

Stara G. Schiller z. h. 13.7.39 - 17.7.39

6723

AMMONIAKLABORATORIUM OPPAU

Labor.-Bericht Nr. 1615
13. Mai 1939.

Dr. W. Leithe.

Die Bestimmung des Isoparaffingehaltes in natir-
lichen und synthetischen Weich- und Hartparaffinen.

Zurück an
Kontrolllabor Dr.

1548
KA-1377 5/19/39

U b e r s i c h t .

W. B. McC

Der im ~~1. Bericht~~^{2. B.} Bericht Nr. 510 (vom 30. Januar 1939, Dr. Leithe) erbrachte Nachweis, daß Paraffine mit erheblichem Isoparaffingehalt (z. B. Fischergatsch) bei der Oxydation infolge der Bildung verzweigter Fettsäuren starken Hautgeruch hervorrufen, machte die Ausarbeitung eines möglichst genauen und einfachen Verfahrens zur Isoparaffinbestimmung in höhermolekularen Kohlenwasserstoffen notwendig. Eine derartige Bestimmung, für die brauchbare Verfahren in der Literatur bisher nicht vorliegen, versprach ganz allgemein zur Beurteilung von Paraffinen und Ozokeriten vielseitigen Nutzen.

Schaarschmidt hat die verschiedene Reaktionsfähigkeit von Antimonpentachlorid mit n- und Iso-Paraffinen zur Analyse von Benzinen verwendet. Durch Änderung der Reaktionsbedingungen gelang es nunmehr ein Verfahren auszuarbeiten, das auch in höhermolekularen Paraffinen (etwa 16-35 Kohlenstoffatome in der Molekel) eine Bestimmung des Isoparaffingehaltes mit einer Fehlergrenze von etwa 5% ermöglicht. Es können aber auch noch geringere Isoparaffingehalte bestimmt werden, wenn man die Isoparaffine zunächst mit Hilfe geeigneter Lösungsmittel als Extrakte anreichert.

Das Verfahren wurde an reinen individuellen n- und Isoparaffinen erprobt und bewährte sich auch an selbst hergestellten Mischungen beider Paraffinarten.

Es wurde in verschiedenen natürlichen Paraffinen und Ozokeriten der Isoparaffingehalt bestimmt, wobei charakteristische Unterschiede auftraten. Von besonderer Wichtigkeit sind aber die Untersuchungen von synthetischen Paraffinen; in dem noch vielfach für unverzweigt gehaltenen Fischergatsch wurden 30-40% Isoparaffine nachgewiesen, während die Paraffine der Mitteldrucksynthese (Dr. Kotschmar, Prof. Fischer-Martin) als praktisch isoparaffinfrei erkannt wurden. Dementsprechend liefern die Paraffine der Mitteldrucksynthese - im Gegensatz zum Fischergatsch - nach der Paraffin-oxydation Seifen von nur schwachem Hautgeruch.

Zur Kontrolle dieses Befundes wurden aus Fischergatsch sowie aus Mitteldruckparaffinen Fraktionen von gleicher durchschnittlicher Molekelgröße ausdestilliert. Die Fraktionen aus den Mitteldruckparaffinen zeigten Erstarrungspunkte, die nur wenig unter den bekannten Werten der normalen Paraffine entsprechender Kettenlänge lagen, während die entsprechenden Fraktionen aus Fischergatsch im Erstarrungspunkt um 10-15^o tiefer lagen.

Das neue Verfahren bietet nunmehr eine gesicherte Grundlage zur Beurteilung von Paraffinen hinsichtlich ihrer Eignung zur Seifen- und Speisefettherstellung und findet hierorts in diesem Sinne fortlaufend Anwendung.

Die Bestimmung des Isoparaffingehaltes in natürlichen und synthetischen Weich- und Hartparaffinen.

Bei der analytischen Bearbeitung von höhermolekularen Paraffin kohlenwasserstoffen fehlt bisher ein einigermaßen brauchbares Verfahren zur Bestimmung der verzweigten Kohlenwasserstoffe (Isoparaffine), obwohl die Kenntnis des Isoparaffingehaltes für die Beurteilung der Paraffine und Ozokerite von großer Wichtigkeit ist. Viele wertbestimmende Eigenschaften der Ozokerite und Ceresine (wachsartiger Charakter, Bindung von Lösungsmitteln in Pasten) werden auf ihren Isoparaffingehalt zurückgeführt. Die im Preis höherstehenden Ozokerite werden häufig in sehr ausgedehntem Maße mit den wesentlich billigeren Paraffinen verfälscht, was umso leichter geschehen kann, als der Nachweis eines Paraffinzusatzes bisher nur sehr schwer zu erbringen ist. Auch die technisch immer ausgedehntere chemische Umwandlung von Paraffinkohlenwasserstoffen (Paraffinoxydation, Herstellung von Waschmitteln durch Behandlung von Paraffinen mit Cl und SO₂) läßt genauere Kenntnisse über deren chemischen Aufbau wünschenswert erscheinen.

