

ungünstig bei der Methanvergiftung, worauf wir bereits im Labor-Bericht Nr. 1652 hingewiesen haben. Ähnlich wirkt Kalzium in Abwesenheit anderer Zuschläge (Tabelle 4). Die Tabelle 5 schließlich läßt erkennen, daß auch bei Sauerstoffvergiftung Kalium Kontaktschädigung begünstigt, desgleichen Kalzium bei gleichzeitiger Abwesenheit von Aluminium.

Ausser der tabellarischen Zusammenstellung geben wir einen Teil unserer Versuchsergebnisse in Diagramm (Figur 1-5) wieder. In gleicher Weise wie in Bericht 1652 ist Abszisse die Versuchsdauer in Stunden, Ordinate ist die NH_3 -Ausbeute. Figur 1 stellt dar Schwefelwasserstoffvergiftung

"	2	"	"	Phosphorwasserstoff	"
"	3	"	"	Methan	"
"	5	"	"	Sauerstoff	"

Insgesamt ergibt ein Vergleich des Verhaltens der verschiedenen untersuchten Kombinationen gegenüber den verschiedenen Kontaktgiften folgendes.

Fe Al Ca K.

Der kalziumhaltige Betriebskontakt zeigt gegen Sauerstoff etwa die gleiche Empfindlichkeit wie der kalziumfreie. Eine merkliche Schädigung tritt bei einem Gehalt von 0,003 % Sauerstoff auf. Gegen Schwefelwasserstoff hingegen ist der Kontakt erheblich resistenter als der Eisen-Aluminium-Kalium-Betriebskontakt, was besonders deutlich in Figur 1 erkennbar ist. Gegen Phosphorwasserstoff ist er wieder deutlich schlechter und gegenüber der Methanvergiftung verhalten sich beide Kontakte etwa gleich. (Siehe Figur 3 und Figur 4). Figur 6 zeigt in zwei Anschliffbildern die für die PH_3 -Vergiftung charakteristische Erscheinung, daß an den Korngrenzen und grösseren Poren der Kontaktkörner eine anders gefärbte Zone entsteht, in der das Giftgas reagiert hat.

Fe Ca.

Von Kontakten, die nur Eisen und Kalzium enthalten, haben wir zwei mit verschiedenem Kalziumgehalt untersucht und zwar einen mit 1,23% CaO (1054) und einen mit 2,52% CaO (1013). Beide Kontakte sind gegen Sauerstoff außerordentlich empfindlich wie Figur 5 zeigt und zwar auch empfindlicher als reines Eisen. Die Empfindlichkeit von Kontakt 1013 ist etwa vergleichbar mit der des Eisen-Kalium und beide Kontakte sind empfindlicher als der kalziumhaltige Betriebskontakt. Es ist also

festzustellen, dass Kalzium die Kontakte in gleicher Weise sauerstoffempfindlich macht wie Kalium und dass Al_2O_3 , genau wie dies früher auch schon beim Oppauer Betriebskontakt gefunden wurde, diese Sauerstoffempfindlichkeit wieder herabdrückt, eine Tatsache, die man als Hinweis auf eine Verbindungsbildung mit Aluminiumoxyd deuten kann.

Gegen Schwefelwasserstoffvergiftung ist der FeCa-Kontakt ziemlich empfindlich (Figur 2), jedoch ist deutlich eine Abhängigkeit der Empfindlichkeit vom Kalziumgehalt festzustellen in dem Sinne, daß steigende Mengen Ca die Giftempfindlichkeit vermindern. Auch gegen Phosphorwasserstoff verhalten sich die beiden FeCa-Kontakte verschieden und zwar ist hier der mit geringem Kalziumgehalt deutlich resistenter als der mit höherem. Auch gegen Methan macht sich die Menge des zugefügten Kalziums etwas bemerkbar, jedoch wieder in dem Sinn, dass die Giftfestigkeit des Kontaktes mit höherem Kalziumgehalt ~~(2,33)~~ wird. Die Wirksamkeit des Kontaktes mit höherem Kalziumgehalt (1013) wird von Methan etwa in gleicher Weise herabgesetzt wie bei dem Oppauer oder Leunaer Betriebskontakt.

Fe Al Ca.

Auch bei den FeCaAl-Kontakten wurden solche mit verschiedener Zusammensetzung untersucht und zwar:

Kontakt-Nr.	Al_2O_3	CaO
1206	3,8	3,8
24.5.	2,5	2,7
3014	2,6	1,35
1055	1,66	0,62

Gegen Sauerstoff sind alle diese Kontakte verhältnismässig wenig empfindlich. Es wurde schon oben darauf hingewiesen, daß die Sauerstoffempfindlichkeit der Komponente Ca durch den Zusatz von Aluminium wesentlich gemildert wird.

Gegenüber dem Schwefelwasserstoff sind die Kontakte ziemlich fest (vgl. Figur 2) und zwar erweisen sie sich umso giftfester, je mehr Kalzium sie enthalten, wobei jedoch die Überschreitung eines Grenzwertes von etwa 1,4 % nicht mehr viel ausmacht. Diese Kontakte liegen bezüglich ihrer Giftfestigkeit ^{gegen H_2S} schon in der Nähe des kalium-

haltigen Kalzium-Betriebskontaktes und überragen bereits den FeAlK-Kontakt. Man sieht also auch hier, daß das Kalzium auch dem Schwefelwasserstoff gegenüber die Rolle des Kaliums spielen kann, ja es sogar gegebenenfalls noch übertrifft.

Gegen Phosphorwasserstoff macht sich wieder die Anwesenheit von Aluminium in der schon früher beobachteten Art deutlich bemerkbar. So ist z.B. der Kontakt 1055 resistenter als der kalziumhaltige Betriebskontakt und nur wenig schlechter als der kalziumfreie, während der Kontakt 1206 bereits schlechter als der kalziumhaltige Betriebskontakt ist. Die Kontakte 1014 und 1055 verhalten sich etwa gleich, obwohl 1014 mehr Aluminium enthält als 1055. Hier tritt vielleicht eine gewisse Kompensation durch den ebenfalls erhöhten Kalziumgehalt ein. Dasselbe gilt für einen Vergleich des Kontaktes 24.5. gegenüber 1206. Bemerkenswert scheint uns zu sein, daß die Steigerung des Kalziumgehaltes die Kontakte hier nicht in gleicher Weise schwächt wie bei den FeCa-Kontakten, was wiederum auf eine Verbindungsbildung zwischen Kalzium und Aluminium hinweist.

Gegen Methan sind alle FeAlCa-Kontakte sehr resistent -es zeigt dieses Figur 4- und zwar scheinbar unabhängig von der Konzentration der Zuschläge. Da die Kombination FeCaAl außerdem ziemlich giftfest gegen Schwefelwasserstoff ist, scheint uns dieser kaliumfreie Kontakt eine recht günstige Kombination darzustellen, insbesondere für den Endkreislauf, in dem größere Methanmengen vorhanden sind.

Fe Ca K

Der FeCaK-Kontakt, dessen Sauerstoffempfindlichkeit bereits oben besprochen wurde, verhält sich gegen Schwefelwasserstoff genau wie ein FeCa-Kontakt mit gleichem Kalziumgehalt, also ähnlich den kalziumhaltigen Betriebskontakten und besser wie der alte Oppauer Betriebskontakt. Auch gegen Phosphorwasserstoff ist der FeCaK-Kontakt ebenso resistent wie die Kombination FeCa und erheblich besser als die beiden aluminiumhaltigen Betriebskontakte. Figur 4 zeigt, daß gegen Methan die Kombination FeCaK sehr schlecht ist und zwar deutlich schlechter noch als FeCa und viel schlechter als die beiden Betriebskontakte. Hier scheint also der Einfluß des Kaliums durch Kalzium noch verstärkt zu werden.

7104

Zusammenfassung.

