichtet worden.[3] Es war von Interesse, nun auch die Zusammensetzung der Seifenfettsäuren aus T.T.H.-Paraffin kennenzulernen.

In den bereits erschienenen Berichten [1)2)3)] ist die Aufarbeitung und die Untersuchungsmethodik ausführlich mitgeteilt worden, so daß es sich erübrigt, darauf nochmals näher einzugehen.

Die Untersuchung bestand im wesentlichen aus der Fraktionierung der Seifenfettsäuremethylester. Gewisse Bestandteile machten jedoch eine Vorbehandlung notwendig, so daß nach folgendem Schema gearbeitet wurde:

1) Überführung der Säuren in die Methylester,
2) Abtrennung der Oxy-, Keto- und Dicarbonsäureester und deren Abkömmlinge durch Adsorption an Kieselgel,
3) Hydrieren der Olefincarbonsäureester zu den entsprechenden gesättigten Estern,
4) Vor- und Feinfraktionierung,
5) Untersuchung der Zwischenfraktionen C_{11}-C_{12} und C_{12}-C_{13} auf Ester verzweigter Säuren.

Als Ausgangsmaterial diente eine geweckerte Seifenfettsäure Nr.W.1033, die durch Oxydation von T.T.H.-Paraffin im Versuchsbetrieb Op.143 hergestellt war, mit den folgenden Kennzahlen:
S.Z. = 222,6, V.Z. = 232,9, CO.Z. = 9,8, Br.Z. = 5,4, OH.Z. des Methylesters = 0,0.

Veresterung: 1,5 kg Fettsäuren wurden mit 4 Ltr. Methanol und 7,5 g Benzolsulfosäure 4 Stunden unter Rückfluß gekocht und darauf am absteigenden Kühler 2 Ltr. Methanol abdestilliert. Nach dem Erkalten

1) Laborbericht Nr.1586 Dr.Weiß, Dr.Haase, Trennung von Carbonsäuren durch Anwendung der Adsorptionsanalyse.
2) Laborbericht Nr.1587 Dr.Weiß, Dr.Haase, Destillationsapparatur für das Laboratorium.
3) Laborbericht Nr.1601 Dr.Weiß, Dr.Haase, Untersuchung der Seifenfettsäuren aus Riebeck-Paraffin und Fischer-Gatsch.

wurde mit Wasser versetzt und der sich abscheidende Ester von der wäßrigen Schicht getrennt. Diese wurde mit Petroläther ausgeschüttelt und der Petrolätherauszug zu dem Rohester gegeben. Darauf wurde mehrmals mit Wasser gewaschen und anschließend mit Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Petroläthers verblieben die Ester der Weckersäure in fast quantitativer Ausbeute.
Kennzahlen: S.Z. = 7,8, V.Z. = 215,3, CO.Z. = 7,3, OH.Z. = 0,9, Br.Z. = 5,8.

Abtrennung der Oxy-, Keto- und Dicarbonsäureester durch Adsorption an Kieselgel: [1]
Je 400 g Ester wurden in 1200 g Petroläther gelöst und durch eine Säule von 600 g Kieselgel B, 0 - 1 mm filtriert. Dann wurde mit 1 Ltr. Petroläther nachgewaschen und die vereinigten Petrolätherextrakte eingedampft. Es wurden erhalten: 340 g gereinigter Ester mit den Kennzahlen: S.Z. = 0,0, V.Z. = 198,2, CO.Z. = 2, OH.Z. = 0,0, BrZ.=5,0. Die adsorbierten Anteile ließen sich durch Extraktion mit heißem Methanol wieder gewinnen. Sie wurden für eine spätere Untersuchung zurückgestellt.

Hydrierung: Zur Hydrierung wurden je 450 g des durch Adsorption gereinigten Estergemisches mit 4 g Palladiumkontakt und 100 ccm Methanol bei Zimmertemperatur mit Wasserstoff geschüttelt. Innerhalb 12 Std. war die berechnete Menge Wasserstoff aufgenommen und die Hydrierung beendet. Der nach dem Abfiltrieren des Kontaktes und Abdestillieren des Methanols erhaltene Ester hatte eine Br.Z. von 1.

Vorfraktionierung: Dieser so vorbereitete Methylester wurde in der im Bericht Nr.1587 [2] angegebenen Apparatur der Vorfraktionierung unterworfen. Es wurden 1203 g des Estergemisches mit einer Geschwindigkeit von 10-20 Tropfen pro Minute in 6 Hauptfraktionen zerlegt. Dabei wurden erhalten:

---

1) Laborbericht Nr.1586 Dr.Weiß, Dr.Haase, Trennung von Carbonsäuren durch Anwendung der Adsorptionsanalyse.
2) Laborbericht Nr.1587 Dr.Weiß, Dr.Haase, Destillationsapparatur für das Laboratorium.

Tabelle 1.

Fraktion	Siedegrenzen	Druck	Menge
I	67 - 106	1,25	204,52 g
II	106 - 142	1,25	295,49 "
III	142 - 165	1,25	253,98 "
IV	165 - 185	1,25	192,29 "
V	185 - 200	1,25	117,80 "
Rückstand	über 200		128,50 "
Kondensat			9,50 "
Verlust			0,92 "
			zus.1203,00 g

Feinfraktionierung:
Von diesen Fraktionen wurden je 97 % erneut bei 1,2 mm fraktioniert. Die Destillationsgeschwindigkeit wurde auf etwa 10 Tropfen pro Minute gehalten bei einem Rücklaufverhältnis von mindestens 1:5. Die Fraktionen wurden in Abständen von 1 - 2° abgenommen und von jeder Fraktion der Schmelzpunkt bestimmt. Der Destillationsrückstand wurde immer mit der nachfolgenden Fraktion vereint fraktioniert. Die Siedekurven sowie die Schmelzpunkte sind aus den Kurvenblättern 1 - 6 zu ersehen.

Die zur Destillation jeweils verwandte Menge der Vordestillation, deren Siedegrenzen, der Destillationsrest und die Nummer des entsprechenden Kurvenblattes zeigt Tabelle 2.

Tabelle 2.

Fraktion	angewandte Menge	Siedegrenzen	Dest.Rest	Kurvenblatt
Ia	198,5 g	52 - 101°	30,2 g	1
IIa	30,2 " + 286,5 "	101 - 138°	35,76 g	2
IIIa	35,76 g + 246,36 "	138 - 159°	33,01 "	3
IVa	33,01 " + 186,53 "	159 - 179°	36,57 "	4
Va	36,57 " + 113,79 "	179 - 197°	36,28 "	5
VIa	36,28 " + 116,00 "	197 - 223°	27,50 "	5

Der Gesamtverlust bei diesen 6 Destillationen betrug 5,1 g = 0,45 %.

Die Gesamtsiedekurve der T.T.H.-Seifenfettsäuremethylester zeigt Blatt 6, welches durch Kombination der Blätter 1-6 erhalten worden ist. Diese Kurve wurde zur Auswertung der Ergebnisse verwandt. Hierbei war zu berücksichtigen, daß

1) die Methylester und nicht die freien Säuren fraktioniert wurden,
2) nur 97 % der Vorfraktionierung feinfraktioniert wurden.

Nach entsprechender Umrechnung ergibt sich für die Zusammensetzung der Seifenfettsäuren aus T.T.H.-Paraffin folgendes Bild:

100 g Seifenfettsäuren enthalten:

durch Kieselgel adsorbierbare Anteile (Dicarbonsäuren, Oxysäuren, Ketosäuren und deren Abkömmlinge)	15,4 g
Ungesättigte Fettsäuren Verzweigte Fettsäuren Geradkettige Fettsäuren	zus. 84,6 "
	100,0 g

Die ungesättigten, verzweigten und geradkettigen Fettsäuren setzen sich wie folgt zusammen:

Säuren C_9	0,4 g
" C_{10}	2,1 "
" C_{11}	5,6 "
" C_{12}	6,7 "
" C_{13}	7,3 "
" C_{14}	7,3 "
" C_{15}	7,7 "
" C_{16}	7,7 "
" C_{17}	7,3 "
" C_{18}	7,2 "
" C_{19}	6,4 "
" C_{20}	5,2 "
" C_{21}	4,0 "
" C_{22}	2,8 "
Säuren über C_{22}	5,8 "
Verlust, Kondensat	1,1 "
zus.	84,6 g

Zwecks Prüfung auf Ester verzweigter Säuren wurden die Fraktionen, welche zwischen den Hauptfraktionen C_{11}-C_{12} und C_{12}-C_{13} liegen, einer neuen Fraktionierung unterworfen. Hierzu wurden erneut 3 kg Fettsäure wie vorbeschrieben aufgearbeitet und fraktioniert, so daß also insgesamt die Zwischenfraktionen aus 4,5 kg Fettsäure zur Verfügung standen. Die Siede- bzw. Schmelzpunktkurven der Zwischenfraktionen C_{11}-C_{12} sowie C_{12}-C_{13} zeigt Blatt 7. Zum Vergleich zeigt Blatt 8 die Schmelzpunktkurven der Gemische Undecan-Laurinsäuremethylester und Laurin-Tridecansäuremethylester. Die Siede- bzw. Schmelzpunktkurven zeigen, daß als Hauptbestandteile der Zwischenfraktionen die Ester der normalen Säuren vorliegen. Die Schmelzpunkte der neuen Zwischenfraktionen zeigen aber an, daß daneben noch geringe Mengen Ester verzweigter Säuren vorhanden sind. Zur Bestimmung der Mengenverhältnisse wurden die neuen Zwischenfraktionen verseift, die Fettsäuren isoliert und aus Pentan umkristallisiert. Aus 29,3 g Rohsäuren wurden 26 g der normalen Säuren abgeschieden, während 3,3 g an flüssigen Säuren erhalten wurden. Die flüssigen Säuren haben den bekannten unangenehmen Geruch. Die aus den Zwischenfraktionen C_{11}-C_{12} erhaltenen flüssigen Säuren haben die Konstanten: V.Z. = 275,2, F.P. = 8-9°, die Verseifungszahl entspricht einer Dodecansäure.

Die flüssigen Säuren aus den Zwischenfraktionen C_{12}-C_{13} haben die Konstanten: V.Z. = 266,0, F.P. = 7°, die V.S. entspricht einer Tridecansäure. Auf die Gesamtmenge an Dodecan- bzw. Tridecansäuremethylester berechnet beträgt der Gehalt an verzweigten Dodecan- bzw. Tridecansäuremethylester $\frac{1}{2}$ - 1 %.

Es ist nicht anzunehmen, daß bei den niederen bzw. höheren Säuren der Anteil an verzweigten Säuren größer ist. Der Gesamtgehalt an verzweigbaren Säuren aller Kettenlängen in den Seifenfettsäuren aus T.T.H.-Paraffin sollte demnach ebenfalls $\frac{1}{2}$ - 1 % betragen.

Zusammenfassung

1) Die Seifenfettsäuren aus T.T.H.-Paraffin wurden nach Abtrennung der Oxy-, Keto- und Dicarbonsäuren durch fraktionierte Destillation der Methylester in die einzelnen Komponenten zerlegt und diese näher untersucht.

2) Die untersuchten Seifenfettsäuren bestehen zum größten Teil aus geradkettigen Paraffincarbonsäuren mit der Kettenlänge von 9 bis etwa 25 C-Atomen.

3) Die untersuchten Seifenfettsäuren enthalten auch verzweigte Paraffincarbonsäuren und zwar $^1/_2$ bis 1 %.

4) Die untersuchten Seifenfettsäuren enthalten etwa 8 % ungesättigte Säuren.

5) Der an Kieselgel adsorbierbare Anteil, der aus Oxysäuren, Ketosäuren und Dicarbonsäuren und deren Abkömmlingen besteht, beträgt etwa 15 %.

6) 100 g Seifenfettsäuren enthalten:

durch Kieselgel adsorbierbare Anteile		15,4 g
ungesättigte Fettsäuren	8,1 g	
verzweigte Fettsäuren	1,0 "	
geradkettige Fettsäuren	75,5 "	zus. 84,6 "
		100,0 g

Die ungesättigten, verzweigten und geradkettigen Fettsäuren setzen sich wie folgt zusammen:

Säuren	C_9	0,4 g
"	C_{10}	2,1 "
"	C_{11}	5,6 "
"	C_{12}	6,7 "
"	C_{13}	7,3 "
"	C_{14}	7,3 "
"	C_{15}	7,7 "
"	C_{16}	7,7 "
"	C_{17}	7,3 "
"	C_{18}	7,2 "
"	C_{19}	6,4 "
"	C_{20}	5,2 "
"	C_{21}	4,0 "
"	C_{22}	2,8 "
Säuren über	C_{22}	5,8 "
Verlust, Kondensat		1,1 "
		zus. 84,6 g

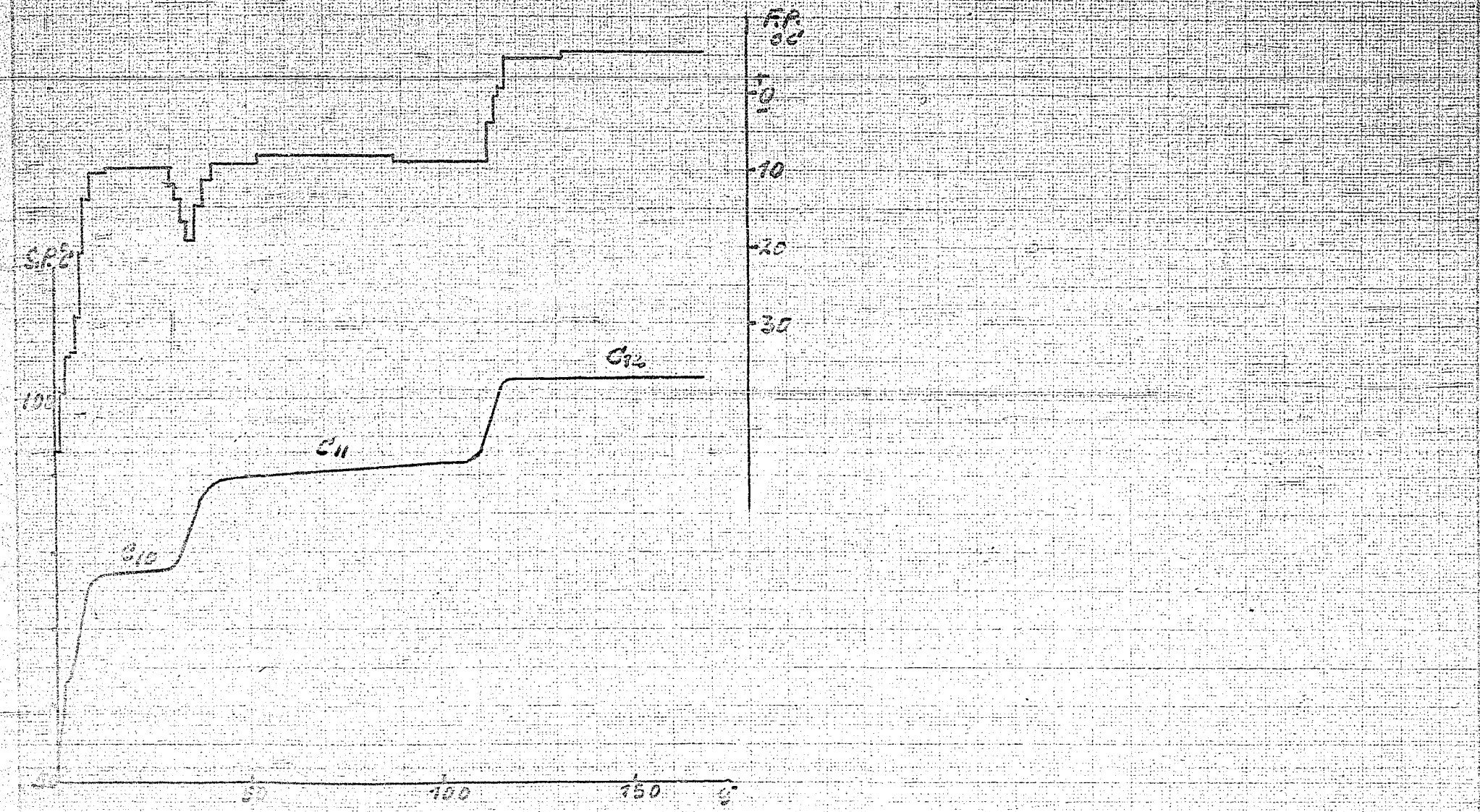
Kraus
i.V. Clemens

EVA 12

6677

Destillationskurve der Fraktion Ia. (52-101°).