Die Bedeutung des Isoparaffingehaltes für die Beurteilung der Ausgangsmaterialien der Paraffinoxydation wird aus den Ergebnissen des ¹⁹³⁹~~1938~~ Berichts Nr. 1614 (vom 30. Januar 1939, Dr. Leithe) ersichtlich. Dort wurde der Nachweis erbracht, daß stark isoparaffinhaltige Ausgangsparaffine, z.B. Fischergatsch, bei der Oxydation neben unverzweigten auch verzweigte Fettsäuren liefern, von denen die Säuren mit 10-13 C-Atomen in der Molekel als die wichtigsten Träger des unangenehmen Hautgeruchs erkannt wurden. Daraus folgt die Notwendigkeit, den Isoparaffingehalt der verschiedenen Paraffine und Gatsche nach einem möglichst genauen und verlässlichen Verfahren bestimmen zu können, um daraus Schlüsse für ihre Eignung zur Herstellung von Seifen und Fetten ziehen zu können. Wie wenig bisher über den Isoparaffingehalt z.B. des Fischergatsches bekannt ist, geht

daraus hervor, daß dieses Produkt noch vielfach als völlig oder nahezu unverzweigt und daher zur Herstellung von Seifen und Fetten als besonders geeignet bezeichnet wird (s. z.B. Schrauth, *Ch.-Ztg.* 63, 274, 303 (1939)), wogegen Koch und Ibing (*Ges. Abh. Kohle* 12, 402) das Vorliegen erheblicher Mengen von Isoparaffinen wahrscheinlich machen.

Als Grundlage eines chemischen Verfahrens zur Bestimmung der Isoparaffine können alle Reaktionen dienen, hinsichtlich derer sich die CH -Gruppen grundsätzlich oder wenigstens graduell anders verhalten als die CH_2 - und CH_3 -Gruppen. Z.B. ist von russischen Chemikern die Nitrierung mit konzentrierter Salpetersäure (Markownikoff) oder verdünnter Salpetersäure unter Druck (Konowalow) vorgeschlagen worden. Eigene Versuche mit HNO_3 führten zu keinen befriedigenden Ergebnissen.

Die Reaktion mit Schwefelsäure- P_2O_5 -Gemischen führte nach hiesigen Laborberichten von Herrn Dr. v. Reibnitz (Nr. 1151 vom 21.2.31, Nr. 1304 vom 15.3.33) zu einer zuverlässigen und genauen Bestimmungsmethode der Isoparaffine in Benzinkohlenwasserstoffen etwa vom Pentan bis zum Nonan. Bei höheren Kohlenwasserstoffen war dagegen die erhöhte Reaktionsfähigkeit der CH -Gruppe gegenüber CH_2 und CH_3 mit den angewandten Sulfierungsgemischen nicht mehr genügend ausgeprägt, weswegen dieses Verfahren nach den Angaben dieses Autors für höhermolekulare Paraffinkohlenwasserstoffe von mehr als etwa 12 C-Atomen nicht mehr anwendbar ist.

Vor einigen Jahren hat Schaarschmidt¹⁾ zur Isoparaffinbestimmung in aliphatischen Kohlenwasserstoffen die Reaktion mit Antimonpentachlorid eingeführt und bei Benzinkohlenwasserstoffen brauchbare Ergebnisse erhalten. Die Isoparaffine bilden hierbei mit SbCl_5

1) Schaarschmidt und Marder, *Angew. Chem.* 1933, 151.

unlösliche dunkle Anlagerungsverbindungen, während die n-Paraffine unverändert bleiben und nach entsprechender Aufarbeitung mengenmäßig wiedergewonnen werden können. Zur Analyse fester Kohlenwasserstoffgemische schlug er vor, diese in Cyclohexan zu lösen und unter Eiskühlung bei den gleichen Bedingungen wie die Benzine mit SbCl_5 zu behandeln.

Unsere Versuche, unter diesen milden Reaktionsbedingungen Isoparaffine der Kohlenstoffzahl über C_{20} mit SbCl_5 einigermaßen vollständig zur Reaktion zu bringen, schlugen fehl; es zeigte sich, daß die von Schaaarschmidt angegebenen Reaktionsbedingungen zwar der größeren Reaktionsfähigkeit der niedrigermolekularen Benzine angepaßt sind, bei den an sich träger reagierenden höhermolekularen Kohlenwasserstoffen aber nicht mehr ausreichen.