Die Untersuchung des kalziumhaltigen Ammoniak-Betriebskontaktes nach der im Laboratoriums-Bericht Nr.1652 beschriebenen Methode führte zu folgenden Ergebnissen:

- 1) Kalzium macht die Kontakte ziemlich fest gegen Vergiftung mit Schwefelwasserstoff und zwar wird durch diesen Zuschlag der alte Eisen-Aluminium-Betriebskontakt erheblich verbessert.
- 2) Die Methanempfindlichkeit und die Sauerstoffempfindlichkeit des kalziumhaltigen Betriebskontaktes ist etwa die gleiche wie die des alten kalziumfreien Kontaktes, jedoch verhält er sich gegen Phosphorwasserstoff deutlich schlechter.
- 3) Kalzium an sich wirkt in ähnlicher Weise wie Kalium z.B. gegen Methan und Sauerstoff.
- 4) Der bereits früher erhobene Befund, daß Aluminium die Kontakte besonders empfindlich gegen Phosphorwasserstoff macht, wird durch die hier angeführten Versuche bestätigt.
- 5) Es zeigt sich, daß eine Kombination FeCaAl mit gleichen Kalzium- und Aluminiumgehalten wie der Betriebskontakt sich durch besondere Resistenz gegen Methan bei guter Festigkeit gegen Schwefelwasserstoff auszeichnet.
- 6) Es werden Tabellen gegeben, in denen eine Anzahl Ca-haltiger und Ca-freier Kontakte angeordnet sind in der Reihenfolge ihrer Empfindlichkeit gegen die Gifte Schwefelwasserstoff, Phosphorwasserstoff, Methan und Sauerstoff.

yo. B. u. Peters

Die Arbeiten wurden ausgeführt im Ammoniaklabor. Oppau in der Zeit von Dezember 1940 bis September 1941.

7105

7105

AMMONIACKLABORATORIUM OPPAU

Labor-Bericht Nr. *1672*
26.11.1921.

Dr. E. Barthelomé.

Über die Umsetzungsgeschwindigkeit des CO an
Braunoxyd-Kontakt bei höheren Drucken.

Zurück an
Stiickstoffbäckerei Op.

Zurück an
Stiickstoffbäckerei Op.

1340
EA-7328 *Sto/29/1328*

Nr. Nr.

AMMONT SA E

7106

AMMONIAKLABORATORIUM OPPAU

26.11.1941
Dr.E.B./Br.

Über die Umsetzungsgeschwindigkeit des CO an
Braunoxyd-Kontakt bei höheren Drucken.

gez. G. Wietzel

Übersicht

Es ist bekannt, daß man den Braunoxyd-Kontakt bei höheren Drucken stärker belasten kann als bei Niederdruck und es ist ebenfalls bekannt, daß diese Belastbarkeit keineswegs proportional mit dem Druck zunimmt. Systematische Versuche über die Wirksamkeit des Kontaktes in Abhängigkeit von Totaldruck sind jedoch anscheinend noch nicht vorgenommen worden.

Im Versuchsbetrieb Op. 462 wird seit 2 Jahren im Maßstab von 50-200 m³/h das Problem bearbeitet, das Entspannungsgas der Butylfabrik unter Druck von Methan zu befreien und anschließend ohne Zwischenkühlung an Braunoxyd-Kontakt das CO zu konvertieren, sodaß das Gas ohne Entspannung der Ammoniaksynthese vor der Druckwasserwäsche zugeführt werden kann. Im Rahmen dieser Versuche bot sich die Möglichkeit, die Frage der Druckabhängigkeit der Aktivität des Braunoxyds etwas genauer zu untersuchen; über diese Versuche, die nunmehr zu einem vorläufigen Abschluß gekommen sind, soll im Folgenden berichtet werden. Das wesentliche Resultat dieser Versuche ist, daß bei Steigerung des Druckes von 1 auf 11 ata das Kontaktvolumen (bei gleichem Umsatz und gleicher Temperatur) sich etwa auf den 3. Teil reduzieren läßt. Eine weitere Steigerung des Druckes bringt keine merkliche Verkleinerung des Kontaktvolumens mehr mit sich.

1) Einzelheiten zur experimentellen Durchführung der Versuche.

Die Versuche wurden mit dem Entspannungsgas der Butylfabrik durchgeführt, das in einer vorangehenden Stufe von Kohlenwasserstoffen befreit wurde. Zum Unterschied gegen das in der Gasfabrik zur Konvertierung gelangende Gas ist dieses Gas völlig schwefelfrei. Außerdem enthält es merklich weniger CO. Seine durchschnittliche Zusammensetzung betrug etwa 32 % CO, 6% CO₂, 54 % H₂, 6% N₂. Da die Eingangsanalyse ziemlich Schwankungen unterlag, ist in den Tabellen für jeden Versuch die betreffende Analyse mit aufgeführt.

Die Versuche wurden in zwei verschiedenen Apparaturen durchgeführt. Für die Versuche bei Atmosphärendruck wurde der in Bild 1 gezeigte Kontaktofen benutzt. Das Entspannungsgas wurde zunächst in einem CH₄-Konverter unter Zugabe von Luft und O₂ von Methan befreit. Das Spaltgas wurde dann in einem Kühler auf seinen Taupunkt gekühlt. Über die Leitung (2) konnte dem Spaltgas Fremddampf zugesetzt und das gewünschte Verhältnis von H₂O zu CO eingestellt werden. Anschließend wurde das Gas durch eine kleine mit O₂ unterhaltene Flamme (3) auf die Temperatur erwärmt, mit der es auf den Braunoxyd-Kontakt gefahren werden soll. Der Kontaktofen bestand aus einem Rohr von 40 cm ϕ und 3 m Höhe, das außen mit einer 25 cm dicken Schicht von Diatomitsteinen isoliert war. In das Rohr waren auf einem Rost von unten nach oben ansteigend 1/2 m Schamottesteine, 1 m Braunoxyd-Kontakt der üblichen Körnung und wieder 1/2 m Schamottesteine eingefüllt. Der Ofen entsprach also einer Schicht des in der Gasfabrik verwendeten Schachtofens. In der Mitte des Ofens und unmittelbar an der Wand waren 2 Thermoelemente derart angebracht, daß sie durch die ganze Länge des Ofens gezogen werden konnten. Bei den Versuchen zeigte sich, daß das äußere Thermoelement $\sim 10^\circ$ tiefer anzeigte als das mittlere Element. Die Isolierung hätte also besser sein können. Als Eingangstemperatur des Gases wurde die vom mittleren Element in der oberen Schamotteschicht angezeigte Temperatur genommen, als Temperatur am Kontaktende die höchste beim Durchziehen des mittleren Elementes gefundene Temperatur. Gasproben zur Ermittlung der Zusammensetzung des Trockengases und des Wassergehaltes konnten vor und hinter dem Konverter entnommen werden.

Für die Durchführung der Druckversuche wurde die in Bild 2 gezeigte Apparatur genommen. Die Leitungsführung und die Betriebsweise ist die gleiche wie bei den Niederdruck-Versuchen. Der Ofen selbst bestand aus einem Druckrohr von 50 cm ϕ und 2,75 m Höhe. Die Isolierung war innen angebracht. Da nur eine begrenzte Menge Entspannungsgas zur Verfügung stand, wurde der Innendurchmesser je nach dem Betriebsdruck und der erwünschten Verweilzeit zwischen 20 und 10 cm variiert. Die Höhe der Kontaktschicht betrug wieder 1 m. Die Temperatur am Kontakteingang und am Kontaktende wurde durch fest angebrachte Thermolemente gemessen. Da der Hochdruckdampf in Leitung (2) nur mit 8-10 ata zur Verfügung stand, konnte das Verhältnis $H_2O:CO$ bei den höheren Drucken nicht mehr beliebig eingestellt werden. Durch Änderung der Fahrweise des vorgeschalteten CH_4 -Konverters konnte das Verhältnis von $H_2O:CO$ zwischen 1,8 und 2,4 variiert, der übliche Wert von 3:1 jedoch nicht erreicht werden. Der Einfluß des Wasserüberschusses auf die Ansprinkurve wurde deshalb in einer gesonderten Versuchsserie untersucht.