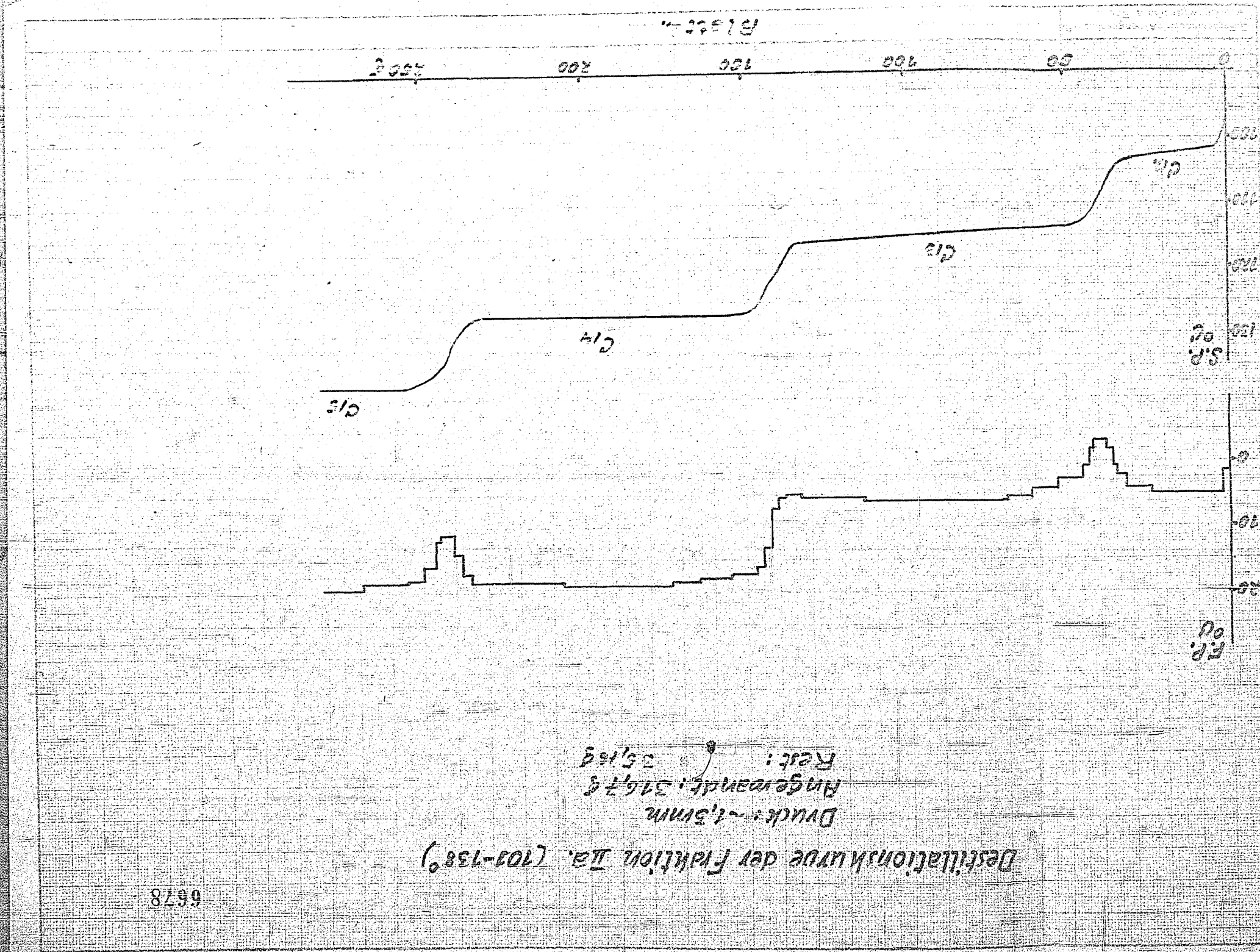
Druck: ~1,3mm.
Angewandt: 198,5g
Rest: 30,2g



Blatt 1.

Destillationskurve der Fraktion Ia. (103-138°)

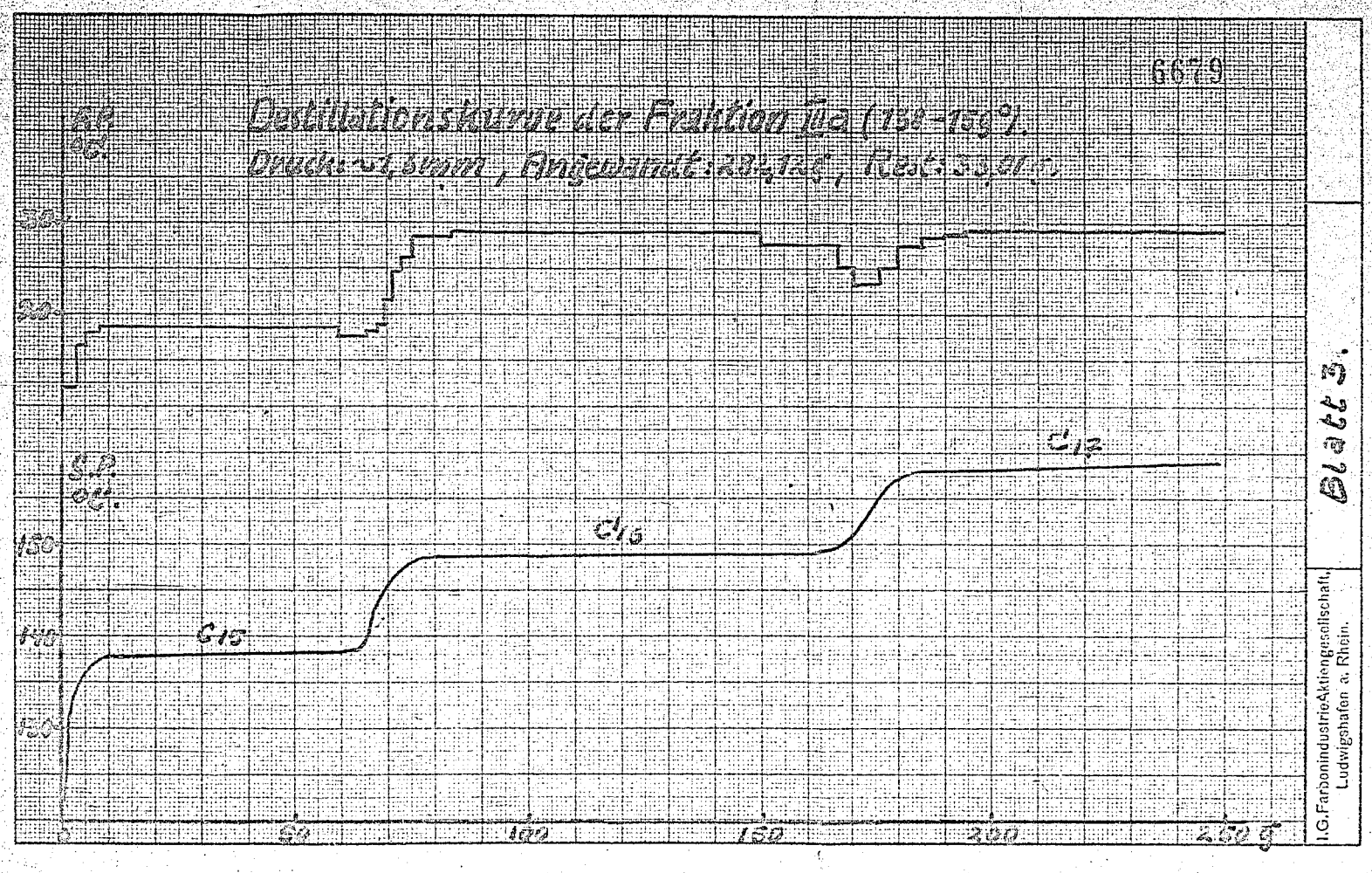
Druck: ~1,5mm
Angewandt: 316,7 g
Rest: 5,1 g



6679

Destillationskurve der Fraktion Ia (150-160°).

Druck: 51 mm, Angewandt: 284,2 g, Rest: 3,2 g.

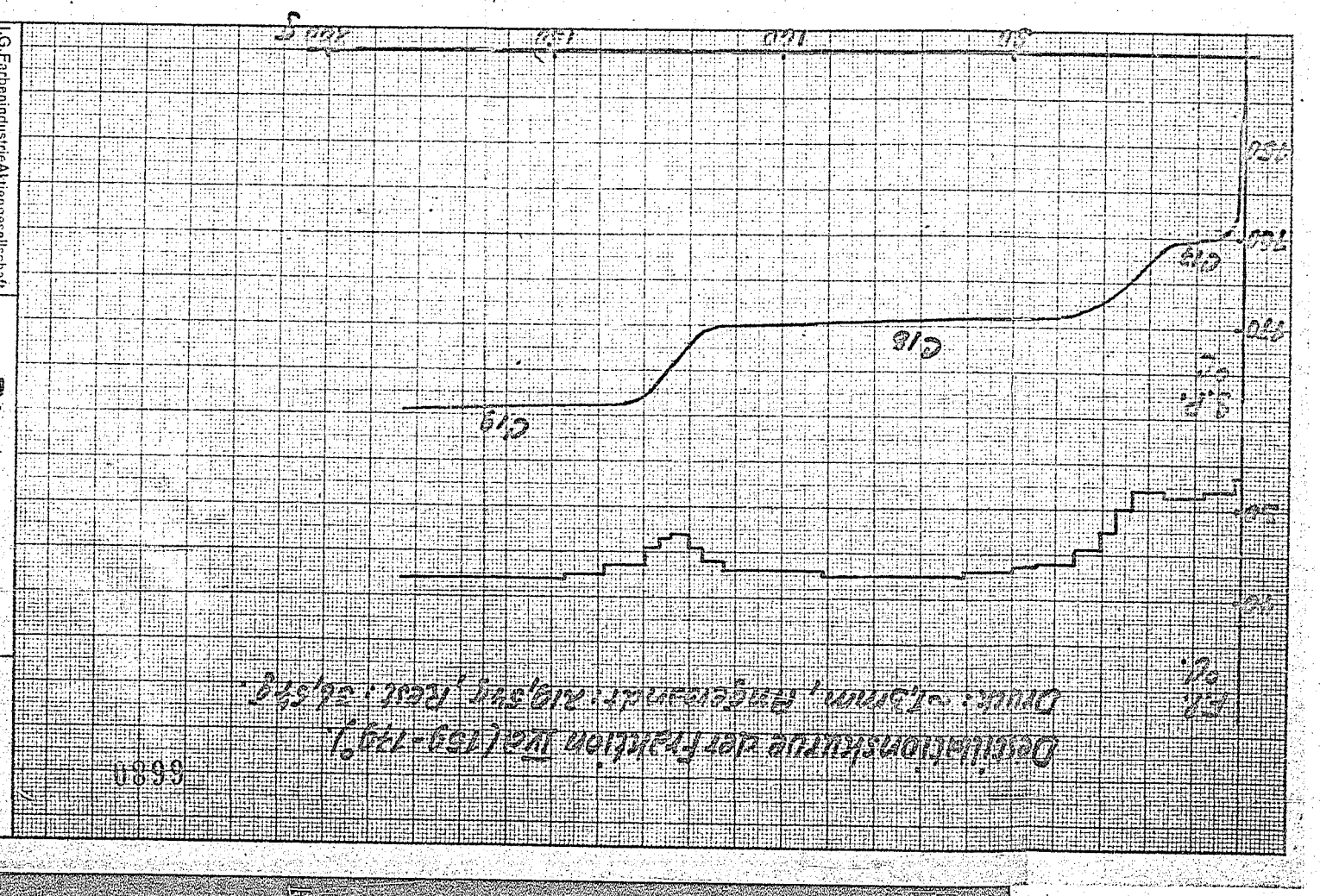


Blatt 3.

I.G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft,
Ludwigshafen a. Rhein.

I.G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft
Ludwigshafen a. Rhein.

Blatt 4.