Es waren demnach geeigneter Reaktionsbedingungen aufzusuchen, unter denen die n-Paraffine eben noch nicht, die Isoparaffine aber möglichst vollständig mit SbCl_5 reagieren. Zu diesem Zwecke wurde die Reaktion mit SbCl_5 unter verschärften Bedingungen (Erhöhung der Temperatur und der SbCl_5 -Konzentration) an individuellen n- und Isoparaffinen studiert. Hierzu dienten einerseits die von Herrn Dr. Kürzinger hergestellten reinen n-Paraffine $\text{C}_{20}\text{H}_{42}$ und $\text{C}_{30}\text{H}_{62}$ sowie reines Hexadekan, andererseits reine Isoparaffine von Herrn Dr. Nienburg (s. dessen Laborbericht Nr. 1570), ferner die von Herrn Dr. Kürzinger aus Fischergatsch durch mehrmalige Behandlung mit Lösungsmitteln abgetrennten und fraktionierten öligen Anteile sowie schließlich reines Paraffinöl, dessen vorwiegend isoparaffinische und naphthenische Natur bekannt ist.

Die erforderliche Erhöhung der Reaktionstemperatur führte vorerst zum Ersatz des von Schaaarschmidt als Lösungsmittel verwendeten Cyclohexans, das bei Temperaturen über 20° selbst mit SbCl_5 reagiert, durch ein gegen SbCl_5 auch bei höheren Temperaturen beständiges Lösungsmittel. Als solches wurde Tetrachlorkohlenstoff erkannt.

Bei der Behandlung der n-Paraffine in CCl_4 -Lösung mit überschüssigem SbCl_5 gingen diese bei 50° im Verlaufe mehrerer Stunden noch keine merkliche Reaktion mit SbCl_5 ein; erst nach anhaltendem Kochen trat allmählich Dunkelfärbung unter Abscheidung teeriger Substanzen ein. Dagegen ergaben die genannten reinen Isoparaffine bei 50° eine sehr starke Reaktion mit SbCl_5 ; diese wird praktisch vollständig, wenn SbCl_5 in großem Überschuß angewendet wird. Zweckmäßig setzt man diesen Überschuß aber nicht auf einmal zu, sondern führt die Behandlung stufenweise durch, indem man die Probe zunächst mit einem geringeren Überschuß von SbCl_5 ansetzt, den nicht in Reaktion getretenen Anteil des Paraffins zurückgewinnt und neuerlich mit der gleichen Menge SbCl_5 behandelt, aufarbeitet usw., bis die letzte Behandlung nur mehr eine Abnahme um weniger als 2% der eingewogenen Menge Ausgangsprodukt bewirkt. Dieser Punkt ist in der Regel nach der 3. Behandlung erreicht.

Demnach ergab sich zur Bestimmung der Isoparaffine in Paraffinen der Kettenlänge von etwa C_{15} - C_{40} folgende Arbeitsvorschrift:

5 g des zu untersuchenden Paraffins werden in ein 50 cm^3 -Schliffkölbchen eingewogen, in 20 cm^3 Tetrachlorkohlenstoff vollständig gelöst und mit 10 cm^3 Antimonpentachlorid versetzt. Nach Aufsatz eines Schlifftrichters, dessen oberes Ende durch ein Chlorcalciumrohr gegen Luftfeuchtigkeit geschützt ist, wird das Kölbchen in einem Wasserbad von 50° ($\pm 2^\circ$) durch 3 Stunden erwärmt.

Hierauf wird die obere Schicht noch warm in einen passenden Scheidetrichter abgegossen und dreimal mit je 10 cm^3 Tetra nachgespült, wobei der gebildete teerige Bodensatz möglichst vollständig im Kölbchen zu verbleiben hat; zur Beseitigung des SbCl_5 wird sodann die Tetralösung im Scheidetrichter dreimal mit Salzsäure einige Minuten kräftig ausgeschüttelt und zwar zunächst mit 30 cm^3 einer Mischung aus 2 Tl. konzentrierter HCl und 1 Tl. Wasser, hierauf mit 30 cm^3 einer Mischung aus 1 Tl. konzentrierter HCl und 2 Tl. Wasser und schließlich mit 10 cm^3 einer Mischung aus 1 Tl. konz.

HCl und 9 cm³ Wasser. Allfällig auftretende Zwischenschichten bleiben bei der Salzsäure. Die gesamten salzsauren Waschflüssigkeiten werden dreimal mit je 20 cm³ Tetrachlorkohlenstoff ausgeschüttelt und die Tetralösung mit den früheren Tetra-Auszügen vereinigt.