2.) Ergebnisse.

a) Der CO-Umsatz in Abhängigkeit vom Druck bei gleicher Verweilzeit. Bei der Niederdruck-Konvertierung wird im allgemeinen mit einer Kontaktbelastung von ungefähr 550 m^3 Gas (15° , 735 mm Hg) pro m^3 Kontakt gefahren. Es wurde daher zunächst eine Serie von Versuchen ausgeführt, bei denen bei steigenden Drucken von 1 bis 16 ata die Kontaktaktivität bei einer Belastung von ungefähr $540 \cdot \text{P} \cdot \text{m}^3$ pro m^3 Kontakt festgestellt wurde. Bei jedem Druck wurde die Einfahrttemperatur variiert und der CO-Gehalt im Endgas festgestellt. Als Maß für die Kontaktaktivität wurde der erreichte CO-Umsatz in Prozenten des bei der gemessenen Endtemperatur und der jeweiligen Eingangsanalyse möglichen Umsatzes gewählt. Auf diese Weise wurde die Veränderung der Gleichgewichtskonstanten mit der Temperatur eliminiert. Die Ergebnisse dieser Versuchsserie sind in Tabelle 1 zusammengefaßt. Außerdem ist in Bild 3 der erreichte CO-Umsatz in Prozenten des bei der Ausfahrttemperatur maximal möglichen Umsatzes in Abhängigkeit von der Einfahrttemperatur für die bei verschiedenen Drucken gefahrenen Versuche aufgetragen. Dieses Bild zeigt ganz anschaulich das wichtige Ergebnis, daß die absolute Menge des umgesetzten CO bei gleicher Temperatur und gleicher Verweilzeit nicht proportional dem Druck ansteigt,

./.

daß man also unter gleichen Bedingungen die Druckkonvertierung nicht mit dem P-fachen Durchsatz fahren kann wie bei der Niederdruck-Konvertierung. Wenn dies der Fall wäre, müßten die Kurven für alle Drucke zusammenfallen. Bild 3 zeigt ganz deutlich, daß dieses nicht zutrifft. Will man vielmehr bei einem Druck von 16 ata bei gleicher Verweilzeit die 16-fache CO-Menge umsetzen wie bei 1 ata, so muß die Einfahrttemperatur und damit die Betriebstemperatur um rund 70° erhöht werden. Erst die Steigerung um diese 70° erhöht die Kontaktaktivität soweit, daß man eine Belastung von $540.16 = 8600 \text{ m}^3$ (15° , 735 mm) / m^3 Kontakt fahren kann.

b) Die Abhängigkeit des CO-Umsatzes von der Betriebstemperatur und der Verweilzeit bei konstantem Druck.

Die Notwendigkeit dieser beträchtlichen Temperatursteigerung läßt sofort die Frage auftauchen, wie weit man schon bei konstantem Druck eine Verkürzung der Verweilzeit, d.h. eine Steigerung der Kontaktbelastung allein durch eine Erhöhung der Betriebstemperatur wettmachen kann. Es wurden deshalb bei $P = 7$ ata und $P = 16$ ata Versuche gefahren, in denen die Verweilzeit im Verhältnis 1:2 variiert wurde. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengefasst, die in der gleichen Weise angelegt ist wie Tabelle 1. Sie sind außerdem in Bild 4 für den Betriebsdruck 7 ata und in Bild 5 für den Betriebsdruck 16 ata dargestellt. Obwohl die einzelnen Meßpunkte etwas streuen, weil die Eingangsanalyse verhältnismäßig stark schwankt und vor allem der Wassergehalt sich nur schlecht einstellen ließ, so zeigen doch die beiden Bilder ganz klar, daß man sowohl bei 7 ata wie bei 16 ata durch eine Steigerung der Temperatur um rund 30° die Kontaktaktivität verdoppeln kann. Für eine Temperatursteigerung von 10° ergibt sich daraus eine Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit um den Faktor $\sqrt[3]{2} = 1,26$. Zu einem ähnlichen Ergebnis ist Laupöhler (Ind.Eng.Chem.30, 578, (1938)) gekommen, der bei Versuchen unter Atmosphärendruck mit einem allerdings nicht näher gekennzeichneten Kontakt und merklich verschiedener Gaszusammensetzung für 10° Temperatursteigerung ein Anwachsen der Geschwindigkeitskonstanten um den Faktor 1.23 gefunden hat.

Wendet man dieses Ergebnis auf die im vorausstehenden Absatz beschriebenen Versuche bei 1 ata und 16 ata an, so sieht man, daß die Steigerung der Reaktionstemperatur um 70° schon eine Erhöhung der Umsatzgeschwindigkeit um den Faktor $1.26^7 = 5$ bringt. Nur die weitere Steigerung um den Faktor $\frac{16}{5} = 3,2$ wird durch die Erhöhung des Betriebsdruckes von 1 ata auf 16 ata herbeige-

./.

TAPELLE 1:

Versuchs- Nr.	Druck ata	Durchsatz m ³ Gas/m ² Kontakt	Eingangsanalyse (%) CO CO ₂ H ₂	m ³ H ₂ /m ³ CO r ein	T aus	% CO im Endgas in % d.max. Umsatzes	Umgesetzte Teile CO
1	1	580 · 1	30,1 1,4 50,7 98,6	3,3	276	24,9	14,5
2	1	580 · 1	28,6 8,4 50,5 94,9	3,3	291	20,0	27,4
3	1	580 · 1	28,6 9,0 52,0 96,1	3,3	308	14,8	47
4	1	580 · 1	28,7 8,7 49,5 97,9	3,4	316	10,4	66
5	1	580 · 1	28,0 8,4 48,3 98,5	3,5	326	5,9	86,4
6	1	580 · 1	28,0 8,8 48,7 99,3	3,5	351	5,9	86,5
12	7	400 · 7	32,4 4,8 54,0 81,2	2,4	356	15,0	59
13	7	400 · 7	30,8 4,6 54,6 80,0	2,5	362	10,8	78
14	7	400 · 7	31,6 5,2 53,8 80,7	2,6	375	9,4	87
15	7	400 · 7	32,4 5,2 52,5 78,8	2,3	390	9,0	90
43	11	540 · 11	32,9 6,0 49,0 58,8	1,8	343	24,6	29
44	11	540 · 12	32,9 6,2 50,0 58,9	1,8	363	16,9	57
45	11	540 · 11	33,7 6,3 45,9 64,4	1,9	383	13,5	76
46	11	540 · 11	31,4 6,2 48,1 61,5	2,0	403	11,6	81
52	16	540 · 16	34,4 5,2 48,9 59,1	1,7	385	17,1	62
53	16	540 · 16	34,0 4,8 49,0 59,5	1,8	389	14,6	74
54	16	540 · 16	34,1 5,0 49,4 59,3	1,7	390	16,7	85
55	16	540 · 16	33,9 5,1 49,1 53,4	1,6	405	14,3	62
56	16	540 · 16	35,2 6,1 48,4 70,1	2,0	366	22,0	39
57	16	540 · 16	34,9 5,8 49,6 64,7	1,8	370	24,9	29
58	16	540 · 16	32,8 5,6 52,0 65,5	2,0	386	16,7	59
59	16	540 · 16	34,1 5,9 54,9 63,2	2,0	386	15,8	64
60	16	540 · 16	33,9 5,5 49,3 69,5	2,0	406	11,4	87
61	16	540 · 16	33,9 5,8 50,5 69,2	2,0	406	13,4	80
62	16	540 · 16	34,3 5,3 49,2 70,1	2,0	423	13,0	84