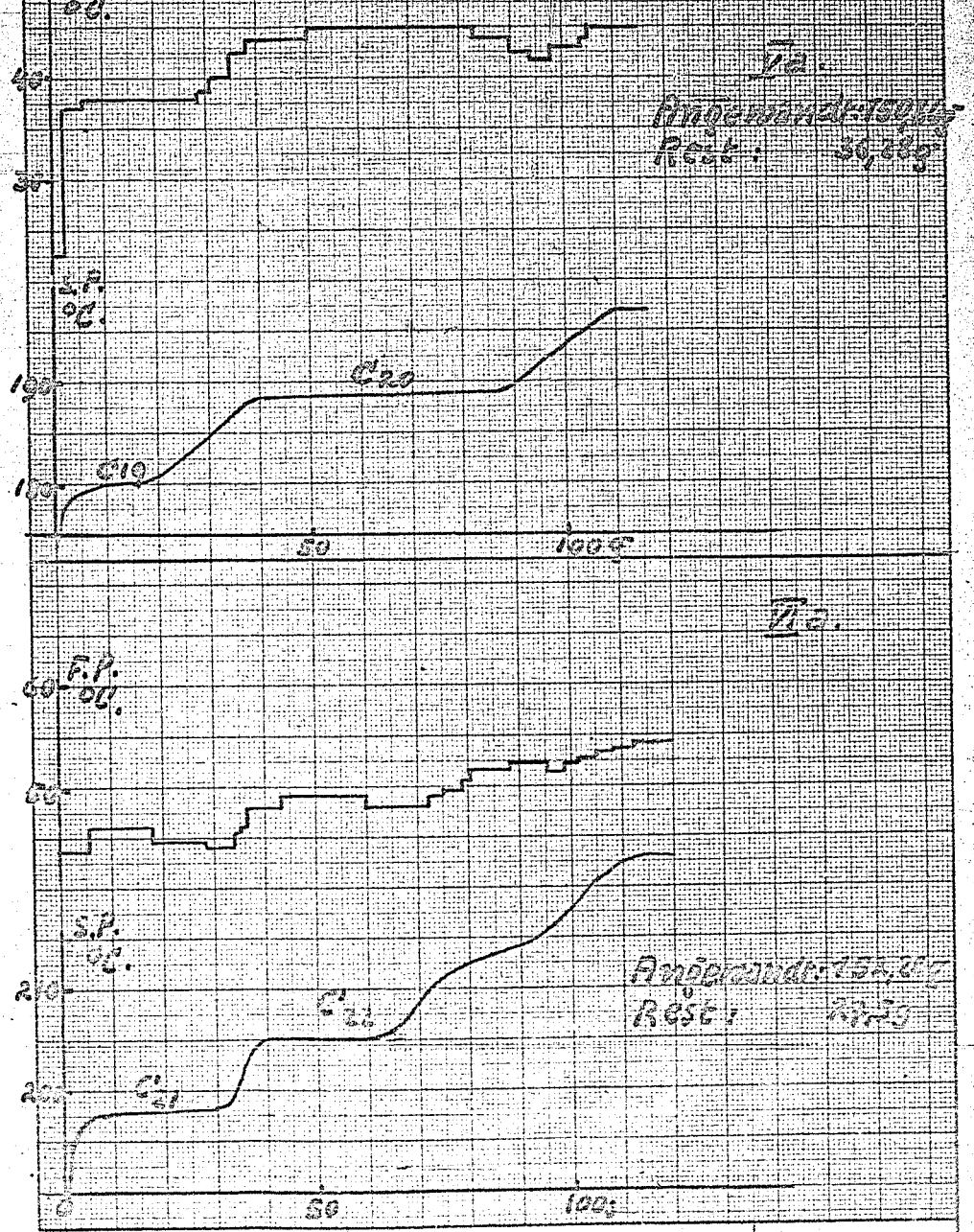


6660

Oscillationskurve der Fraktion Tet(159-179°).
Drucke: 13mm, Entgasungsrohr: 20,5mm, Rest: 26,5%.

Destillationskurve der fraktionierten Destillation.

Druck: ~1,3 mm



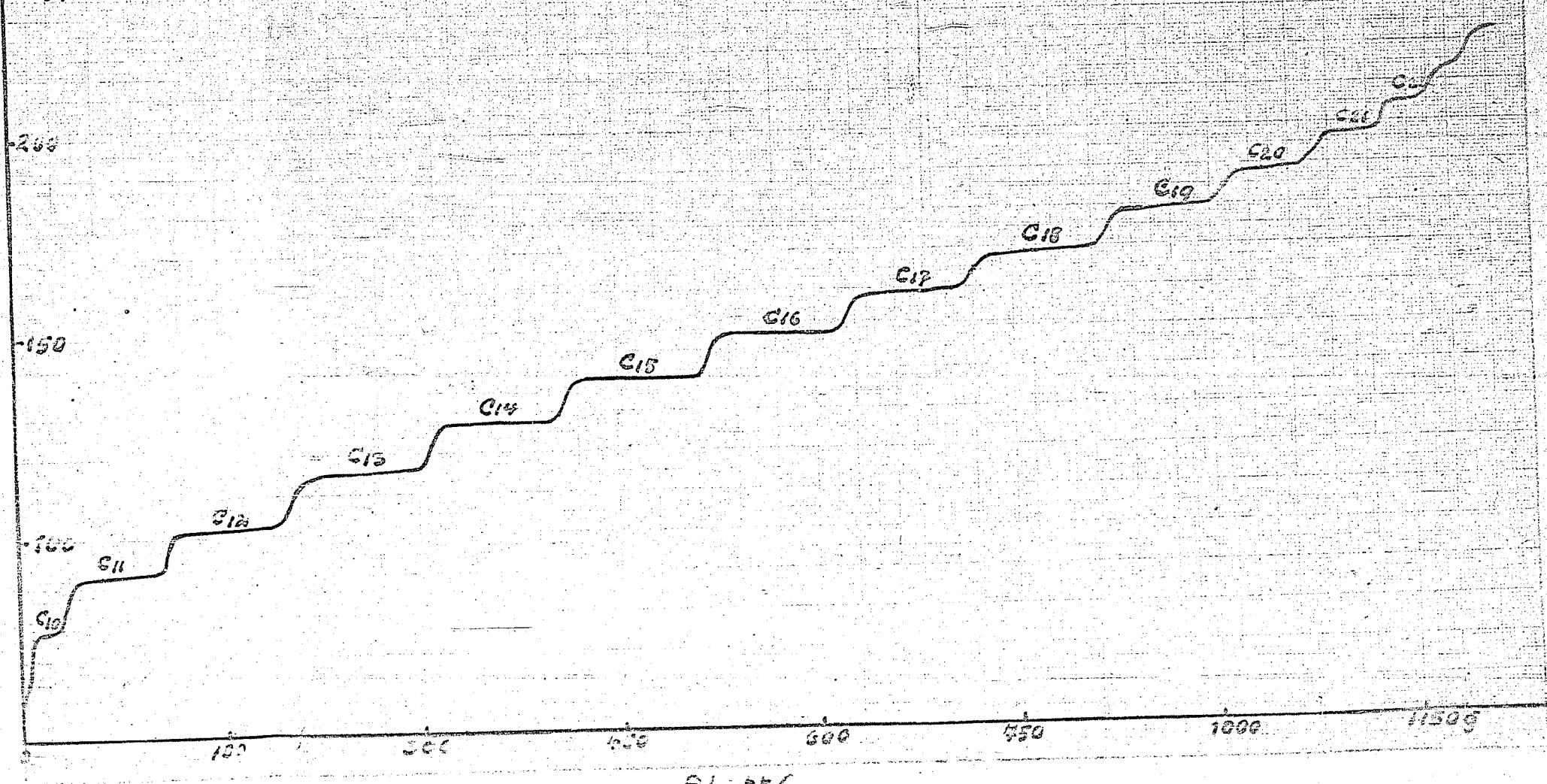
I.G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft, Ludwigshafen a. Rhein.

Blatt 5.

Destillationskurve der T.I.H.-Paraffin-Seifenfettsäure-methylester.

6682

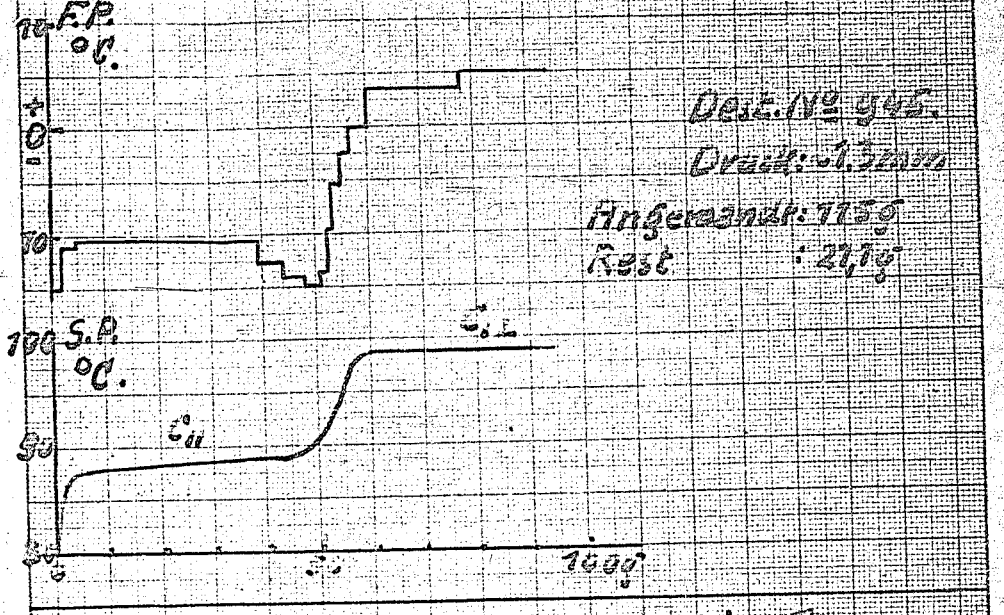
Druck: ~1,3mm
Eingesandt: 12.05.



Blatt 6.

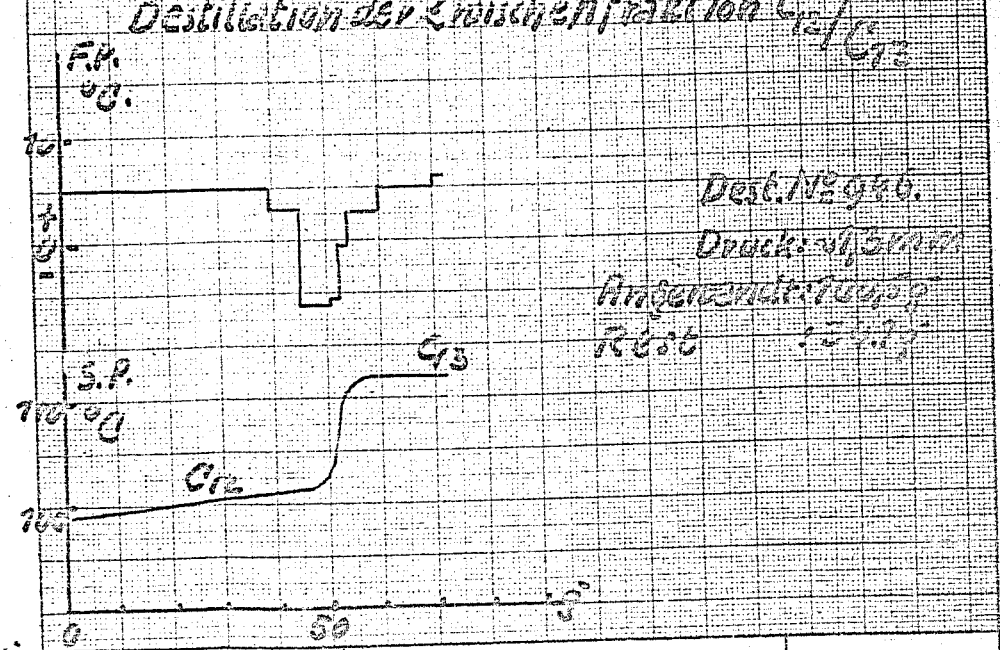
6683

Destillation der Zwischenfraktion C_{10}/C_{11}



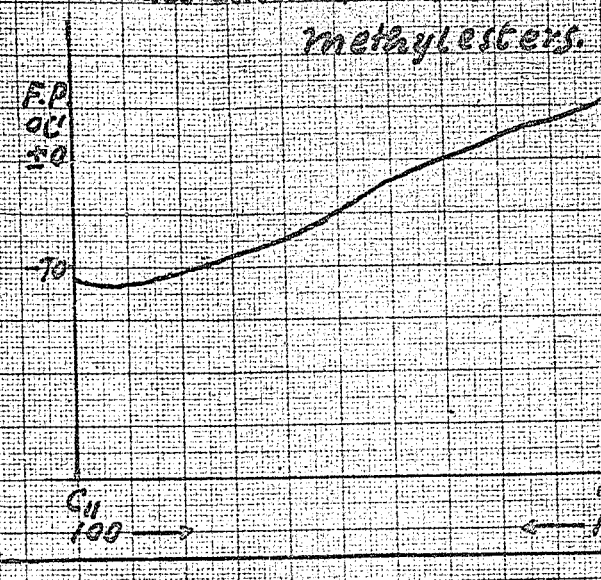
Dest.Nr. 905.
Druck: 1,3 mm
Angewandt: 1155 g
Rest : 27,1 g

Destillation der Zwischenfraktion C_{12}/C_{13}

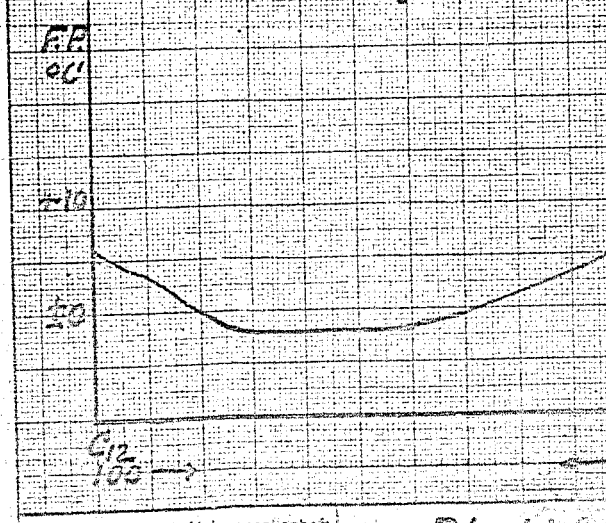


Dest.Nr. 910.
Druck: 1,3 mm
Angewandt: 1000 g
Rest : 17,7 g

Mischschmelzpunktskurve
des Undecan- und Laurinsäure-
methylesters.



Mischschmelzpunktskurve
des Laurin- und Tridecansäure-
methylesters.