Die gesamten Tetra-Auszüge werden nun in einem gewogenen Kölbchen zunächst am absteigenden Kühler verdampft, hierauf werden die letzten Anteile des Lösungsmittels durch Ausblasen mit Kohlensäure bei 100° entfernt, schließlich wird im Trockenschrank bei 100° etwa 1 Stunde bis zum konstanten Gewicht getrocknet und gewogen.

Zur nochmaligen Behandlung mit SbCl₅ wird das nicht angegriffene Paraffin mit 20 cm³ Tetra wieder in ein Rundkölbchen mit Schliff gespült und mit 10 cm³ SbCl₅ in genau gleicher Weise behandelt. Die Behandlung wird noch ein drittes Mal durchgeführt und ist abgeschlossen, wenn die Auswage der 3. Behandlung von der der 2. Behandlung um weniger als etwa 0,1 g differiert. Anderenfalls muß noch ein viertes Mal mit SbCl₅ zur Reaktion gebracht werden. Das Gewichtsmilimum der Auswage, von der Einwage abgezogen, ergibt die vorhandene Menge Isoparaffin.

Die oben genannten Testbestimmungen lieferten Ergebnisse, die aus den Kurven der Fig. I ersichtlich sind. Als gefundener Isoparaffingehalt gilt das Kurvenmaximum. Es können daraus folgende Schlußfolgerungen gezogen werden:

- 1) Reine n-Paraffine bleiben auch bei mehrmaliger Behandlung mit SbCl₅ im Gewicht praktisch unverändert ($\pm 3\%$). Die gelegentlich zu beobachtende geringfügige Gewichtszunahme dürfte mit der Aufnahme kleiner Mengen Chlor infolge der chlorierenden Wirkung des SbCl₅ zu erklären sein.
- 2) Die reaktionsfähigen Isoparaffine und Hydroaromaten des Paraffinöls werden rasch zur Reaktion gebracht. Auch die öligen Isoparaffine des Fischergatsches reagieren zu über 80% mit SbCl₅. Der verbleibende Rest erstarrt meist kristallin, dürfte daher

vorwiegend aus den in den Proben noch enthaltenen n-Paraffinen bestehen.

- 3) Die synthetischen Isoparaffine von Herrn Dr. Nienburg der Kettenlänge $< C_{35}$ (C_{24} : $C_6H_{13} \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH \cdot C_6H_{13}$,
 $\quad \quad \quad C_4H_9 \quad \quad \quad C_4H_9$)
 C_{32} : $C_8H_{17} \cdot CH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH \cdot C_8H_{17}$)
 $\quad \quad \quad C_6H_{13} \quad \quad \quad C_6H_{13}$)

reagieren zu etwa 83% als Isoparaffine. Der Fehlbetrag ist vielleicht so zu erklären, daß auch hier neben der Bildung der in Tetra unlöslichen Anlagerungsverbindung auch Chlorderivate entstehen, die in Tetra löslich sind, mit $SbCl_5$ nicht weiter reagieren und daher als n-Paraffine erfaßt werden. Es ist naturgemäß möglich, daß es auch Isoparaffine von besonderem Aufbau gibt, die mit $SbCl_5$ nicht oder nur schwer reagieren; wahrscheinlich trifft dies für quartäre Paraffine zu. Es wird daher beim Vorliegen von sehr isoparaffinreichen Proben mit einem gewissen Fehlbetrag gerechnet werden müssen.

- 4) Mischungen aus n-Paraffinen mit Isoparaffinen verhalten sich entsprechend ihrem Mengenverhältnis additiv.

Bezüglich des Geltungsbereiches des Verfahrens ist noch darauf hinzuweisen, daß n-Paraffine der C-zahl $> C_{40}$ nicht anwesend sein dürfen, da solche hochmolekulare Paraffine in Tetra nicht mehr ausreichend löslich sind. Ferner müssen flüchtige Stoffe sowie O-haltige und ungesättigte Verbindungen vorher entfernt werden, andernfalls schließt die gefundene Menge Isoparaffin auch die ungesättigten und die O-haltigen Verbindungen ein. Insbesondere bei synthetischen Paraffinen empfiehlt es sich durch Vakuumdestillation die Fraktion 120-250° (0,5-1 mm Hg) entsprechend der Kettenlänge von etwa C_{16} - C_{32} zu gewinnen und darin mit $SbCl_5$ die Isoparaffinbestimmung durchzuführen.

Isoparaffinbestimmung in natürlichen Paraffinen
und Ozokeriten.

Die Kurven der Fig. II zeigen den Verlauf der Isoparaffinbestimmungen in einigen handelsüblichen Naturparaffinen und Natur-Ozokeriten.