7110

führt. Vergleicht man die Kurven für 11 ata und für 16 ata in Bild 3, so findet man, daß für eine Steigerung der Umsatzgeschwindigkeit um den Faktor $\frac{16}{11} = 1,46$ neben der Druckerhöhung eine Temperatursteigerung um etwa 15° nötig ist. Die Temperatursteigerung allein erhöht die Reaktionsgeschwindigkeit um den Faktor $1,26^{1,5} = 1,41$. Innerhalb der Genauigkeit der Versuche bringt also die Erhöhung des Druckes von 11 auf 16 ata fast keine Steigerung der Umsatzgeschwindigkeit mehr. Durch dieses Ergebnis ist die Frage, wie weit durch Druckerhöhung eine Steigerung der Umsatzgeschwindigkeit des CO an Brauoxdydkontakten erzielt werden kann, generell geklärt. Die Reaktionsgeschwindigkeit am Kontakt hängt ja nicht vom Partialdruck des CO in der Gasphase ab, sondern von der Belegungsichte des CO an der Kontaktfläche. Der Zusammenhang zwischen Partialdruck und Belegungsichte wird aber durch eine Adsorptionsisotherme wiedergegeben, deren Verlauf am besten durch die Langmuirsche Formel $c = c_p \frac{p}{p+b}$ dargestellt wird. In dieser Formel bedeutet c die Oberflächenkonzentration beim Druck p , c_p die Oberflächenkonzentration beim Druck p und b eine individuelle Konstante. Der durch diese Gleichung beschriebene Verlauf einer Adsorptionsisotherme ist in Bild 6 für willkürliche Werte von c_p und b wiedergegeben. Bei kleinen Drucken, wenn p klein ist gegen b , steigt die Oberflächenkonzentration proportional dem Partialdruck im Gasraum an. In diesem Bereich steigt auch die Geschwindigkeit der Kontaktreaktion proportional dem Druck. Wenn man also im linearen Gebiet der Adsorptionsisotherme arbeitet, kann man durch Erhöhen des Druckes auf p ata bei gleichem Kontaktvolumen den p -fachen Wert des Niederdruckdurchsatzes erreichen. Bei hohen Drucken, wenn p groß ist gegen b , wird die Oberflächenkonzentration c unabhängig vom Druck und erreicht den Sättigungswert c_p . Man sieht ohne weiteres, daß in diesem Bereich eine Druckerhöhung keine Erhöhung der Umsatzgeschwindigkeit und damit eine Verkleinerung des Kontaktvolumens bringt. In dem Zwischengebiet zwischen linearem Teil und dem Sättigungsgebiet steigt die Oberflächenkonzentration und damit die Geschwindigkeit der heterogenen Reaktion langsamer als proportional dem Druck.

Daß man sich bei der CO-Konvertierung an Brauoxdydkontakt nicht mehr in einem linearen Gebiet befindet, folgt ganz unmittelbar aus dem Bild 3, da in diesem Fall die Kurven für alle Drucke zusammenfallen müßten. Dies ist aber nicht der Fall. Man befindet sich also unter den üblichen Betriebsbedingungen günstigenfalls im Übergangsbereich. Wenn die nähere Durch-

7112

Tabelle 2:

Versuchs- Nr.	Druck etc	Durchsatz m ³ /m ² /m Kontakt	Eingangsanalyse (%) CO CO ₂ H ₂ H ₂ O	m ³ H ₂ O/m ³ CO	T ein	T aus	% CO i. Endgas. Umsatzes	Ungesetzte Teile CO in % d. max.
12	7	400	32,4 4,8 54,0 81,2	2,4	356	466	15,0	59
13	7	400	31,8 4,6 54,6 80,0	2,5	362	485	10,8	78
14	7	400	31,6 5,2 53,8 80,7	2,6	375	510	9,4	87
15	7	400	32,4 5,2 52,5 78,8	2,3	390	515	9,0	90
16	7	1000	31,8 5,2 55,0 92,9	2,9	371	473	16,6	49
17	7	1000	31,0 5,0 57,0 79,9	2,6	389	505	12,6	75
18	7	1000	31,7 4,7 56,6 97,2	3,1	396	504	9,8	80
19	7	1000	31,3 4,7 56,5 85,5	3,1	400	520	10,5	81
20	7	1000	31,4 4,6 56,8 81,0	2,6	418	526	9,4	89
52	16	540	34,4 5,2 48,9 59,1	1,7	385	479	17,1	62
53	16	540	34,0 4,8 49,0 59,5	1,8	389	503	14,6	74
54	16	540	34,1 5,0 49,4 59,3	1,7	390	495	16,7	65
55	16	540	33,9 5,1 49,1 53,4	1,6	405	515	14,5	82
56	16	540	35,2 6,1 48,4 70,1	2,0	366	440	22,0	39
57	16	540	34,9 5,8 49,3 64,7	1,8	370	409	24,9	29
58	16	540	32,8 5,6 52,0 65,5	2,0	386	484	16,7	59
59	16	540	34,1 5,9 54,9 63,2	2,0	386	484	15,8	64
60	16	540	33,9 5,5 49,3 69,5	2,0	406	522	11,4	87
61	16	540	33,9 5,8 50,5 69,2	2,0	406	525	13,4	80
62	16	540	34,3 5,3 49,2 70,1	2,0	423	549	13,0	84
63	16	1100	33,8 6,1 47,9 83,5	2,5	358	392	26,5	19,5
64	16	1100	34,0 5,8 47,9 82,1	2,4	360	400	26,5	20
65	16	1100	33,7 5,8 48,1 60,8	1,8	398	478	19,5	50
66	16	1100	33,8 5,4 49,0 71,2	2,1	400	468	19,7	44
67	16	1100	33,9 5,6 48,9 65,2	1,9	400	490	20,7	42
68	16	1100	33,8 5,8 48,9 66,3	2,0	418	510	17,4	60
69	16	1100	32,9 5,6 49,7 70,3	2,1	419	517	16,9	60
70	16	1100	32,0 6,0 48,3 68,7	2,1	447	524	14,6	69
71	16	1100	32,5 5,8 48,8 61,6	1,9	451	545	15,2	73

711

rechnung der Versuche ergeben hatte, daß eine Drucksteigerung von 11 auf 16 ata die Umsatzgeschwindigkeit fast nicht mehr zu steigern vermag, so besagt das, daß bei 11 ata sogar der Sättigungsbereich der für die Reaktion an der Kontaktfläche maßgeblichen Adsorptionsisotherme praktisch schon erreicht ist. Bei höheren Drücken als etwa 11 ata hängt daher die Absolutmenge des umgesetzten CO nur noch von der Verweilzeit und der Temperatur, aber nicht mehr vom Druck ab. Man befindet sich dann also in dem Gebiet, in dem man durch Druckerhöhung keine weitere Verkleinerung des Kontaktraumes mehr erzielen kann.

Zusammenfassend läßt sich feststellen, daß durch die Anwendung von Druck gegenüber der Niederdruck-Konvertierung sich maximal eine Einsparung von Kontaktraum auf etwa $\frac{1}{3}$ des Niederdruckraumes bei sonst gleichen Betriebsbedingungen herbeiführen läßt. Diese Einsparung kann im wesentlichen schon bei Betriebsdrücken bis 11 ata durchgeführt werden und ist bei höheren Drücken als 11 ata nicht mehr wesentlich zu steigern.

c) Die Abhängigkeit des CO-Umsatzes vom Wasserdampfüberschuß.

Es ist oben schon gesagt worden, daß der Hochdruckdampf mit einem Druck von zuweilen nur 7 atü zur Verfügung stand. Die Versuche bei höheren Drücken mußten deshalb im allgemeinen ohne Zusatz von Regulierdampf gefahren werden. Es konnte deshalb bei diesen Versuchen nicht das übliche Verhältnis von H_2O/CO zu 3:1 eingestellt werden. Diese Versuche mußten mit einem merklich kleineren Dampfüberschuß gefahren werden. Um einen Überblick zu gewinnen, wie sich die Veränderung des Wasserdampfüberschusses auf die Umsatzgeschwindigkeit auswirkt, wurden zu einer Zeit, als der Regulierdampf mit genügendem Druck zur Verfügung stand, bei 11 ata eine Serie mit dem üblichen Verhältnis von 3:1 und eine Serie ohne Zusatzdampf gefahren. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 zusammengefaßt und in Bild 7 veranschaulicht. Wenn das Verhältnis von H_2O/CO von 1,0 auf 3 erhöht wird, so steigt die Einfahrttemperatur, die zur gleichen prozentualen Annäherung an das Gleichgewicht erforderlich ist, um etwa 15° . Dieses Ergebnis wird nach den früheren Resultaten leicht verständlich. Durch die Erhöhung des Wasserüberschusses steigt bei gleicher Menge Trockengas die Menge Gas + Dampf, wie die Tabelle 3 zeigt, im Verhältnis $1,95:1,58 = 1,23$. Eine solche Steigerung der Gasgeschwindigkeit erfordert aber zur Kompensation eine Temperatursteigerung von 10° . Die rest-