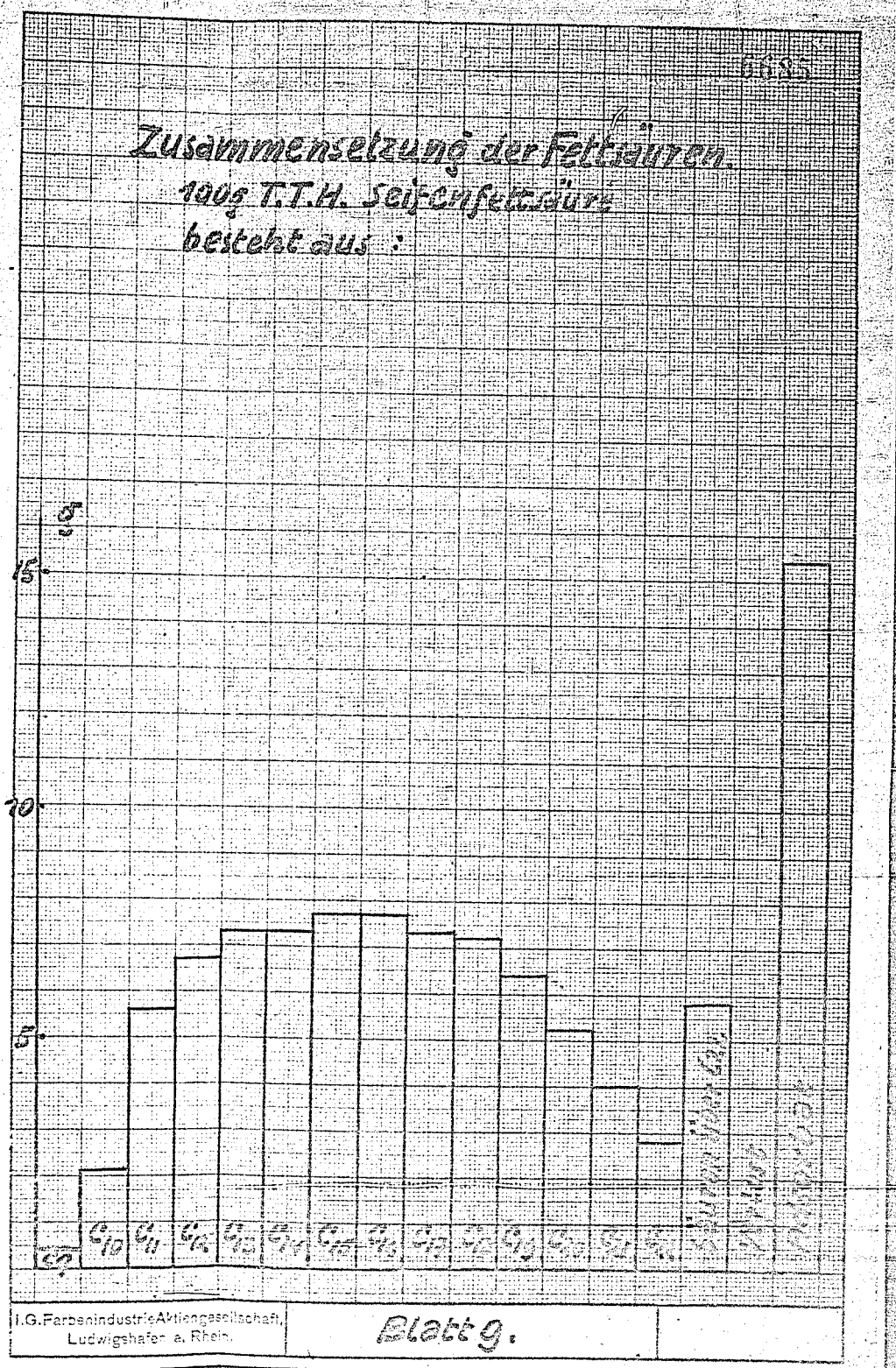
I.G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft
Ludwigshafen a. Rhein.

Blatt 8.

Zusammenselzung der Fettsäuren.

100g T.T.H. Seifenfettsäure

besteht aus :



I.G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft, Ludwigshafen a. Rhein.

Blatt 9.

AMMONIAKLABORATORIUM OPPAU

Laboratoriumsbericht Nr. 1612
vom 24. Juni 1940.

6686

Bonn
Dir. Dr. Müller-Cunradi z. K.

Dr. Rudolf Goldiow:

Herstellung von Butadien aus Acetylen und Äthan.

Dr. Baumann B
Dr. Fischling Mh
Dr. Hähnle
Dr. Hopic

zurück an

Dr. Bütefisch

Ob/B/12/54

den 24. Juli 1940 Mt.

6687

Übersicht.

In Zusammenhang mit den Arbeiten, die Dr. Klein über die Möglichkeit der Äthylenbildung aus Acetylen und Äthan ausführte, wurde untersucht, in welchem Umfange sich diese Reaktion zur Gewinnung von Butadien eignet. Dabei ergab sich, daß Butadien aus den genannten Grundstoffen mindestens in derselben Ausbeute erhalten werden kann, wie bei der bekannten Arbeitsweise mit Acetylen und Äthylen. Man arbeitet zu diesem Zwecke im Kreislauf in Gegenwart einer bestimmten Menge Äthylen, die sich als Zwischenprodukt während der Reaktion von selbst aus dem Äthan nachbildet. Es kann also praktisch an Stelle des Äthylens das billigere Äthan verwendet werden. (o.Q.Z. 10971.)

In einer besonderen Versuchsreihe wird gezeigt, daß die relativ guten Butadienausbeuten aus Acetylen und Äthan wahrscheinlich darauf zurückzuführen sind, daß das unter den Reaktionsbedingungen aus Äthan gebildete Äthylen in statu nascendi bevorzugt mit dem Acetylen reagiert.

Eine merkliche Steigerung der Butadienausbeute wurde nicht erreicht, daher dürfte auch eine technische Durchführung dieser Arbeitsweise wegen der geringen Butadienkonzentration im Endgas (2 - 3 Vol. %) groß möglich sein, wenn eine wirtschaftliche Herausnahme solcher kleinen Butadienmengen aus den Reaktionsgasen gelingt.

Zielsetzung.

Obgleich die Reaktion $C_2H_2 + C_2H_4 \rightarrow C_4H_6$ bei Temperaturen von 700 - 800° thermodynamisch günstig für die Butadienbildung liegt, sind die Ausbeuten, die bei dieser Umsetzung erhalten werden, äußerst gering. Als Grund hierfür kann angesehen werden, daß das eingesetzte Äthylen eine ungenügende Reaktionsfähigkeit besitzt. Es sollte daher untersucht werden, ob einebessere Butadienausbeute erhalten wird, wenn an Stelle von Äthylen Äthan eingesetzt wird, das unter den Reaktionsbedingungen in Äthylen und Wasserstoff aufgespaltet. - Für den Fall, daßes im gewünschten Sinne, d.h. unter Erhöhung der Butadienausbeute reagiert, hat das Äthan gegenüber dem Äthylen außerdem den Vorteil, daß es billiger ist.

Vorversuche.

Äthylen in statu nascendi. Um die Wirkung von Äthylen im Entstehungszustand zu prüfen, wurden die Butadienausbeuten miteinander verglichen, die

1.) aus Acetylen und Äthan entstehen und

2.) aus Acetylen und Äthylenentstehen, wobei das Äthylen in der Menge eingesetzt wurde, wie es unter den Reaktionsbedingungen aus dem nach 1.) angewendetem Äthan gebildet wird. Diese Äthylenmenge wurde in einem besonderen Versuche festgestellt. Durch Zugabe von Stickstoff wurde jeweils die richtigeKonzentration eingestellt. In der Tabelle 1 sind die Versuchsergebnisse zusammengefaßt.

Nr.	Vol.% im Eingangsgas C_2H_2	C_2H_4	C_2H_6	N_2	Vol.% im Endgas C_4H_6	C_4H_6
1.	-	-	35	65	4,5	-
2.	30	-	35	35	3,0	0,8
3.	30	5	-	65	4,5	0,5
4.	-	-	70	30	9,4	-
5.	30	-	70	-	5,0	1,5
6.	30	10	-	60	8,0	1,0

Tab 1

Die Versuche wurden mit 2 verschiedenen Äthankonzentrationen (35% und 70%) durchgeführt, bzw. mit den ihnen entsprechenden Äthylenkonzentrationen (5% und 10%). Die Versuchsergebnisse lassen sich folgendermaßen zusammenfassen:

1.) Die Äthylenmenge bei der Spaltung von Äthan steigt etwa im Verhältnis der verwendeten Äthanmenge (Vers. Nr. 1 und 4).

2.) Mit der doppelten Äthanmenge im Eingangsgas steigt auch die Butadienausbeute auf das Doppelte (Vers. Nr. 2 u. 5), vermutlich im Zusammenhang mit der entsprechend steigenden Äthylenbildung (s.oben).

3.) Äthylen, in der Menge zugesetzt, wie es aus Äthan gebildet wird, gibt weniger Butadien, als wenn dieselbe Menge Äthylen erst während der Reaktion gebildet wird (Vers. Nr. 2 und 3, bzw. 5 und 6). Dies kann zwei Ursachen haben:

a.) bei 2 und 5 liegt das Äthylen in status nascendi vor,

b.) bei 2 und 5 sind reichliche Mengen Äthan vorhanden, die nach der Gleichung

$$C_2H_2 + C_2H_6 = C_4H_6 + H_2$$

direkt Butadien bilden können.

Einen Hinweis dafür, daß die unter a.) gegebene Erklärung die wahrscheinlichere ist, gibt der folgende Punkt.

4.) Der Verbrauch von Äthylen ist bei Vers.Nr. 2 und 5 viel größer als bei Vers. Nr. 3 und 6. Dies zwingt zu der Annahme, daß bei Vers. Nr. 2 und 5 das Äthylen sehr viel reaktionsfähiger war als bei Vers. Nr. 3 und 6. Wenn das verschwundene Äthylen nur zum Teil in der erhaltenen Butadienmenge wieder erscheint, so kann es doch über die Butadienstufe unter Bildung von Aromaten reagiert haben. Für diese Annahme sprechen zahlreiche Literaturstellen.[1] Die trotzdem verbleibende höhere Butadienausbeute würde sich damit zwanglos aus dem angeregten Reaktionszustand des Äthylens erklären.

1.) Davidson. Ind. Eng. Chem. 10 903 (1918)
Hague und Wheeler. J. Chem. Soc. 131.379 (1929)
Schneider und Frolich. Ind. Eng.Chem. 23, 1405 (1931).

Zusammenfassend kann also gesagt werden, daß bei der thermischen Behandlung von Acetylen und Äthan das aus dem Äthan durch Dehydrierung entstehende Äthylen dank seiner größeren Reaktionsfähigkeit zu einer besseren Butadienausbeute führt, als die äquivalente Äthylenmenge im nicht angeregten Zustand erzeugen kann. Die unter 3 b angeführte Reaktion besitzt nur eine geringe Wahrscheinlichkeit.

Äthylenspiegel. Der Nachteil der beschriebenen Arbeitsweise mit Acetylen und Äthan besteht darin, daß das reaktionsfähige Äthylen immer nur in relativ niedriger Konzentration während der Umsetzung vorhanden ist. Durch Änderung der Reaktionsbedingungen läßt sich die Konzentration nur in beschränktem Maße steigern. Bei der Anwendung von Acetylen und Äthylen dagegen läßt sich die geringe Reaktionsfähigkeit des eingesetzten Äthylens durch beliebige Konzentrationssteigerung ersetzen. Daß dabei die erreichbare Butadienausbeute sehr bald an eine Grenze kommt, wird in späteren Versuchen gezeigt. Immerhin besteht die Tatsache, daß eine Mischung von 30% Acetylen + 70% Äthylen eine bessere Butadienausbeute gibt als 30% Acetylen + 70% Äthan. Nun wurde aber die Beobachtung gemacht, daß bei wiederholter Rückführung der von Butadien befreiten Reaktionsgase, wie sie bei der Umsetzung von Acetylen und Äthan entstehen, die Bildung von Äthylen zuerst größer ist als der Verbrauch, während sich später die gebildeten und verbrauchten Äthylenmengen die Wage halten. In der Tabelle 2 ist die Änderung der Äthylenkonzentration für verschiedene Anfangskonzentrationen des Äthylens angegeben.

Tabelle 2

Anfangskonzentration	0%	5,0%	14,0%	24,2%	28,0%	32,0%
Endkonzentration	5,5%	9,2%	16,0%	26,0%	28,0%	31,0%
Konzentrationsänderung	+5,5%	+4,2%	+3,2%	+1,8%	0%	-1,0%

Unter den vorliegenden Reaktionsbedingungen liegt das Gleichgewicht bei einer Äthylenkonzentration von 20,0%. Bei Änderung der Reaktionsbedingungen (Temperatur und Verweilzeit) ändert sich auch die Gleichgewichtskonzentration.

Daher ist es zweckmäßig, die Kreislaufgehalte mit einem Äthylengehalt zu beginnen, der der Gleichgewichtskonzentration entspricht. Bei der Weiterführung der Kreislaufe braucht dann nur das Verbrauch an Acetylen und Äthan ergänzt werden, während sich die Äthylenkonzentration durch Aufspaltung von Äthan von selbst auf der gewünschten Höhe hält. Praktisch wird hiernach das Butadien also aus Acetylen und Äthan erhalten. Dabei zeigte es sich, daß die Butadienausbeuten aus dem Gemisch Acetylen + Äthylen + Äthan eher noch etwas besser sind als aus Acetylen + Äthylen, sodaß wir bezüglich der Butadienausbeuten schreiben können:

$$30\%\ C_2H_2 + 70\%\ C_2H_6 < 30\%\ C_2H_2 + 70\%\ C_2H_4 \leq 30\%\ C_2H_2 + 30\%\ C_2H_4 + 40\%\ C_2H_6.$$

Bevor wir die Gesamtergebnisse an einzelnen Beispielen erläutern, sollen noch einige Angaben über die Bestimmung des Butadiens gemacht werden.

Analyse des Butadiens.

Das Butadien wurde mit Maleinsäureanhydrid nach der von Tropsch u. Mattox[1]) beschriebenen Methode bestimmt, wobei auf die Fehlerquellen, auf die in früheren Berichten hingewiesen wurde, Rücksicht genommen wurde. Als Sperrflüssigkeit wurde Kochsalzlösung verwendet. Acetylenkohlenwasserstoffe wurden vor der Bestimmung mit ammoniakalischer Quecksilberoxydchloridlösung entfernt. Die Analysenzahlen waren die Mittelwerte mehrerer Bestimmungen, um den Einfluß von Schwankungen der Raumtemperatur zu beseitigen. Der Fehler, der durch die Löslichkeit von nicht diolefinischen Gasen in der Schmelze von Maleinsäureanhydrid entsteht, wurde dadurch ausgeschaltet, daß nach Beendigung der Butadienabsorption die Schmelze mehrfach mit einem abgemessenen Volumen Stickstoff

1) Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 6, 104 - 106 (1934).

durchsplilt und die erhaltene Volumvermehrung von der vorher bestimmten Volumkontraktion des Analysengases abgezogen wurde.