Die Paraffine zeigen je nach Ursprung und Reinheitsgrad verschiedene Isoparaffingehalte. Auffallend wenig Isoparaffine enthielten zwei Paraffine aus Niederländisch-Indien (von Herrn Dr. Jahrstorfer).

Natürliche Ozokerite wiesen etwa 50% Isoparaffine auf. Der Isoparaffingehalt scheint sich bei der Raffination zu erniedrigen.

TTH-Paraffin entspricht in seinem Isoparaffingehalt von etwa 14% etwa dem Riebeck-Braunkohlenparaffin.

Der Isoparaffingehalt des Fischergatsches.

(Fig. III.)

Unbehandelter Fischergatsch zeigt einen sehr beträchtlichen Gehalt an Isoparaffinen und zwar 40% in einer älteren und 45% in einer neueren Lieferung.

Von Herrn Dr. Kürzinger wurde unbehandelter Fischergatsch durch Umkrystallisieren aus Methyläthylketon in 50% öligen Extrakt und 50% krystallisiertes Raffinat getrennt. Der Reaktion mit $SbCl_5$ unterworfen, zeigte der Extrakt 70%, das Raffinat 6% Isoparaffine an. Im Durchschnitt ergibt sich daraus ein Isoparaffingehalt von 38% im Fischergatsch. Ausführlichere Angaben wird Herr Dr. Kürzinger mitteilen.

In diesem Zusammenhang sei auf die Ergebnisse des eingangs zitierten Internen Berichts hingewiesen, demzufolge das Raffinat, auf Fettsäuren $C_{10}-C_{13}$ verarbeitet, nur schwachen (Geruchwerte 2-3), der ölige Extrakt aber einen ungemein starken Hautgeruch (Geruchwerte > 8) zeigte, während unbehandelter Fischergatsch, Fettsäuren $C_{10}-C_{13}$ mit einem Geruch von 7-8 liefert.

Auch von Herrn Dr. Kürzinger hergestellte und von O-haltigen sowie ungesättigten Verbindungen befreite Fraktionen der öligen Anteile des Fischergatsches zeigten Isoparaffingehalte von etwa 80% an.

Der Isoparaffingehalt von Paraffinen der
Mitteldrucksynthese.

I. Mitteldruckparaffin nach Fischer-Martin, Sendung der Ruhrchemie
A.G. vom Dez. 1938.

Aus dem Rohparaffin wurde durch Fraktionierung im Vakuum eine Mittelfraktion vom Siedepunkt 120-250° (0,8 mm) gewonnen. Isoparaffingehalt mit SbCl_5 (Doppelbestimmung) 5%, 2%.

50 g der Mittelfraktion wurden in 100 cm^3 Methyläthylketon in der Wärme gelöst, zunächst auf Zimmertemperatur und hierauf 2 Stunden auf +5° abgekühlt, auf der eisgekühlten Nutsche abgesaugt und zweimal mit je 30 cm^3 eisgekühltem Butanon nachgewaschen. Nach dem Verdampfen des Butanons wurden 14,5% Extrakt erhalten, der einen Isoparaffingehalt von 30% zeigte. Daraus ergibt sich für die gesamte Mittelfraktion ein Isoparaffingehalt von 4,4 %, einschließlich vielleicht in geringer Menge vorhandener O-haltiger und ungesättigter Verbindungen.

II. Mitteldruckparaffin von Herrn Dr. Kotschmar, Vers.-Nr. 271
vom 21.3.39.

Die obigen Versuch entsprechende Mittelfraktion zeigte bei 3 Bestimmungen einen Isoparaffingehalt von 3,2 und 1 %.

Die Raffination mit Methyläthylketon ergab 16,3 % Extrakt von Isoparaffingehalt 24%. Daraus berechneter Isoparaffingehalt der gesamten Mittelfraktion: 3,9%, einschließlich O-haltiger und ungesättigter Verbindungen.

Aus den beiden Beispielen, die einem ausgedehnteren Versuchsmaterial entnommen sind, ergibt sich die wichtige Tatsache, daß

die Paraffine der Mitteldrucksynthese im Gegensatz zum Fischer-gatsch praktisch isoparaffinfrei (Isoparaffingehalt $< 5\%$) sind. Eine interessante Ausnahme bildet ein Mitteldruckparaffin (Dr. Kotzschmar, Vers. D 84) aus Synthesegas 40 % CO, das etwa 15 % Isoparaffine (einschließlich der Olefine) in der Mittelfraktion enthielt.

Geruchsproben an Seifen aus Mitteldruckparaffinen.