7114

Tabelle 3:

Versuchs- Nr.	Druck ata	Durchsatz m ³ Gas/m ² Kontakt	Eingangsanalyse (%)	H ₂	H ₂ O	T ein	T aus	% CO im Endgas	Umgekehrte Teil- le CO in % d. max. Umsatzes
30	11	460 · 11	32,0	5,2	55,5	58,5	1,8	21,4	36
31	11	460 · 11	32,4	5,6	53,3	60,3	1,8	13,8	73
32	11	460 · 11	34,0	6,0	52,0	62,8	1,8	13,6	78
33	11	460 · 11	31,3	5,3	55,4	53,2	1,7	12,1	83
34	11	460 · 11	33,3	5,3	53,2	59,5	1,8	12,6	79
35	11	460 · 11	31,4	5,4	55,2	55,7	1,8	12,0	84
36	11	460 · 11	31,7	5,5	54,9	56,2	1,8	11,0	82
37	11	460 · 11	32,4	5,6	53,0	96,0	3,0	21,4	32
38	11	460 · 11	32,4	5,3	53,4	95,0	2,9	15,5	56
39	11	460 · 11	33,2	5,6	51,8	101,4	3,1	13,6	63
40	11	460 · 11	33,5	5,1	50,6	98,0	2,9	10,0	80
41	11	460 · 11	32,8	5,4	50,8	93,0	2,8	8,8	87
42	11	460 · 11	33,4	5,6	50,2	93,9	2,8	8,6	89

lichen 5° erklären sich dadurch, daß bei gleicher prozentualer Annäherung an das Gleichgewicht bei größerem Dampfüberschuß mehr Teile CO umgesetzt werden müssen. Außerdem steigt bei größerem Dampfüberschuß bei gleichem CO-Umsatz die Temperatur im Kontakt nicht so hoch an wie bei geringeren Dampfzusätzen, sodaß bei gleicher Einfahrttemperatur die mittlere Arbeitstemperatur des Kontaktes für die beiden Bedingungen verschieden ist. Schließlich sinkt bei größerem Dampfüberschuß der CO-Partialdruck im Gasraum. Nach den Ergebnissen des vorangehenden Abschnittes führt dieses aber bei 11 ata nur noch zu einer sehr kleinen Verminderung der Dichte des CO an der Kontaktoberfläche. Bei größeren Drücken ist also die Verminderung des CO-Partialdruckes im Gasraum ohne Einfluß auf die Umsatzgeschwindigkeit.

d) Vergleich zwischen der ersten und zweiten Kontaktschicht.

Die bisher beschriebenen Versuche wurden alle mit einem Gas gefahren, das die Zusammensetzung des Mischgases vor dem Eintritt in den CO-Konverter besaß. Der Versuchsofen diente also als Modell für die erste Schicht eines üblichen Schachtofens. Da die Temperaturerhöhung in der zweiten Schicht infolge des geringeren CO-Umsatzes erheblich kleiner ist als in der ersten Schicht, kann man nicht erwarten, daß bei gleicher Einfahrttemperatur in beiden Schichten eine ähnliche Annäherung an den Gleichgewichtswert erreicht wird. Es mußten deshalb Versuche mit einem Gas gefahren werden, das die Zusammensetzung des Mischgases vor dem Eintritt in die zweite Schicht des CO-Konverters besitzt. Ein solches Gas stand im Versuchsbetrieb nicht zur Verfügung. Es wurden deshalb Versuche mit einem Gas gefahren, das durch Verdünnen des sonst verwendeten Gases mit Wasserstoff hergestellt wurde. Es konnte auf diese Weise ein CO-Gehalt, wie er vor Eintritt in die erste Kontaktschicht üblich ist, eingestellt werden. Allerdings enthielt das Gas dann erheblich weniger Kohlensäure mit einem entsprechend größeren Gehalt an Wasserstoff. Durch diese Abweichungen in der Eingangsanalyse lassen sich die Versuchsergebnisse nur in groben Zügen zu quantitativen Schlüssen heranziehen.

Die wesentliche Frage, ob bei gleicher Einfahrttemperatur ein erheblicher Unterschied der Aktivität zwischen erster und zweiter Kontaktschicht besteht, konnte aber auch so dahin entschieden werden, daß ein solcher Unterschied nicht besteht. Die Versuchsergebnisse sind in Tabelle 4 nieder-

Tabelle 4:

7116

Versuchs- Nr.	Druck ata	Durchsatz m Gas/m ² Kontakt	Eingangsanalyse (%) CO CO ₂ H ₂ H ₂ O	CO T ein T aus	% CO im Ersgas	Umgesetzte Teile CO in % d.max. Umsatzes
12	7	400 · 7	32,4 4,8 54,0 81,2	2,4 356 466	15,0	59
13	7	400 · 7	31,8 4,6 54,6 80,0	2,5 362 495	10,8	78
14	7	400 · 7	31,6 5,2 53,8 80,7	2,6 375 510	9,4	87
15	7	400 · 7	32,4 5,2 52,5 78,8	2,3 390 515	9,0	90
21	7	500 · 7	8,8 1,2 83,2 67,0	7,6 350 380	4,4	54
22	7	500 · 7	9,0 1,0 82,5 78,5	8,7 365 400	3,4	66
23	7	500 · 7	8,4 1,2 83,4 67,9	8,1 380 425	2,3	85
24	7	500 · 7	9,4 0,4 82,5 73,1	7,8 395 437	1,9	92

7117

- 8 -

gelegt und in Bild C graphisch dargestellt. Man sieht, daß die Anspringkurve für die zweite Schicht den gleichen Verlauf zeigt wie für die erste Schicht. Die gemessenen Punkte für die zweite Schicht liegen zwar bei etwa 10° höheren Temperaturen als die Meßpunkte für die erste Schicht. Doch rührt dieser Unterschied, wie Tabelle 4 zeigt, im wesentlichen daher, daß der Gasdurchsatz im Verhältnis $\frac{500 \cdot 1,7}{400 \cdot 1,0} = 1,18$ gesteigert worden ist. Man kann also für die zweite Schicht des Kontaktens ohne weiteres die für die erste Schicht gewonnenen Resultate übertragen.

a) Zur Frage der Methanrückbildung am Braunoxydkontakt.

In der Literatur wird im Zusammenhang mit der Druckkonvertierung des Öfteren gegen den Braunoxydkontakt der Vorwurf erhoben, daß er die Methanrückbildung begünstigt. Obwohl die bisher in Oppau durchgeführten Versuche niemals eine Andeutung von CH_4 -Bildung bei der Druckkonvertierung ergeben haben, wurde bei den vorliegenden Versuchen auf diesen Punkt besonders geachtet, da bei der Abwesenheit von H_2S für eine evtl. Bildung von CH_4 besonders günstige Bedingungen vorlagen. Der Methangehalt des Mischgases wurde vor und hinter dem Konverter mit einem Ultrarotschreiber der Betriebskontrolle Oppau, der für eine schnelle und genaue Anzeige des CH_4 -Gehaltes besonders geeignet ist, fortlaufend registriert. Es ist nie bemerkt worden, daß der CH_4 -Gehalt bei der Konvertierung angestiegen ist.

7118

Z u s a m m e n f a s s u n g .

Versuche zur Druckkonvertierung am Braunoxyd wurden bei 1,7,11 und 16 ata ausgeführt. Die Wirksamkeit des Kontaktes bei diesen Drucken und bei verschiedenen Temperaturen, Belastungen und Wasserdampfgehalten wurde untersucht. Als Maß für die Wirksamkeit dient die umgesetzte Menge CO in Prozent des maximalen durch das Gleichgewicht bestimmten Umsatzes.