Es war bei der vorliegenden Arbeit notwendig, kleine Butadienkonzentrationen möglichst genau zu bestimmen. Durch dauernde Kontrolle unserer Analysenmethode mit entsprechend zusammengesetzten Testgasen, glauben wir, die Genauigkeit der Bestimmung auf das höchst erreichbare Maß getrieben zu haben. Davon konnten wir uns auch durch Kontrollbestimmungen im Untersuchungslaboratorium Lu und durch die unten beschriebene Anreicherung des Butadiens überzeugen.

Anreicherung des Butadiens.

Die Reaktionsgase wurden bei - 200° kondensiert und dann mit einer gut wirkenden Kolonne die O_2-, s.c. auch die O_3- Kohlenwasserstoffe abdestilliert. Bei der geringen Konzentration des Butadiens in Endgas ließ es sich nicht vermeiden, daß ein merklicher Teil mit den niedriger siedenden Anteilen überging, sodaß aus Testgasen nur 70 - 80% des vorhandenen Butadiens in der angereicherten Form erfaßt wurden.

Bei den Krackgasen aus den Versuchen waren bestenfalls 70% der Menge nachweisbar, die mit Maleinsäureanhydrid bestimmt wurden war. Besser war das Ergebnis, wenn die Reaktionsgase an T - Kohle adsorbiert wurden. Nach dem Entgasen mit Wasserdampf wurden so Gase erhalten, die bis zu 50% aus Butadien bestanden. Dabei wurden bei den Krackgasen bis zu 85% der mit Maleinsäureanhydrid bestimmten Butadienmenge nachgewiesen. Bei Testgasen konnten 90 - 100% in der angereicherten Form erhalten werden.

Die Differenz zwischen der Maleinsäuremethode und den hier beschriebenen Anreicherungsmethoden beträgt etwa 10%. Wie spätere Versuche zeigten, kann hierfür der Gehalt der Reaktionsgase an dampfförmigen Aromaten verantwortlich gemacht werden, die bei der Maleinsäuremethode eine etwas höhere Butadienausbeute vortäuschen.

Beschreibung einzelner Versuche.

In der Tabelle 3 sind die Angaben über Versuchsanordnung, Gasmenge, sowie die Zusammensetzung des Gases vor und nach der Reaktion und schließlich die Butadienausbeuten zusammengestellt. Es wurden dabei Gasgemische von Acetylen + Äthylen + Äthan in Mengenverhältnissen eingesetzt, wie sie bei den beschriebenen Kreislaufführten vorkamen. Die Tabelle 3 gibt ein Bild davon, zu welchen Umsetzungsprodukten ein solches Gasgemisch bei einmaligem Durchgang führt. Die Versuche a. und b. unterscheiden sich im wesentlichen nur durch die Länge des verwendeten Ofens, d.h. also durch die Verweilzeit, sowie durch die Menge des eingesetzten Äthylens. Die Butadienausbeuten sind wenig verschieden. Der Berechnung der Butadienausbeuten in Gewichtsprozent vom Einsatz, bzw. Umsatz sind die im Rutigeren Werte, nämlich die aus der Kohlenabsorption zu Grunde gelegt.

Tabelle 3.

Versuch		a.	b.
Quarzrohr ∅		20 m/m	20 m/m
Ofenlänge		80 cm	40 cm
Höchsttemperatur		660°	675°
Eingas ltr/h		50	40
Endgas ltr/h		48	38
Zus.-setzung des Eingases	C_2H_2	30,4%	30,0%
	C_2H_4	29,8%	16,6%
	C_2H_6	39,8%	53,4%
Zus.-setzung des End-gases.	C_2H_2	20,9%	18,4%
	C_2H_4	28,9%	17,4%
	höh.Olef.	4,0%	3,4%
	H_2	2,0%	4,8%
	Maleinure.	2,2%	2,2%
C_4H_6	Kohlenstoff.	1,9%	1,0%
Gew.% Buta-dien.	v.Eingats. Gesamt.	3,4%	3,2%
	v.Eingats Ungesättigte	5,9%	7,3%
	v.Umsatz Ungesättigte	30%	30%

Einfluß der Reaktionsbedingungen.

Die Änderung der Temperatur wirkt sich in erster Linie auf die Acetylenkonzentration aus. Die Temperaturerhöhung um 10° von 660° auf 670° brachte in einem Falle eine Abnahme der Acetylenmenge von 21,0% auf 17,8% im Endgas, bei 30% Acetylen im Eingangsgas in beiden Fällen. Da das erhaltene Butadien immer nur wenige Prozente betrug, machten solche Änderungen bei der Berechnung der Verluste durch Nebenreaktionen schon sehr viel aus, wenn auch mit steigender Temperatur die Butadienausbeute etwas anstieg.

Durch Abkürzung der Verweilzeit kann allerdings der Einfluß der Temperaturerhöhung wieder ausgeglichen werden. So lassen sich in dem untersuchten Temperaturgebiet von 600 - 800° durch entsprechende Änderung der Verweilzeit von 15 - 0,2 sec. praktisch dieselben Umsätze, bzw. Butadienausbeuten einstellen.
In einem Rohr von 43 $^{m}/_{m}$ lichter Weite wurde der Einfluß von Füllkörpern (Porzellankugeln) untersucht. Die Ausbeute betrug ohne Füllkörper 4,1 Gew.% vom Einsatz-Ungesättigter = 30% v. Umsatz
mit Füllkörpern 6,1 Gew.% v. Einsatz-Ungesättigter = 44 % v. Umsatz.
Der Unterschied zugunsten der Arbeitsweise mit Füllkörpern ist also deutlich.

Als Katalysator wurde Al_2O_3, bzw. Silicagel + Al_2O_3 gemischt. Al_2O_3 war von russischen Autoren schon mit zweifelhaften Erfolg verwendet worden.[1] Die eigenen Versuche ergaben schon bei 600° einen hohen Verbrauch von Acetylen, aber nicht die geringste Butadienbildung. Der Katalysator läßt außerdem schnell nach und hat nach 3 Stunden nur noch seine halbe Wirksamkeit.

Wenn der Gehalt an Äthylen im Eingangsgas, das im übrigen Acetylen und Äthan enthält, geändert wird, so werden die folgenden Beobachtungen gemacht:

Mit steigender Äthylenmenge wird
die H_2 - Bildung geringer,
die Bildung von Butadien etwas besser

---

1) Ljubawin, Centrbl. 1935. II. 1976
Kozlow u. Fedosejew, Centrbl. 1935. II. 1861

Der Verbrauch von Äthylen größer als die Neubildung, und damit bleibt

die Ausnutzung der ungesättigten Kohlenwasserstoffe (d.h. das Verhältnis von $\frac{\text{Ausbeute Butadien}}{\text{Umsatz der Ungesättigten}}$) praktisch konstant, nämlich bei etwa 30%.

Zusatz von geringen Mengen Sauerstoff hat nach Buck, Baldwin und Whittord [1] eine deutliche Erhöhung des Umsetzungsgrades von Äthylen zur Folge. Bei eigenen Versuchen konnte eine ähnliche Aktivierung durch Zusatz von 1% Sauerstoff beobachtet werden, d.h. der Umsetzungsgrad von Äthylen und Acetylem erhöhte sich unter sonst gleichen Bedingungen. Die Butadienausbeute blieb jedoch praktisch gleich, sodaß der Zusatz von Sauerstoff bei der vorliegenden Reaktion als nachteilig angesehen werden muß, da er nur die Bildung von Nebenprodukten begünstigt.

Nebenprodukte.

Wie bereits gesagt, gehen nur 30 - 40% der umgesetzten Olefine in Butadien über. Der Rest geht in andere gasförmige Kohlenwasserstoffe über, wobei auffallenderweise die Bildung von Propan und Propylen bevorzugt ist. - Methan und Wasserstoff, deren Anreicherung im Kreislaufverfahren stört, entstehen demgegenüber in geringerer Menge. So wurden u.a. durch das Analyt. Laboratorium Oppau folgende Mengen dieser Gase nachgewiesen:

	H_2	CH_4	C_2H_6	C_3H_8
nach 1 Durchgang	1,55%	2,20%	1,45%	2,30%
nach 7 Durchgängen	6,10%	7,60%	4,65%	10,30%

Aus dieser Gegenüberstellung geht deutlich hervor, daß sich die störenden Gase H_2 und CH_4 weniger anreichern als die C_3 - Kohlenwasserstoffe, die die Butadienbildung nicht beeinträchtigen, wie in besonderen Versuchen nachgewiesen wurde.

1) Ind. Eng. Chem. 29.326 (1937)

Als wichtiges Nebenprodukt entsteht immer Öl, dessen Menge in hohem Maße von der Temperatur und Verweilzeit abhängig ist. Ohne Ölbildung auszukommen, ist nicht möglich, da sonst auch zu wenig Butadien entsteht. Das Öl siedet zu etwa 70% im Benzinsiedebereich. Der Rest besteht aus hochsiedenden Ölen und Teer. Bei den üblichen Versuchsbedingungen muß damit gerechnet werden, daß 25 - 30 Gew. Proz. der umgesetzten Kohlenwasserstoffe in Öl übergehen.

Butadien aus Acetylen und Äthylen.

Als Vergleich zu der beschriebenen Arbeitsweise wurde unter denselben Bedingungen ein Gemisch von Acetylen + Äthylen eingesetzt. Nach Tabelle 1 auf Seite 2 könnte es so scheinen, als wenn sich bei Steigerung der Äthylenkonzentration die Butadienausbeute in gleichem Maße erhöhe. Es zeigte sich jedoch, daß sehr bald eine Grenze erreicht wird, die die Butadienausbeute nicht überschreitet. Bei verschiedener Zusammensetzung des Eingangsgases wurden folgende Butadienausbeuten erhalten:

	1.	2.
$C_2H_2 : C_2H_4$	1 : 1	1 : 2
Gew.% v. Einsatz	4,3%	3,4%
Butadien v. Umsatz	35%	22%

Die Ausbeuten sind also in keiner Weise besser, als wenn wie oben in Gegenwart von Äthan gearbeitet wird. Bezogen auf den Einsatz der ungesättigten Kohlenwasserstoffe also dem wertvolleren Teil ist die Ausbeute, die in Gegenwart von Äthan erhalten wird, im allgemeinen noch besser.

Es wurde außerdem eine größere Anzahl von Versuchen mit geschabten Metallrädern gemacht, durch die das Acetylen - Äthylengemisch in kleinen Gasblasen geleitet wurde. Bei dieser Versuchsanordnung konnte eine Überhitzung der Wand ausgeschlossen werden, und evtl. abgeschiedene Kohle konnte nicht mehr die Wärmeübertragung stören,

wie das im erhitzten Rohr bei längerem Betrieb der Fall sein kann. Es war trotzdem nicht möglich, die Butadienbildung zu steigern.

Es wurde ferner geprüft, ob durch getrennte Vorheizung der Reaktionspartner, evtl. auf verschieden hohe Temperatur und Zusammenführung eine Verbesserung möglich ist. Aber auch das führte nicht zum Ziele, wenn es auch vielleicht eine Möglichkeit ist, eine solche Reaktion überhaupt technisch durchzuführen, da bei gemeinsamer Aufheizung die Kohleabscheidung im Metallrohr wahrscheinlich bald zu Störungen führen wird.

In der Literatur finden sich meist nur sehr ungenaue Angaben über die Ausbeuten an Butadien aus Äthylen oder Äthylen und Acetylen. Soweit sie glaubwürdig sind, liegen sie in der Größenordnung der von uns gefundenen Werte oder darunter (z.B. die Arbeit von Kljukwin, Seite 9). Etwas höhere Ausbeuten werden im D.R.P. 655 616 (Ruhrchemie) genannt, das Verfahren ist aber für eine Teilführung der Reaktionsgase im Kreislauf ungeeignet, da sehr viel Methan und Wasserstoff entsteht.

den 24. Juli 1940 Rt.

Zusammenfassung

Es wurde nachgewiesen, daß im Kreislaufverfahren Butadien aus Acetylen und Äthan hergestellt werden kann, wobei eine von den Reaktionsbedingungen abhängende, gleichbleibende Menge von Äthylen als Zwischenprodukt anwesend ist. Das Äthylen wird aus Äthan nachgebildet, so wie es im Laufe der Reaktion verbraucht wird.

Gegenüber der bisher üblichen Arbeitsweise mit Acetylen und Äthylen hat unser Verfahren den Vorteil, daß an Stelle des Äthylens das billigere Äthan verwendet werden kann.

Eine merkliche Steigerung der Butadienausbeute wurde nicht erreicht, daher dürfte auch eine technische Durchführung dieser Arbeitsweise wegen der geringen Butadienkonzentrationen im Endgas (2-3 Vol. %) erst möglich sein, wenn eine wirtschaftliche Herausnahme solcher kleinen Butadienmengen aus den Reaktionsgasen gelingt.

H. Reiter.
Kl.

Die Arbeit wurde in der Zeit vom September 1938 bis Februar 1939 in der Gruppe Dr.Klein ausgeführt.

6700

Ammoniaklaboratorium Op.

Laboratoriumsbericht Nr. 1614
vom 30. Januar 1939.

Dr. L e i t h e :

Der Geruch von Seifen aus der Paraffinoxydation.

NS 40
EA-1276

Inhaltsverzeichnis.

	Seite
Allgemeines über den Seifengeruch	1
Faktoren, die die Intensität des Hautgeruches beeinflussen	2
Experimentelle Prüfung auf Hautgeruch	4
Geruchs-Skala	5
Verschärfte Geruchsprobe	6
Geruchsprüfungen, Ergebnisse und Folgerungen.	
Chemisch reine individuelle Seifen	8
Seifen aus Eikosan	8
Seifen aus niedrigsiedenden Fettsäuren aus FG	10
Nachweis von Verzweigungen	12
Seifen aus nicht gereinigtem Fischergatsch	14
Anteil der "überoxydierten Säuren" am Geruch	15
Versuche zur chemischen Desodorisierung der Fettsäuren aus FG	16
Vorreinigung des FG als geruchsverbessernde Maßnahme	17
Geruch der Seifen aus Paraffinen verschiedener Herkunft	18
Zusammenfassung	19

AMMONIAKLABORATORIUM OPPAU

30.Januar 1939 T.