Aus der Probe II (Mittelfraktion des Paraffins Dr. Kotzschmar, Vers.-Nr. 271) wurde von Herrn Dr. Kürzinger durch Paraffinoxidation und Aufarbeitung nach dem Extraktionsverfahren die Rohsäure hergestellt; diese wurde nach der Seifenverdampfung im Kölbchen auf Fettsäuren C₁₀-C₁₃ aufgearbeitet und ein nur schwacher Geruch (Note 3) festgestellt. (S. ~~134~~¹³⁵ Bericht Nr. 134 S. 6.)

Ferner wurde das Mitteldruckparaffin Fischer-Martin von Herrn Dr. Nienburg gekraakt und sowohl unhydriert als auch in hydrierter Form oxydiert. Die Geruchsprobe der in üblicher Weise isolierten Fettsäuren C₁₀-C₁₃ ergab in beiden Fällen nur schwachen Hautgeruch (Note 3).

Die Mitteldruckparaffine lassen demnach Seifen erwarten, die im Geruch den Seifen aus Fischergatsch sehr stark überlegen sind und vermutlich auch die Seifen aus Riebeck-Paraffin geruchlich übertreffen werden.

Die Versuche werden in dieser Richtung fortgesetzt.

Vergleich der Erstarrungspunkte von Paraffinen
der drucklosen und der Mitteldrucksynthese.

Der erhebliche Unterschied der Paraffine aus druckloser und Mitteldrucksynthese bezüglich ihres Isoparaffingehaltes konnte auch durch Vergleich der Erstarrungspunkte von Fettsäuren entsprechendem Molekulargewichtes bestätigt werden. Bekanntlich zeigen die Isoparaffine in der Regel wesentlich tiefere Schmelzpunkte wie die n-Paraffine.

Hierzu wurde die verwendete Mittelfraktion durch langsame Vakuumdestillation in 10 Fraktionen zerlegt und von jeder Fraktion das Molekulargewicht und der Erstarrungspunkt bestimmt. Die Molekulargewichte wurden im Beckmann-Apparat nach dem Siedeverfahren in Benzol bestimmt (Fehlergrenze etwa $\pm 2-4\%$); die Erstarrungspunkte wurden im Shu-koff-Kölbchen gemessen, wobei gegenüber den üblichen Bestimmungen mit dem rotierenden Thermometer nur geringfügige Unterschiede auftraten.

Aus den Molekulargewichten wurden nach den Daten von Egloff die Schmelzpunkte der entsprechenden n-Paraffine berechnet und mit den gemessenen Erstarrungspunkten verglichen. Bei n-Paraffinen treten bekanntlich im Gemische der Homologen keine Schmelzpunktdepressionen ein, so daß eine derartige Interpolation statthaft ist. Je besser die Kurven der mittelbar gemessenen EP. mit denen aus den Molekulargewichten berechneten Schmelzpunkten übereinstimmen, umso geringer ist der Gehalt an niedrigschmelzenden Isoparaffinen.

Man erkennt, daß die beiden Kurven bei dem Mitteldruckparaffin (Fig. IV und V) weitgehend übereinstimmen, während beim Fischergatsch (Fig. VI) erhebliche Unterschiede von $10-15^{\circ}$ ersichtlich sind.

Zusammenfassung.

Es wurde unter Abänderung der Schaarschmidt'schen Reaktion mit Antimonpentachlorid ein Verfahren ausgearbeitet, das den Gehalt von Isoparaffinen in Weich- und Hartparaffinen (Kohlenstoffanzahl von etwa $C_{16}-C_{35}$) auf 2-5 % genau anzugeben gestattet.

In zahlreichen natürlichen Paraffinen und Ozokeriten sowie in Gatschen und Paraffinen aus der Fischersynthese (drucklos und bei Mitteldruck) wurde nach dem neuen Verfahren der Isoparaffingehalt bestimmt.

Die Paraffine aus der Mitteldrucksynthese zeigten im Gegensatz zum drucklos gewonnenen Fischer-gatsch einen auffallend niederen Gehalt an verzweigten Kohlenwasserstoffen und sind daher für die Herstellung geruchsschwacher Seifen durch Paraffinoxidation besonders geeignet.

Leithe

Die vorstehenden Untersuchungen wurden in der Gruppe Dr. Luther neben anderen Arbeiten in der Zeit von März bis Mai 1939 ausgeführt.