Die Versuche zeigen:

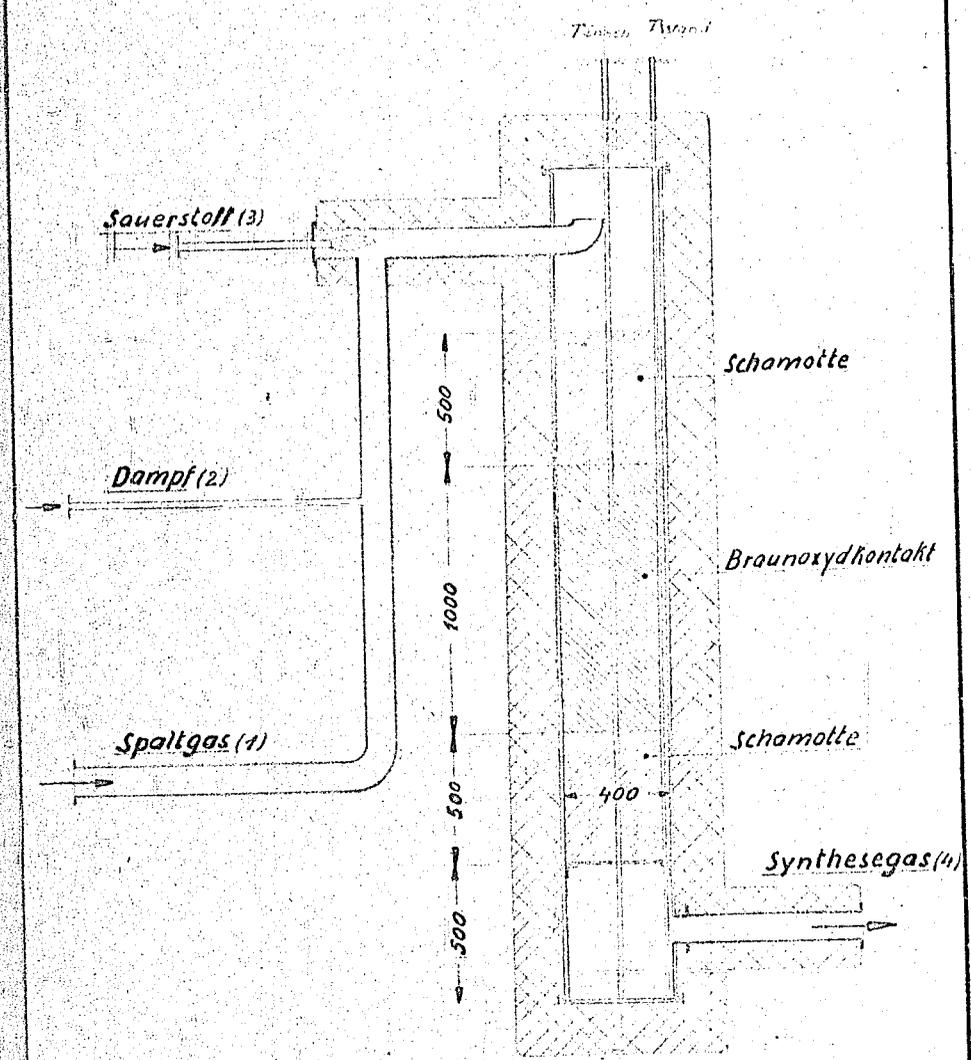
- 1) Bei der Steigerung des Druckes von 1 auf 11 ata kann die Belastung verdreifacht werden. Eine weitere Drucksteigerung erhöht die Belastbarkeit nicht mehr nennenswert.
- 2) Für die Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit ergibt sich bei 7 und bei 16 ata der Faktor von 1,26 für die Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit bei einer Temperaturerhöhung um 10° .
- 3) Der Einfluß des Wasserdampfes auf den Umsatz kann durch die verschiedene Verweilzeit bei verschiedenen Wasserdampfgehalten erklärt werden.
- 4) Für die Betriebsbedingungen der ersten und der zweiten Kontaktschicht kann kein Unterschied in der Aktivität des Braunoxyd-Kontaktes festgestellt werden.
- 5) Auch bei schwefelfreiem Gas tritt an Braunoxyd-Kontakt keine Methanrückbildung ein.

Bařnowski

Jan

Die Arbeiten wurden ausgeführt im Ammoniaklabor Oppau in den Jahren 1940 bis 1941.

7119



Kontaktofen für Niederdruckversuche

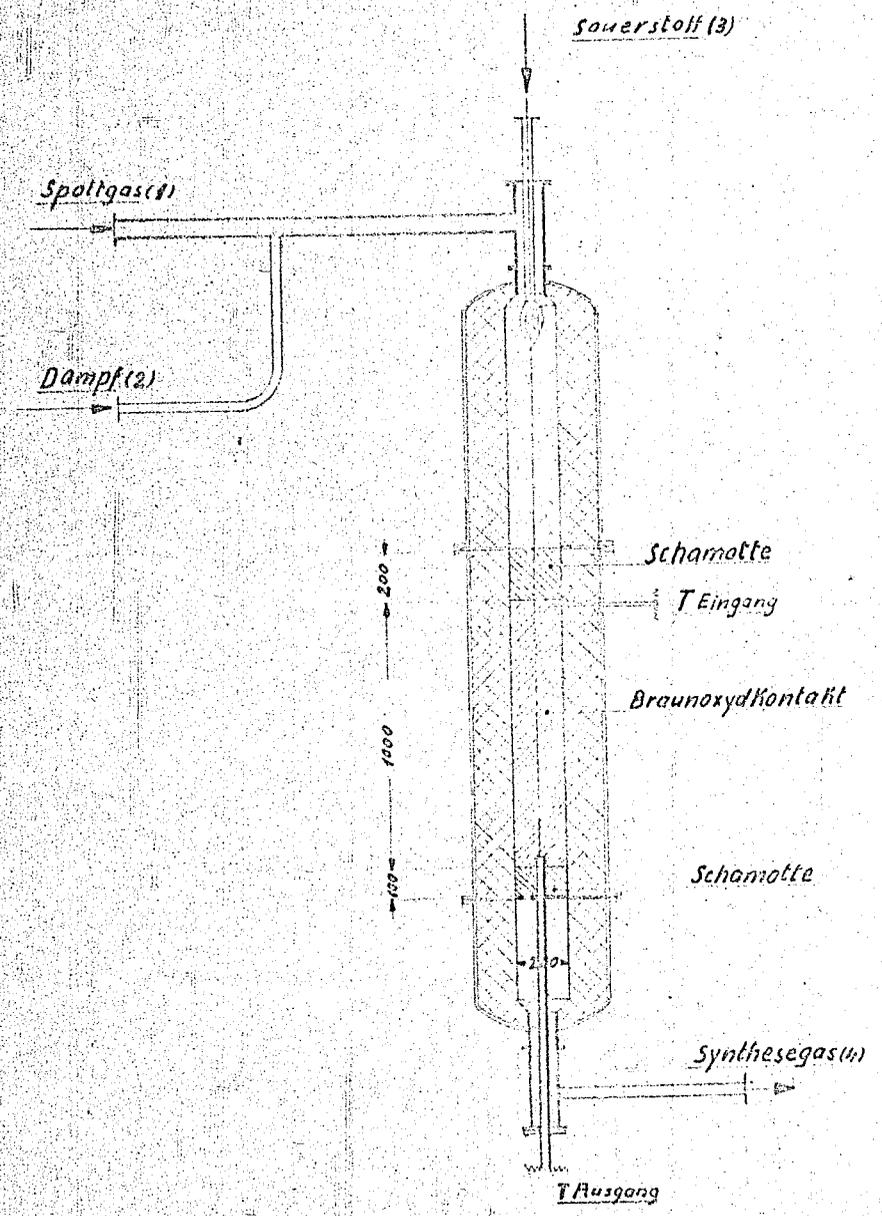
I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft
Ludwigshafen am Rhein
Fab. 17. 11. 4. A. Name: *Friedrich*