Der Geruch von Seifen aus der Paraffinoxydation.

Wenn die durch Paraffinoxydation gewonnenen Fettsäuren zur Herstellung von Toiletteseifen verwendbar sein sollen, dann muß die Forderung streng erfüllt sein, daß die menschliche Haut nach dem Waschen mit diesen Seifen nicht den geringsten unangenehmen Geruch annehmen darf. Bei den derzeit aus Fischergatsch ohne Zusatz natürlicher Fettsäuren hergestellten Seifen ist dieser Bedingung nicht ausreichend entsprochen; sie lassen, auch wenn sie äußerlich geruchlos sind, auf der Haut einen deutlichen und störenden Geruch zurück, der auch durch starke Parfümierung nicht völlig überdeckt werden kann.

Allgemeines über den Seifengeruch.

Bei der Oxydation von Paraffin und der weiteren Aufarbeitung entsteht eine große Zahl riechender Stoffe (Alkohole, Ketone, Säuren, Laktone usw.); soweit diese neutral sind, bereitet ihre Entfernung keine Schwierigkeiten. Schon die nach der Verdampfung des Unverseifbaren (Seifenverdampfung) anfallende Rohseife kann durch Lösen in Wasser und rasches Eindampfen über dem Walzentrockner praktisch geruchlos erhalten werden, wobei die anhaftenden neutralen Geruchsträger sich mit dem Wasserdampf verflüchtigen. Diese an sich geruchlose Rohseife aus Fischergatsch entwickelt aber, auf die feuchte Haut gebracht, sofort oder nach einiger Zeit einen sehr starken Geruch nach Art der niederen Fettsäuren. Der Geruch der alkalisch eingestellten Seife an sich ist demnach nicht gleichzusetzen mit dem Geruch der Haut nach dem Anwaschen. Im Seifenstück riechen nur vorhandene oder zugesetzte neutrale Riechstoffe, während auf der Haut zudem noch die als Salze geruchlosen, durch die Säure

der Haut in Freiheit gesetzten Fettsäuren zu riechen sind. Es besteht kein Zweifel, daß die eigentlichen Träger des Hautgeruches organische Säuren von merklicher Flüchtigkeit sind.

Das Geruchsproblem der Seifen aus der Paraffinoxydation unterscheidet sich demnach grundsätzlich von der Geruchsfrage von Seifen aus natürlichen Fettsäuren. Die seifentechnisch bedenklichen Geruchsstoffe der natürlichen Fettsäuren sind nichtsaure Verbindungen (Ketone aus ranzigen Fetten, Eiweißfäulnisprodukte aus Abdeckereifett), die z.T. durch längeres Kochen beim Sieden der Seife, z.T. als wasserlösliche Verbindungen beim Aussalzen der Seife entfernt werden können. Eine im Stück geruchlose Seife aus natürlichen Fetten läßt auch auf der Haut keinen schlechten Geruch zurück. Hautgeruch aus geruchlosen Seifen geben außer den Seifen der Paraffinoxydation bisher nur noch die Naphtenseifen, letztere freilich in unvergleichlich gesteigertem Ausmaße.

Faktoren, die die Intensität des Hautgeruches beeinflussen.

Die Erscheinungen des Hautgeruches, hervorgerufen durch an sich nicht riechende Salze flüchtiger Fettsäuren, können sehr gut an Natriumbutyrat, -capronat und -caprylatlösungen, die mit einer geringen Menge überschüssigen Alkalis versetzt und dadurch geruchlos gemacht worden sind, studiert werden. Hierbei konnten folgende den Hautgeruch beeinflussende Faktoren festgestellt werden:

1) Der Hautgeruch nimmt ab mit zunehmender Alkalität der Seife oder deren Lösung. Bei starker Alkalität kann der Hautgeruch überhaupt nicht oder erst nach Stunden auftreten, wenn die allmählich von der Haut produzierte Säure das Alkali gebunden hat. Aus diesem Grunde riechen die Seifen, die alkalische Füllmittel enthalten (Wasserglas, Phosphate), wesentlich schwächer wie neutral eingestellte Seifen. Auch bei Waschpulvern, die alkalische Stoffe (Soda, Phosphate, Wasserglas) in größerer Menge enthalten, tritt

der Hautgeruch wesentlich schwächer auf.

2) Der Hautgeruch tritt wesentlich stärker hervor, wenn die Haut mehrere Stunden vorher nicht gewaschen worden ist. Aus diesem Grunde dürfen die Geruchsprüfungen nur in längeren Zeitintervallen (≥ 2 Stunden) vorgenommen werden. Der Geruchseffekt kann durch Einreiben kleiner Säuremengen in die Haut (verd. Weinsäurelösung, Apfelschalen) gesteigert werden. Seifen, die starken Hautgeruch hervorrufen, können trotzdem wäsche völlig geruchlos waschen,

weshalb bei ausgesprochenen Waschseifen insbesondere mit alkalischen Füllstoffen der Hautgeruch von geringerer Bedeutung ist als bei Toiletteseifen.

3) Für die Intensität des Hautgeruches ist auch die Menge der aufgetragenen Seife von Bedeutung. Trägt man nur so wenig Seife auf, daß kein deutlicher Schaum entsteht, dann tritt der Geruch stärker hervor als bei reichlicher Verwendung von Seife unter starker Schaumbildung. (Abspülwirkung der überschüssigen Seife.)

4) Die Stärke des Hautgeruches hängt von dem Härtegrad des Waschwassers ab. Bei hartem Wasser tritt er erheblich stärker auf, bei destilliertem Wasser viel schwächer oder gar nicht. Offenbar lagert sich die Seife bevorzugt in Form ihrer Kalksalze auf der Haut ab; beim Waschen mit destilliertem Wasser wird die Seife, sofern sie genügend alkalisch eingestellt ist, praktisch vollständig von der Haut abgespült.

5) Der Hautgeruch hängt ab von Art und Menge der geruchlosen Nebenfettsäuren in den Seifen. Offenbar ist die Adsorption der Seifen auf der Haut selektiv und es kann eine stark riechende, aber schwächer adsorbierbare Fettsäure durch geruchlose und stärker adsorbierbare (höhermolekulare) Fettsäuren verdrängt werden. Während reine Natriumcaprylatlösung einen sehr heftigen Hautgeruch verursacht, bleibt eine Seife aus 10 % Capryl- und 90 % Palmitinsäure auf der Haut geruchlos. Bekanntlich sind Kokosseifen auf der Haut trotz ihres Gehaltes von 5 - 10 % Caprylsäure geruchlos.x) Auch bei den Fettsäuren aus der Paraffinoxydation gibt es bestimmte

---

x) Beim Anwaschen der mehrere Stunden nicht gereinigten Haut mit wenig Kokosseife tritt hingegen deutlicher Geruch nach Caprylsäure auf!

Schwellenkonzentrationen in Mischungen mit geruchlosen natürlichen Seifen, unter denen die Seifenmischungen praktisch geruchlos sind.

Experimentelle Prüfung auf Hautgeruch.

Bei der experimentellen Prüfung auf Hautgeruch sind die oben angeführten Punkte zu berücksichtigen. Folgende Arbeitsweise wurde bei den vorliegenden Prüfungen eingehalten: Die Hände müssen vor der Waschung praktisch geruchsfrei sein und dürfen 2 Stunden vorher nicht gewaschen worden sein. Die Hände wurden mit Oppauer Leitungswasser (30 d-Härtegrade) befeuchtet, hierauf so viel an sich geruchlose, schwach alkalisch eingestellte Seifenlösung oder Stückseife aufgetragen, bis eben eine deutliche Schaumbildung auftrat, gespült und mit einem geruchlosen Handtuch abgetrocknet. Der Hautgeruch wurde nun durch längere Zeit (mindestens 1 Std.) beobachtet. Der Geruch stellt sich je nach dem Gehalt an stark riechenden Fettsäuren bzw. dem Säuregrad der Haut sofort oder nach einiger Zeit ein. Liegt eine schon in Lösung oder im Stück deutlich riechende (parfümierte) Seife vor, so wird die Seifenlösung zunächst durch mehrfaches Eindampfen mit Wasser möglichst vollständig desodorisiert.

Die Schärfe der Geruchsbeobachtung ist naturgemäß sehr stark von der Geruchsreinheit der Atmosphäre abhängig; aus diesem Grunde ist eine scharfe Prüfung geruchsschwacher Proben nur außerhalb des Labors und anschließenden Arbeitszimmers in völlig geruchsfreier Luft und in geruchsfreier Kleidung möglich. Im Labor oder Arbeitszimmer und in ± stark riechender Kleidung ist der Geruchssinn stark abgestumpft; dafür können unter diesen Umständen stärkere Geruchsempfindungen der Intensität nach besser unterschieden werden.

Zum Vergleich von Geruchsintensitäten ist es zweckmäßig, zwei Proben gleichzeitig zu untersuchen, indem jede Hand mit einer anderen Seife angewaschen wird, ohne daß die beiden Hände einander berühren. Es gelingt so ohne Schwierigkeit, die schwächer riechende

Probe von der stärker riechenden zu unterscheiden und entsprechend einzustufen. Jedenfalls ist es notwendig, die Geruchsprobe mehrmals auszuführen, am besten an verschiedenen Tagen.

Um den Hautgeruch zahlenmäßig beschreiben zu können, wird folgende Geruchsskala vorgeschlagen, wobei naturgemäß mit Rücksicht auf die verschiedene Geruchsempfindlichkeit und die verschiedene Hautsäureproduktion nur die Werte eines und desselben Untersuchers unter sich vergleichbar sind.

Geruchs-Skala.

0 Geruch überhaupt nicht wahrnehmbar.

1 Geruch nur in Ausnahmefällen (Waschen mit wenig Seife auf stark schweißiger Haut) in reiner Luft ganz schwach wahrnehmbar.

2 Geruch in reiner Luft bei erhöhter Aufmerksamkeit deutlich wahrnehmbar.

3 Geruch in reiner Luft auch ohne erhöhte Aufmerksamkeit deutlich wahrnehmbar, in Laborluft undeutlich wahrnehmbar.

4 Geruch in reiner Luft auch aus größerer Entfernung und im Ermüdungszustand ziemlich stark, im Labor. schwach, aber sicher wahrnehmbar.

5 Geruch in reiner Luft sehr störend, im Labor. in Handnähe auch ohne erhöhte Aufmerksamkeit deutlich wahrnehmbar.

6 Geruch tritt im Labor. nach dem Trocknen der Hand sofort ziemlich intensiv auf; aus ca. ¼ m Entfernung mit der Hand zugefächelt deutlich wahrnehmbar.

7 Geruch im Labor schon während des Waschens merklich, beim Trocknen in Handnähe sehr intensiv und auch im Ermüdungszustand deutlich wahrnehmbar, in ca. ½ m Entfernung zugefächelt deutlich und ohne erhöhte Aufmerksamkeit wahrnehmbar.

8 Geruch im Labor. beim Waschen sofort stark auftretend, auf der trockenen Hand auch aus größerer Entfernung sehr heftig und störend.

Verschärfte Geruchsprobe.

Da wie erwähnt Proben in reiner Luft deutlichen Geruch zeigten, der im Labor noch kaum wahrnehmbar war, erwies es sich als nötig, die Geruchsprobe unter Anreicherung der Geruchsträger empfindlicher zu gestalten. Außerdem sollte das Verfahren auch eine Bewertung von Oxydationsprodukten hinsichtlich des Geruches der daraus zu erwartenden Seifen möglich machen, damit der Einfluß dos Ausgangsparaffins und der Oxydationsweise auf den Geruch der Fertigseifen im Labor an kleineren Substanzmengen studiert werden konnte.

Aufbauend auf der unten näher begründeten Annahme, daß als Träger des typischen Geruchs die Säurenfraktionen C_{10} - C_{13} anzusehen sind, wobei Unverseifbares und Laktone womöglich entsprechend der technischen Seifenverdampfung zu entfernen sind, wurde folgendes Verfahren ausgearbeitet und als Zweckmäßig befunden:

Etwa 100 g gewaschenes Oxydationsprodukt wurden im Rührbecher verseift, hierauf entsprechend einem in Lab.-Ber. Nr.1250 Dr. Leithe beschriebenen Arbeitsgang bei 300 - 350° im Vakuum das Unverseifbare abdestilliert, wobei die Seife insgesamt 15 - 20 Min. auf 350° gehalten wurde. Die erhaltene Trocken-Rohseife, die im wesentlichen der technischen Rohseife entspricht, wurde gespalten und die Rohsäure bei 0,2 - 0,5 mm destilliert. Der zwischen 100 und 150° übergehende Anteil wurde zwecks vollständiger Entfernung der Säuren $< C_{10}$ über die Mg-Seifen gereinigt, wobei die Handhabungen zur Bestimmung der A-Zahl angewandt wurden. Die Fettsäure aus den unlöslichen Mg-Seifen wurde in Aether aufgenommen, der Aetherlösung mit n/1 NaOH in geringem Überschuß wieder entzogen, wobei geringe Mengen Unverseifbares in der Ätherlösung verblieben. Die Seifenlösung wurde nach dem Verdünnen mit Wasser auf etwa 20 ccm eingeengt und hierauf der oben geschilderten Probe auf Hautgeruch unterzogen.

Zahlreiche Versuche, die beschriebene empirische Prüfung auf Hautgeruch durch eine andersartige physikalische oder chemische

Meßmethodik zu ersetzen, sind ergebnislos verlaufen. Es erscheint auch kaum möglich, aus dem Geruch der freien Fettsäure z.B. auf Filtrierpapierstreifen einen Schluß auf die Intensität des Hautgeruches zu ziehen, da die Konzentrationen und Oberflächen völlig verschieden sind und sich die bekannte physiologische Konzentrationsabhängigkeit der Geruchsempfindung geltend macht. Es wurde auch versucht, die flüchtigeren Fettsäuren mit Wasserdampf abzutrennen, mit einem bestimmten Volumen Äther aufzunehmen und durch Verdunsten entsprechender Mengen Ätherlösung bis zur gleichen Geruchsintensität den Geruch zweier Proben als verkehrt proportional der Anzahl der verbrauchten cm^3 Ätherlösung mengenmäßig zu bestimmen. Doch zeigte es sich, daß Seifen mit nur wenig wasserdampfflüchtigen Geruchsträgern trotzdem starken Hautgeruch aufwiesen, andererseits Kokosseifen, die auf der Haut geruchlos waren, infolge ihres Gehaltes an Capron- und Caprylsäure ein stark riechendes Wasserdampfdestillat ergaben (s. auch S. 3).