LLH

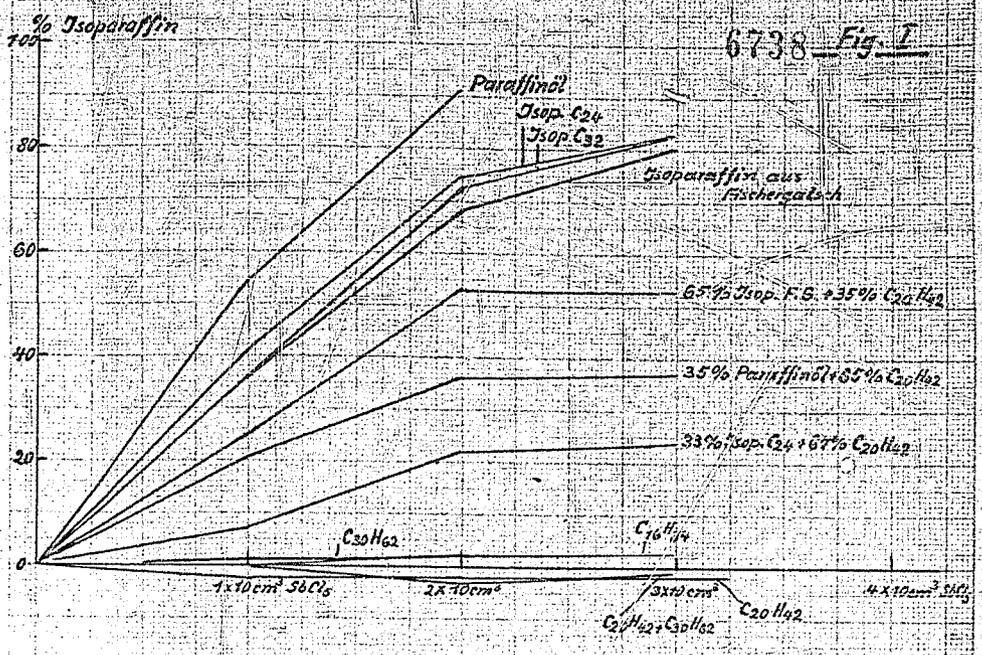
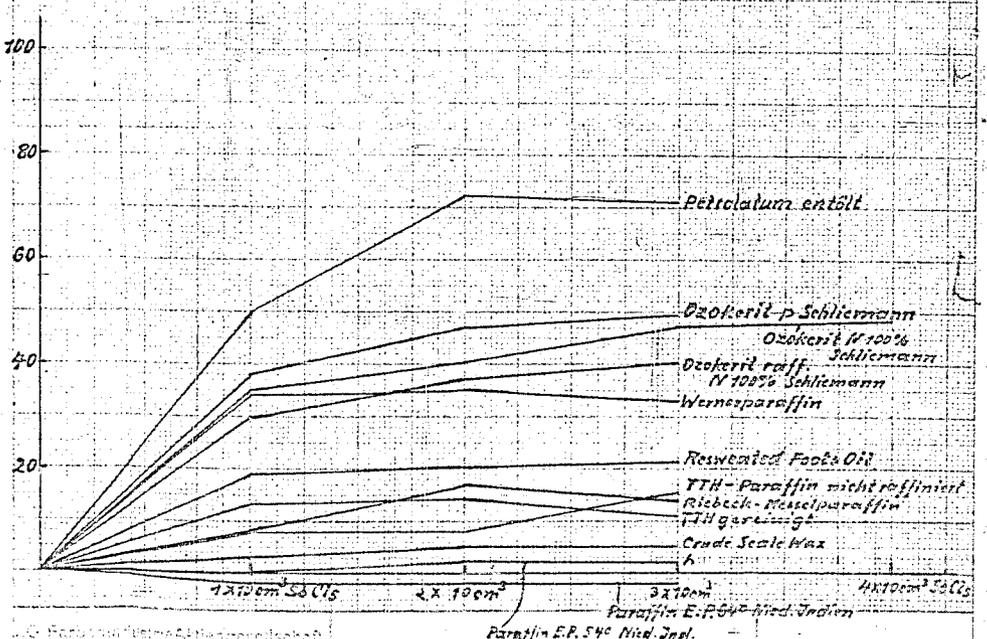


Fig. II



© Paraffin- und Wachfabrikation, Leipzig, 1904.

Paraffin E.P. 54° Nied. Ind. Juel.

% Isoparaffin

6739

Fig. III

Fischer-Bassch:

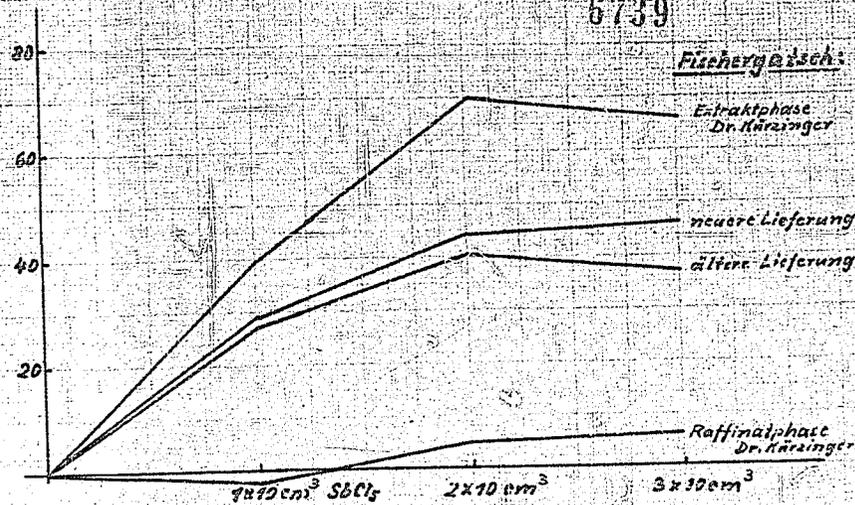


Fig. IV

Erstarrungspunkte von
Fraktionen aus
Mitteldruckparaffin.

Dr. Kofeschmar. Vers. 291.

x gemessen

o berechnet aus Mol.-Gew.

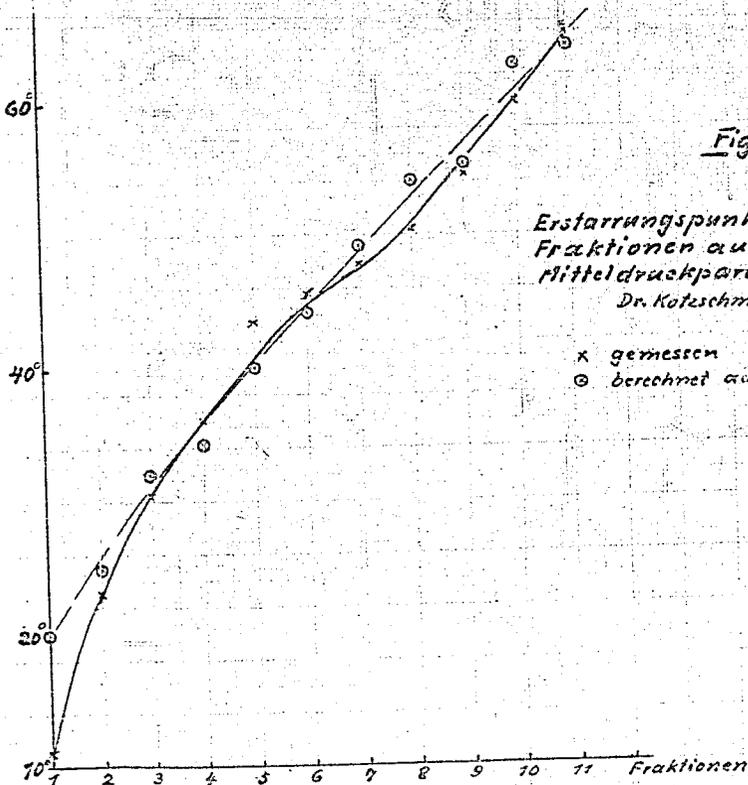


Fig. I

6728

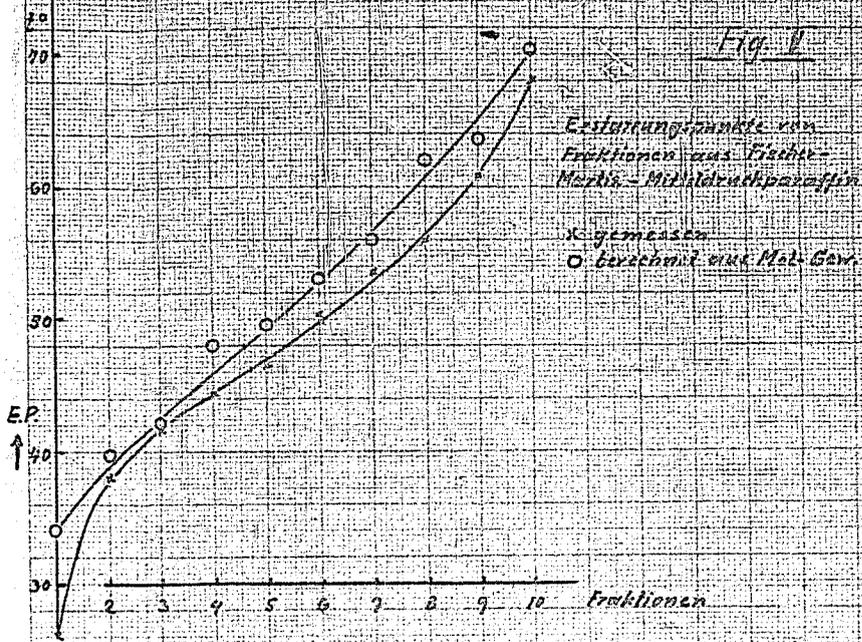


Fig. II