Maßstab
1:20

Überwachungszeichn. nach DIN 50

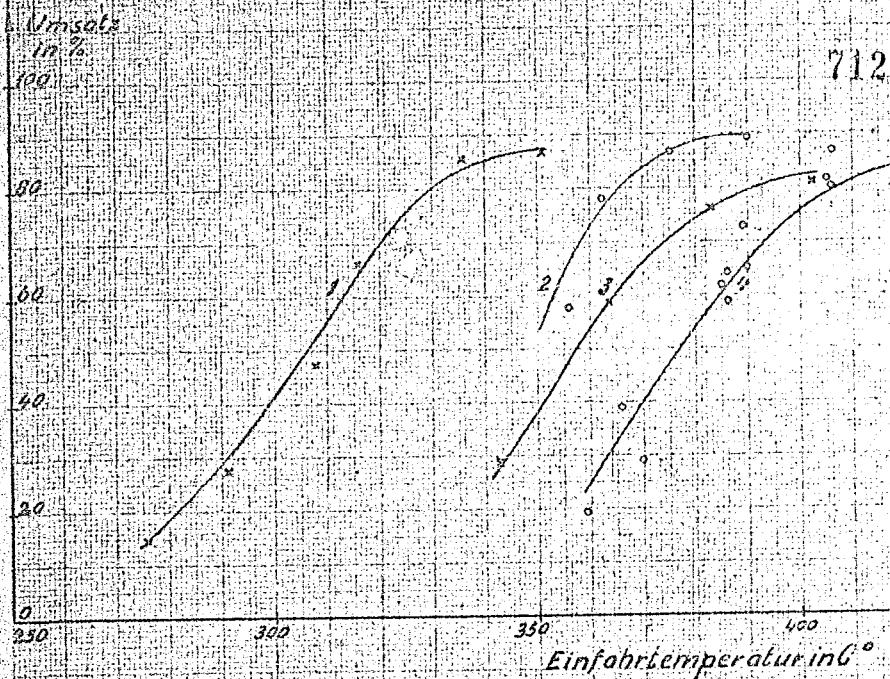
Bild 1

7120



Kontaktofen für Druckversuche

I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft
Ludwigshafen am Rhein
Max. Friedler
Mastk. 1:20
Urberrichtszeichn. nach DIN 50
Bild 2



- 1 p-tota Durchsatz $580 \text{ m}^3 \text{ Gas/m}^2 \text{ Kontakt}$ $\text{H}_2\text{O/CO} = 3,3/1$
- 2 p-tota " $400 \text{ m}^3 \text{ m}^2/\text{m}^2$ " $= 2,4/1$
- 3 p-Hala " $540 \text{ m}^3/\text{m}^2$ " $= 1,8/1$
- 4 p-16ata " $540 \text{ m}^3/\text{m}^2$ " $= 1,9/1$

Kontakktivität bei verschiedenen Drücken
 CO-Umsatz in % des theoretischen Umsatzes in
 Abhängigkeit von der Einfahrttemperatur

I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft
 Ludwigshafen a. Rhein.

Bild 3

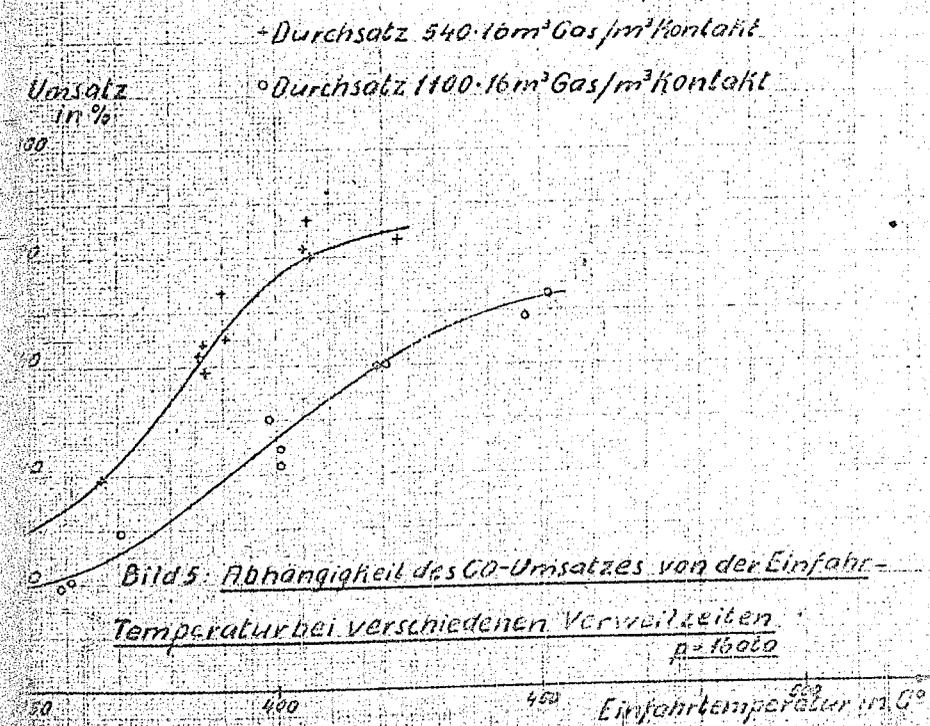
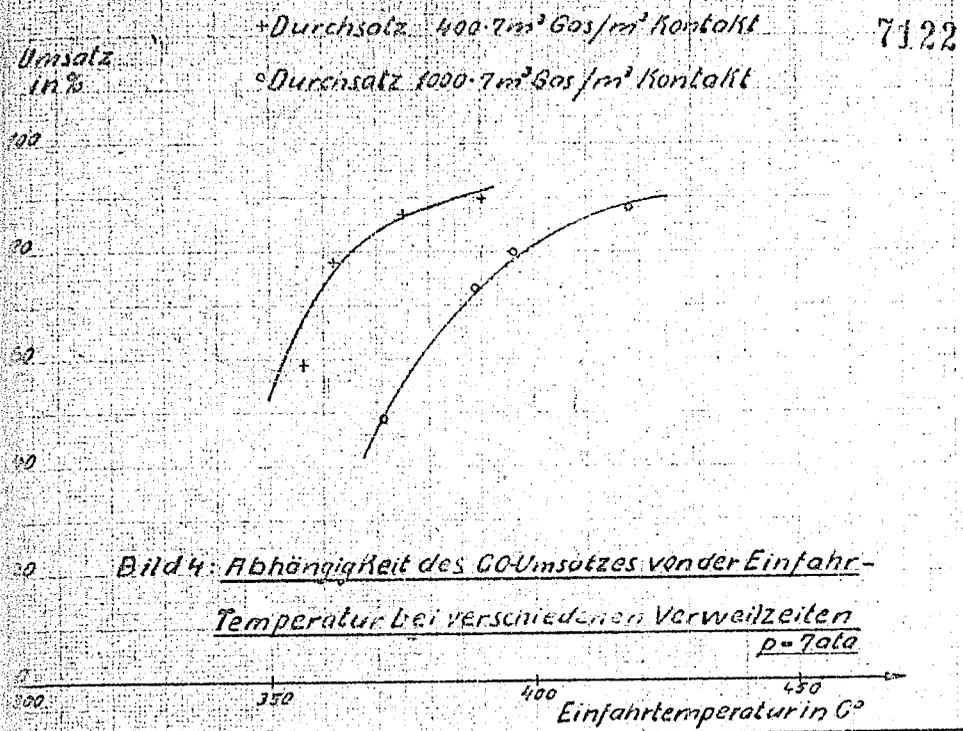
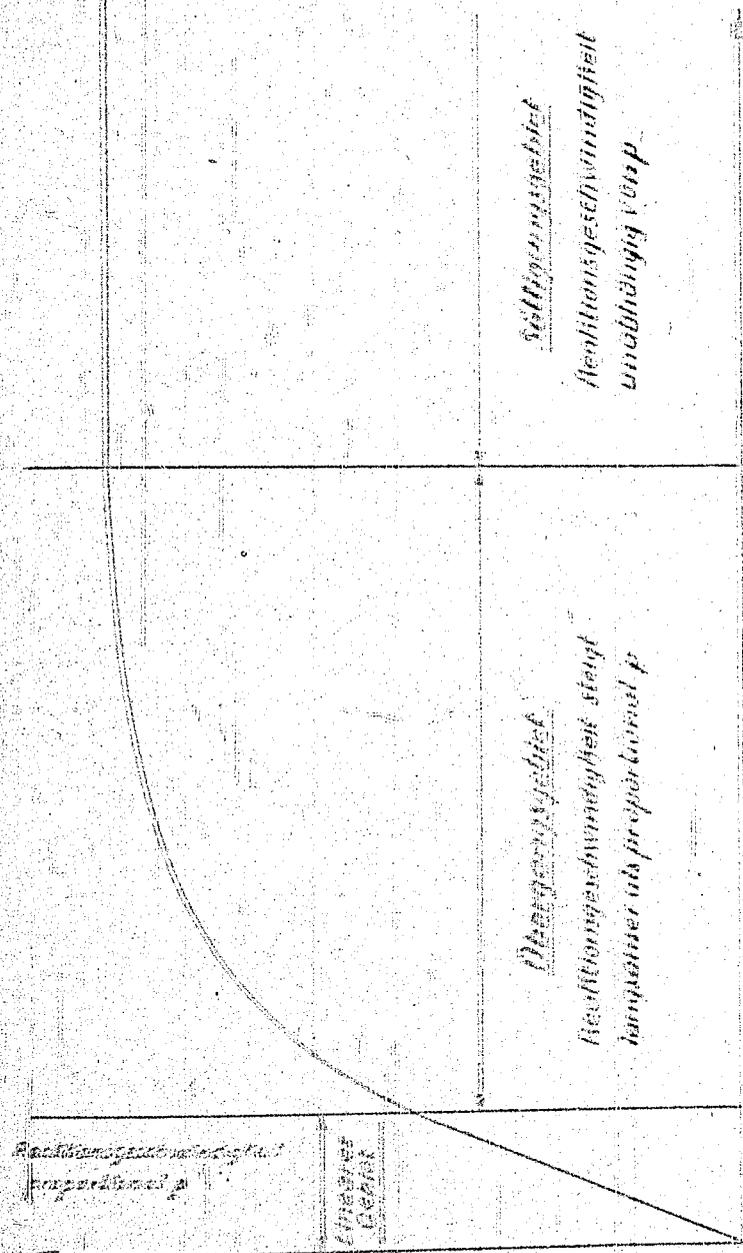