Aus chemischen Kennzahlen auf den Hautgeruch zu schließen ist ebenfalls nicht möglich. Wohl geben einige Kennzahlen den Gehalt an Fettsäuren $< C_{10}$ an. (Reichert-Meißlzahl, Polenskezahl, A-Zahl). Doch zeigt auch hier das Beispiel der Kokosfettsäuren, daß die Menge der vorhandenen Fettsäuren $< C_{10}$ mit der Intensität des Hautgeruches nicht parallel geht.

Geruchsprüfungen, Ergebnisse und Folgerungen.

Chemisch reine individuelle Seifen.

Aus reinsten Präparaten von unverzweigten Fettsäuren Buttersäure - Caprinsäure wurden durch Neutralisieren (geringer Alkaliüberschuß) Seifenlösungen hergestellt, die nötigenfalls durch öfteres Eindampfen geruchlos gemacht wurden. Die Salze der Buttersäure bis einschließlich der Pelargonsäure verursachten sofort sehr starken Hautgeruch (Note 8).

Reinste Caprinsäure aus Kokos-Vorlauffettsäuren (Schmelzpunkt $31{,}5^0$, SZ = VZ = 327) zeigte nur schwachen, aber immerhin noch merklichen Geruch (Note 2).

Reinste Undekansäure (s.unten): geruchlos.

Mischungen aus

1 Teil Na-Caprylat mit 9 Teilen Na-Palmitat: Geruch Note 0 - 1
1 " Na-Pelargonat " 9 " " : " " 0 - 1.

Die Versuche bestätigen die schon S.3 erwähnte Erfahrung, daß die Seifen der gesättigten unverzweigten Vorlauffettsäuren $< C_{10}$ an sich zwar starken Hautgeruch hervorrufen, im Gemisch mit Seifen höherer Fettsäuren aber völlig geruchlos sind, da sie durch die höheren Fettsäuren von der Haut vollständig verdrängt werden. In den Seifen der P.O. kommen sie als Geruchsträger nur dann in Frage, wenn der Vorlauf $< C_{10}$ sehr mangelhaft abgetrennt worden ist. Ein Gehalt von etwa 5 - 10 % unverzweigter Vorlaufsäuren C_8 - C_9 müßte nach den beschriebenen Versuchen und nach den Erfahrungen bei Kokosseifen noch unbedenklich sein.

Seifen aus Oxydationsprodukten reiner unverzweigter Kohlenwasserstoffe (Eikosan $C_{20}H_{42}$).

Synthetisches Eikosan wurde von Herrn Dr.Kürzinger im Labor. in der derzeit üblichen Weise oxydiert.

Versuch a: Das Oxydationsprodukt wurde in der S.6 beschriebenen Weise auf Seifen der Säuren C_{10} - C_{12} aufgearbeitet. Die Seife zeigte nur ganz schwachen Hautgeruch (Note 1). Dasselbe Ergebnis lieferte ein Oxydationsprodukt aus reinem unverzweigten $C_{30}H_{62}$.

Versuch b: Ein gereinigtes Fettsäuregemisch aus Eikosan, das Fettsäuren von C_9 - C_{16} in etwa gleichen Mengen enthielt, wurde verseift, auf Hautgeruch geprüft und praktisch geruchlos befunden (Note 1).

~~Dasselbe Ergebnis lieferte ein Oxydationsprodukt aus reinem $C_{30}H_{62}$~~

Aus den Versuchen a und b geht ebenfalls eindeutig hervor, daß kleine Mengen unverzweigter normaler Fettsäuren von C_8 an in Mischungen mit größeren Mengen höherer Fettsäuren geruchlich unbedenklich sind. Der Hautgeruch der fertigen Seifen aus Fischergatsch kann demnach nicht auf normale Fettsäuren von C_8 aufwärts zurückgehen.

Versuch a zeigt darüber hinaus, daß auch die normalerweise auftretenden Nebenprodukte der Seifenfettsäuren (Oxysäuren, Estersäuren, Ketosäuren, ungesättigte Fettsäuren), die naturgemäß auch bei der Oxydation und Aufarbeitung von Eikosan entstanden sind, einen wesentlichen Anteil am Hautgeruch der FG-Seifen nicht haben.

Wenn demnach aus einem sicher unverzweigten Paraffin im normalen Aufarbeitungsgang geruchlose Seifen erhalten werden, so kann daraus geschlossen werden, daß der Hautgeruch durch die Konstitution des Ausgangsparaffins bedingt ist und seine Ursache in einer von der geradkettigen abweichenden Struktur des Ausgangsparaffins oder seiner Nebenbestandteile hat. Diese Isoparaffine liefern, wie die folgenden Versuche zeigen, bei der Oxydation die als Geruchsträger anzusehenden verzweigten Fettsäuren.

Geruch der Seifen aus niedrigsiedenden Fraktionen der Seifenfettsäuren aus FG.

Aus Seifenfettsäure W 1003 aus Fischergatsch wurden 50 % der niedriger siedenden Säuren abdestilliert und das Destillat nochmals fraktioniert. Aus konstant siedenden Fraktionen, die bezüglich der VZ annähernd ganzzahligen Kettenlängen entsprechen, wurden Seifen hergestellt.

Kettenlänge	C_{10}	C_{11}	C_{12}	C_{13}
Geruchsnote	ca.8	ca.8	6	4-5.

Destilliert man also aus ~~normalen~~ Seifenfettsäuren (aus Fischergatsch SZ 240 - 50) steigende Mengen Vorlauf ab, so wird die Seife aus der zurückbleibenden Fettsäure erst dann annähernd geruchlos, wenn alle Säuren bis einschließlich C_{12} und etwa die Hälfte von C_{13} herausdestilliert worden sind. Dasselbe Ergebnis wird auch bei Destillation der Methylester erhalten.

Versuche zur Isolierung geruchsschwacher Seifen C_{11} u. C_{10}.

Da die Fraktionierungsversuche mit Kokos-Vorlaufsäuren eine geruchsschwache Seife aus Caprinsäure ergeben hatten, wurde versucht, durch Ausfrieren aus den entsprechenden Fraktionen aus Fischergatsch-Vorlaufsäuren die reinen geruchsschwachen Seifen C_{10} und C_{11} zu erhalten.

Eine durch Fraktionieren des Vorlaufs in Op.143 erhaltene Fraktion C_{11} wurde durch dreimaliges verlustreiches Ausfrieren gereinigt, so daß schließlich 1/5 der Menge des Ausgangsproduktes erhalten wurde. Das Produkt schmolz bei 28,3° (Lit. 28,5), SZ = VZ = 303 (Theorie 301).
Die daraus hergestellte Seife war praktisch geruchlos (Note 1), während die öligen Anteile Geruch 6 - 8 zeigten.

Die entsprechenden Versuche mit Fraktion C_{10} führten nach 3maligem Ausfrieren zu einer Säure vom Schmelzpunkt 30,8° (Lit.

31,5°), deren Seife im Gegensatz zu der aus Kokosvorlauf isolierten Caprinsäure noch immer den Geruch 4 - 5 zeigte. Die öligen Anteile der ersten Ausfrierung lagen als Seifen im Geruch bei 8.

Nachweis von Verzweigungen in den öligen Anteilen der Säuren C_{10} aus FG.

Sowohl die bei 30,8 schmelzende Caprinsäure als auch der aus der ersten Ausfrierung durch nochmalige Abtrennung der höherschmelzenden Anteile erhaltene ölige Anteil (SZ. 314, VZ. 323, JZ. 10) wurde von Herrn Dr.Berger der katalytischen Reduktion unterworfen, wobei unter Abspaltung von CH_4 das jeder Säure entsprechende Nonan erhalten wurde.

Die beiden Kohlenwasserstoffe, die frei von Alkoholen und ungesättigten Verbindungen waren, wurden von Herrn Dr.v.Reibnitz nach seinem Verfahren zum Nachweis von Verzweigungen in Benzinkohlenwasserstoffen untersucht. Herr Dr.v.Reibnitz teilte hierüber folgendes mit:

"Untersuchung von Nonanen aus Paraffinfettsäuren C_{10} auf verzweigte Kohlenwasserstoffe.

"In 2 älteren Laboratoriumsberichten[x)] wurde eine neue Methode zur Bestimmung verzweigter und cyclischer Kohlenwasserstoffe mit tert. C-Atom in Benzinkohlenwasserstoffen beschrieben, die darauf beruht, daß man das KW-Gemisch anhaltend mit einem $P_2O_5.H_2SO_4$-Gemisch schüttelt und die absorbierten Anteile, die aus den genannten verzweigten bzw. cyclischen Kohlenwasserstoffen bestehen, bestimmt. Der nicht absorbierte Anteil enthält in erster Linie n-Paraffine.

In 2 Nonanproben, die durch hydrierende Dekarboxylierung aus C_{10}-Säuren der Paraffinoxydation gewonnen waren, sollte

x) Laborbericht Nr. 1151 Dr.v.Reibnitz v. 21.2.31.
" " 1304 " " etc. v. 15.3.33.

geprüft werden, ob und wieviel Isoparaffine nachgewiesen werden können.

In 10 ccm der Kohlenwasserstoffe wurden in der im Laborbericht Nr. 1304 (s. S.12, Fußnote, Zeile 2) beschriebenen Drehbürette 11-mal je 6 Std. mit der 3fachen Vol-Menge Phosphorpentoxyd-Schwefelsäure behandelt. Die Säuren wurden in steigender Konzentration angewandt:

Ausschüttelung	H_2SO_4 %ig	g P_2O_5/100 ccm H_2SO_4
1	95,5	30
2 - 7	97,0	40
8 - 11	98,0	45

Die Absorption ist aus anliegendem Kurvenbild zu ersehen. Der Kohlenwasserstoff aus fester Caprinsäure wurde langsamer absorbiert. Nach der 10.Ausschüttelung trat keine Absorption mehr ein. Insgesamt wurden 9 % absorbiert. Der andere Kohlenwasserstoff wurde rascher absorbiert, zum Schluß nur noch sehr träge, insgesamt 17 %. Demnach enthält dieser Kohlenwasserstoff rund die doppelte Menge verzweigter Paraffine."

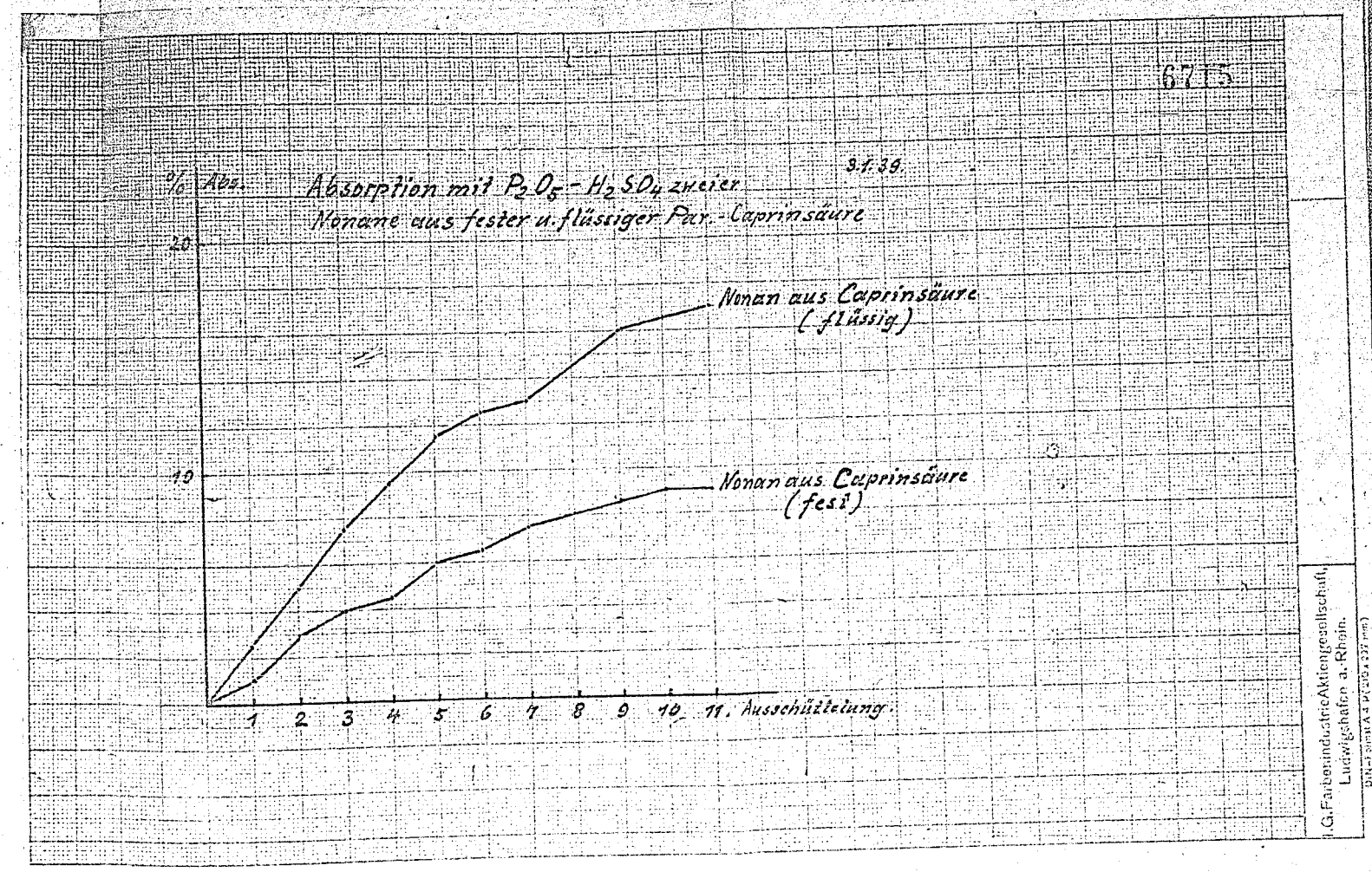
Auch in dem Verhalten gegen Antimonpentachlorid (Reaktion von Schaarschmidt) unterschieden sich die beiden Kohlenwasserstoffe sehr deutlich. Während der aus Caprinsäure-Schmelzpunkt 30,8° erhaltene Kohlenwasserstoff mit $SbCl_5$ fast nicht reagiert (95 % Kohlenwasserstoff wurden unverändert zurückgewonnen), tritt der Kohlenwasserstoff aus dem öligen Anteil der Caprinsäure sofort stark in Reaktion, wobei nur 60 % Kohlenwasserstoff zurückgewonnen wurden.

Derselbe Unterschied bezüglich des Verhaltens gegen $SbCl_5$ trat bei einem Versuchspaar auf, das von Herrn Dr.Berger einerseits aus Palmitinsäure, andererseits aus Fettsäure C_{16} aus Fischergatsch erhalten wurde. (S. darüber Bericht von Dr.Berger.)

I.G.Farbenindustrie Aktiengesellschaft
Ludwigshafen a. Rhein
DIN-Format A 4 (210 x 297 mm)

6716

6775


% Abs.
Absorption mit $P_2O_5 - H_2SO_4$ zweier
Nonane aus fester u. flüssiger Par. - Caprinsäure
9.1.39.
20
10
Nonan aus Caprinsäure (flüssig)
Nonan aus Caprinsäure (fest)
1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11. Ausschüttelung
I.G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft, Ludwigshafen a. Rhein.

Die positiven Verzweigungsreaktionen der aus den stark riechenden Fettsäuren erhaltenen Kohlenwasserstoffe beweisen, daß als die typischen Träger des Hautgeruches verzweigte Fettsäuren der Molekelgröße C_{10} - C_{12} anzusehen sind.

Seifen aus nicht gereinigtem Fischergatsch.

Die geruchliche Minderwertigkeit der fertigen Seifen aus Fischergatsch ist von verschiedenen Seifen (z.B. I.G.Wolfen, Fa. Mouson) bestätigt worden.

Nach Abtrennung der Vorlaufsäuren einschließlich C_{10} zeigten die aus Fischergatsch-Seifenfettsäure erhaltenen Seifen eine Geruchsnote 3 - 4, bei weniger sorgfältiger Abtrennung des Vorlaufs ist der Geruch noch schlechter. Der üble Geruch der Seifen mit 100% Paraffinfettsäuren im Fettansatz ist auch durch starke Parfümierung nicht zu überdecken. (S. Schreiben der Fa. Mouson vom 31.8. 1938 bezüglich Seife "Lilienmilch".)

Dagegen läßt sich durch Beimischen von natürlichen Fettsäuren zum Fettansatz der Geruch so weit verbessern, daß von etwa 30 % Fettsäuren aus Fischergatsch abwärts im Fettansatz die fertigen Toiletteseifen nicht mehr beanstandet werden müssen.

Von Herrn Dr.Luther hergestellte Mischungen von Seifen aus Fettsäuren PS 14 aus Fischergatsch (W 1006, VZ. 236) mit natürlichen Fettsäuren zeigten folgende Geruchsnoten:

Nr.(Dr.Luther)	% PS 14 im Fettansatz	Geruchsnote
-	100	3 - 4
87	75	3
145	50	2
138	37	1 - 2
203	25	0 - 1

Isoliert man nach dem Verfahren S.6 aus einer Seifenfettsäure PS 14 (VZ. 250) aus Fischergatsch die Seifen C_{10} - C_{13}, so ergibt sich eine Geruchsnote 6 - 7.

Anteil der "überoxydierten" Säuren am Geruch.

Es war von Interesse festzustellen, ob auch die in den Seifenfettsäuren enthaltenen Säuren abweichender Konstitution (ungesättigte Säuren, Laktone, Oxy-Ketosäuren u.dgl.) am Geruch maßgebend beteiligt sind. Im folgenden werden die einzelnen Möglichkeiten an Hand von Versuchsergebnissen diskutiert, obwohl diese Frage durch die Versuchsergebnisse S.9 bereits verneint werden konnte.

1) ungesättigte Säuren, Seifenfettsäuren, die durch katalytische Hydrierung von ungesättigten Anteilen befreit worden waren, zeigten keine Geruchsverbesserung. Auch Produkte, deren ungesättigte Anteile durch Oxydation mit $KMnO_4$ entfernt worden waren, blieben im Geruch unverändert.

2) Laktone, Oxysäuren, Estolide, Estersäuren. Daß die niedrigsiedenden Fraktionen der Laktone einen erheblichen Anteil an dem Geruch der nach dem Extraktionsverfahren gewonnenen Seifenfettsäuren haben, wurde schon im Laborbericht Nr.1520 gezeigt. Säuren aus dem Seifenverdampfungsverfahren zeigen die typisch süßliche Geruchskomponente nicht mehr, da die Laktone bei diesem Prozeß umgewandelt werden. Unabhängig von dem nicht sehr anhaftenden Laktongeruch zeigen aber auch die aus Fischergatsch nach dem Extraktionsverfahren gewonnenen Seifen den üblichen typischen Hautgeruch dieser Produkte.

   Man kann die Ester der Seifenfettsäure mit Adsorptionsmitteln von allen genannten Oxysäuren-Derivaten befreien. Die so gereinigten Fettsäureester zeigen nach der Verseifung den Hautgeruch in unverminderter Stärke (Befund von Herrn Dr.B.Weiß).

3) Ketosäuren. Durch vorsichtige Oxydation von Fischergatsch mit Soda-$KMnO_4$-Kontakt können Fettsäuren erhalten werden, deren CO-Zahl unter 2 liegt (Aufarbeitung nach dem Extraktionsverfahren). Der Geruch ist aber ebenso stark wie bei normalen Produkten mit CO-Zahlen von 5. Nachhydrierte Fettsäuren (s. Versuch 1) sind frei von CO-Zahlen, riechen aber unvermindert stark.

6718

Die angeführten Versuche zeigen ebenso wie die Versuche mit Oxydationsprodukten aus Eikosan, daß die ungesättigten und "überoxydierten" Säuren keinen wesentlichen Anteil am Geruch der Seifen tragen.

Versuche zur chemischen Desodorisierung der Seifenfettsäuren aus Fischergatsch.

Unabhängig von theoretischen Erwägungen wurden zahlreiche Versuche unternommen, die Seifenfettsäuren durch chemische Behandlung von den typischen Geruchsträgern zu befreien.

An oxydierenden Reagentien wurden angewendet: CrO_3 (Versuche von Dr.Luther und Dr.Aschenbrenner), $KMnO_4$ in der Kälte und in gelinder Wärme in alkalischer Lösung bis zum Verschwinden der Jodzahl, Dämpfen mit 3%iger wässeriger H_2O_2-Lösung, sowohl mit den freien Seifenfettsäuren als auch mit verseiften Produkten, NaOCl-Lösung, Blasen der Fettsäuren mit Luft bei 180°. Keine der angeführten Behandlungen ergab eine merkliche Geruchsverbesserung.

An hydrierenden Behandlungen wurde von Dr.Berger die katalytische Druckhydrierung der Fettsäuren bis zum Verschwinden der JZ. und CO-Z. durchgeführt, ferner von Dr.Heinze die Behandlung mit Zinkstaub. Auch diese beiden Maßnahmen führten zu keiner merklichen Geruchsverbesserung.

Von Interesse war auch der Versuch, aus einem von Herrn Dr. Schiller hergestellten Kunstfett, bei dem verschiedene Reinigungsprozesse (Hydrierung, Veresterung mit Glycerin, Bleichung) zur Anwendung gekommenwaren, eine Seife herzustellen. Die Seife, die von sehr heller Farbe war, zeigte trotzdem einen ihrem Gehalt an Säuren C_{10} - C_{13} entsprechenden Geruch nach Fischergatsch-Seifen.

Demnach konnten keinerlei Anhaltspunkte für eine erfolgreiche chemische Desodorisierung gefunden werden. Offenbar sind die den Geruch bedingenden verzweigten Fettsäuren in ihrer chemischen Reaktionsfähigkeit von den normalen Fettsäuren nicht so verschieden, daß sie ohne starke Verluste an normalen Fettsäuren beseitigt werden könnten.

Vorreinigung des Fischergatsches als geruchsverbessernde Maßnahme.

Die Gegenüberstellung der geruchlosen Seifen aus Eikosan (S. 9) und der stark riechenden Seifen aus Fischergatsch legte den Versuch nahe, Fischergatsch vor der Oxydation durch geeignete Vorbehandlung von seinen isoparaffinischen Bestandteilen zu befreien.

Zu diesem Zweck wurde von Herrn Dr.Kürzinger Fischergatsch durch Umkrystallisieren aus Methyläthylketon und aus Aceton in einen krystallinen und einen öligen Anteil getrennt und die beiden Anteile gesondert oxydiert. Die nach S.6 durchgeführte Geruchsprobe ergab eine wesentliche Verstärkung des Geruches (gegenüber unbehandeltem Fischergatsch) bei der Seife C_{10} - C_{12} aus den öligen Anteilen und ein (gegenüber unbehandeltem Fischergatsch) wesentlich schwächer riechendes Produkt aus den krystallinen Anteilen.

	Geruch der Seife C_{10}-C_{12} nach S.6	% Isoparaffine mit SbCl$_5$
Fischergatsch unbehandelt	Note 7 - 8	15
Fischergatsch mit Methyläthylketon umgelöst, öliger Anteil (40% d.Rohgatsches)	8	30
Fischergatsch mit Methyläthylketon, krystalliner Anteil (60% d.Rohgatsches)	4	2
Fischergatsch mit Methyläthylketon, 2mal umgelöst, krystalliner Anteil (55% d.Rohgatsches)	2 - 3	1
Fischergatsch mit Aceton umgelöst, öliger Anteil (25% d.Rohgatsches)	8	30 - 50
Fischergatsch mit Aceton umgelöst, krystalliner Anteil (75% d.Rohgatsches)	5 - 6	ca. 10.

Als Ergebnis ist festzustellen, daß die Abscheidung der öligen Anteile des Fischergatsches vor der Oxydation eine wesentliche Verbesserung im Geruch der fertigen Seifen bewirkt.

Die Versuche werden im halbtechnischen Maßstab wiederholt.

Geruch der Seifen aus Paraffinen verschiedener Herkunft.

Es wurden Oxydationsprodukte aus verschiedenen Ausgangsparaffinen nach dem S. 6 beschriebenen Verfahren auf Hautgeruch geprüft.

		Geruchsnote
Produkte aus Fischergatsch	im Mittel	6 - 7
" " TTH-Paraffin	"	4 - 5
" " Riebeck-Messel-Paraffin	"	2 - 3
" " Seifenfettsäure Baton Rouge		5.

Als Ergebnis ist festzustellen, daß Produkte aus Fischergatsch weitaus am schlechtesten, aus gereinigtem Braunkohlenparaffin dagegen günstig zu beurteilen sind. Die Produkte aus TTH-Paraffin liegen bisher etwa in der Mitte ; doch ist kaum zu bezweifeln, daß auch diese bei entsprechender Vorreinigung die Qualität des Riebeck-Messel-Paraffins erreichen werden.

Ein derzeit in Op.143 gefahrener Großversuch mit Messelparaffin, mit Soda-$KMnO_4$ als Katalysator oxydiert, kann geruchlich folgendermaßen berurteilt werden:

Die Rohseife ist nach dem Abblasen der oberflächlich anhaftenden Geruchsstoffe mit 2 - 3 zu bewerten.

Die Seife aus Weckersäure (SZ.242, 7,5 % Säuren mit SZ. über 329) ist mit 1 - 2 zu bewerten.

Vom Standpunkt des Hautgeruches aus stehen daher keine Bedenken entgegen, die Rohseife in Waschpulvern und die Seife aus destillierten Seifenfettsäuren in Toiletteseifen ohne Verschnitt mit natürlichen Fettsäuren zu verwenden.

Zusammenfassung.

Die Erscheinung des Hautgeruches der an sich geruchlosen Seifen aus Fischergatsch (FG), sowie die ihn beeinflussenden Faktoren werden an geeigneten Modellsubstanzen studiert. Zur Beurteilung des Hautgeruchs wird ein empirisches Handwaschverfahren sowie eine Bewertungsskala angegeben. Ferner wird ein analytisches Verfahren beschrieben, das ausgehend vom Oxydationsprodukt auf einfache Weise eine Beurteilung des Geruches der zu erwartenden Fertigseifen ermöglicht.

Vergleichende Geruchsprüfungen an fraktionierten Kokosfettsäuren, an Fettsäuren aus synthetischen unverzweigten Kohlenwasserstoffen ($C_{20}H_{42}$) sowie an Fettsäurefraktionen aus Fischergatsch zeigen, daß als Träger des typischen Hautgeruches der FG-Seifen verzweigte Fettsäuren der Kohlenstoffanzahl C_{10} bis etwa C_{12} anzunehmen sind. Diese Auffassung wird durch die Reaktion der aus den Fettsäuren C_{10} erhaltenen Kohlenwasserstoffe mit P_2O_5-Schwefelsäure (Dr.v.Reibnitz), sowie mit $SbCl_5$ (Schaarschmidt) bestätigt.

Eine physikalische Desodorisierung der Seifenfettsäuren aus Fischergatsch durch Fraktionieren oder Dämpfen ist erst dann wirksam, wenn hierbei die Fettsäuren bis einschließlich C_{12} und Teilen von C_{13} entfernt werden. Alle Versuche zur chemischen Desodorisierung der Seifenfettsäuren aus Fischergatsch mit den verschiedensten Reagentien erwiesen sich bisher als unwirksam.

Fischergatsch, der mit Methyläthylketon von Isoparaffinen befreit worden war, liefert nach der Oxydation geruchlose Seifen, während die öligen Anteile (vorwiegend Isoparaffine) nach der Oxydation Seifen von sehr starkem Hautgeruch liefern. Die Vorreinigung des Fischergatsches erscheint demnach als geeignetste geruchsverbessernde Maßnahme.

Seifen aus Braunkohlenparaffin (Messel, Riebeck) sind bezüglich Hautgeruch den Produkten aus Fischergatsch sehr stark überlegen; auch die Produkte aus TTH-Paraffin sind nach Versuchen in kleinerem Maßstab geruchlich besser als Fischergatsch.

Aus den Ergebnissen geht demnach hervor, daß ungereinigter Fischergatsch infolge seines Gehaltes an Isoparaffinen für feine Toiletteseifen kein geeignetes Ausgangsparaffin ist; dagegen liefern Braunkohlenparaffine geruchlich einwandfreie Produkte. Will man Paraffin aus der Fischersynthese als Ausgangsprodukt für geruchlose Seifen verwenden, dann muß dieses entweder zunächst von Isoparaffinen befreit werden, oder man muß versuchen durch geeignete Reaktionslenkung bei der Synthese die Bildung von Isoparaffinen von vornherein zu verhindern.

Leithe

Lm

Herrn Dr. Schilling z. K. 13.7.39 – 14.7.39