Bild 4 u. 5

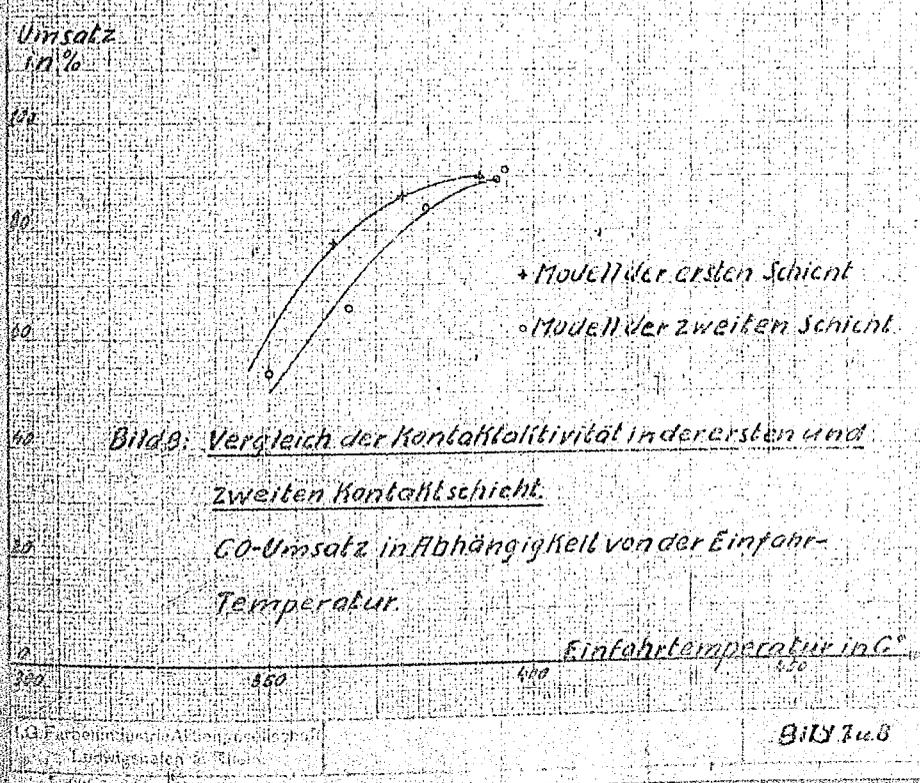
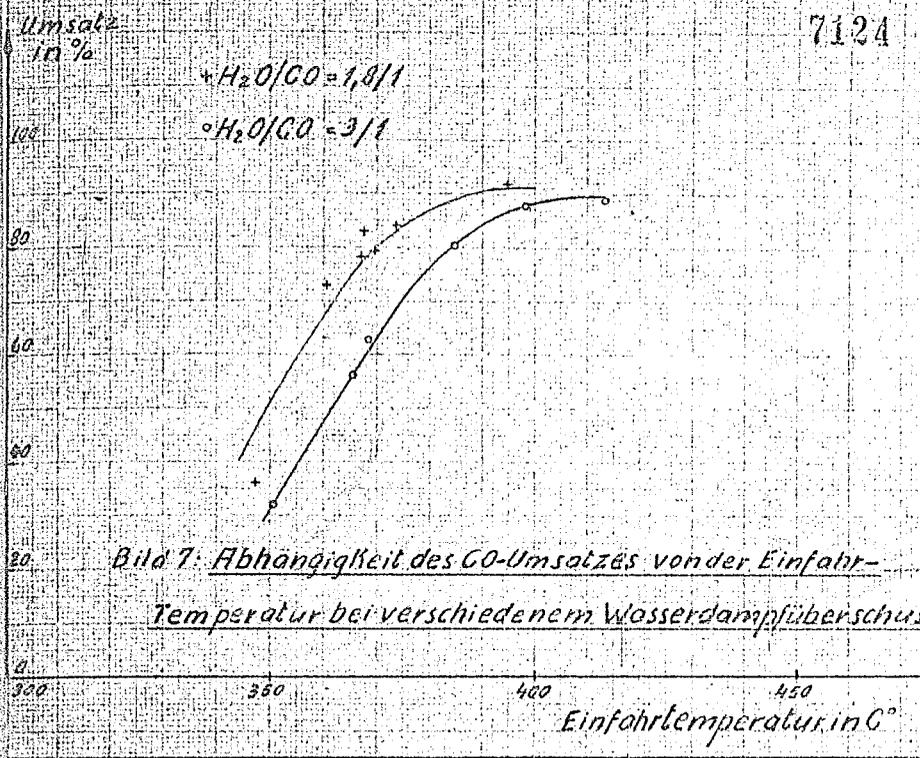
7123



Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Konzentration

A. G. Ostwald über die Kinetik der Reaktion
 Leipzig, 1887
 2. Aufl.
 211 S.

5



AMMONIACLABORATORIUM OPPAU

Labor-Bericht Nr. ¹⁶⁷³.....
Dr. Rd./Br.

7125

Dr. Brill und
Dr. Riederer

Strukturuntersuchungen an dünnen Filmen von Polyamiden
mittels Elektronenbeugung.

Zurück an
Stabschef Dr. Riederer

S' 40
IA-7329 S40/11/1329
(2)

ALUMINIUMLABORATORIUM OPFAU

Strukturuntersuchungen an dünnen Filmen von Polyamiden
mittels Elektronenbeugung.

Prof. C. Wierzel

Übersicht.

Das eigentümliche Verhalten mancher Polyamide bei der Einwirkung von Wasser deutet darauf hin, daß deren Oberfläche eine andere Festigkeit besitzt als das Innere. Um eine Aufklärung dieses Sachverhaltes zu versuchen, wurden Elektronenbeugungsaufnahmen an dünnen Schichten von Polyamiden gemacht; nachdem Versuche, von der Oberfläche von Borsten oder Fäden direkt Elektronenbeugungsaufnahmen zu erhalten, fehlgeschlagen waren. Die Untersuchungen ergaben, daß dünne Schichten, wie sie beim Auftropfen von verdünnten Polyamidlösungen auf Wasseroberflächen erhalten werden, andere Strukturen, die überdies noch von der Herstellungsart beeinflusst werden, zeigen als aus der Schmelze gewonnene Produkte. Es ist möglich, daß sich solche abweichenden Strukturen auch an der Oberfläche von aus der Schmelze erhaltenen Produkten finden und so die geringe Nassfestigkeit mancher Mischpolyamide verursachen.

MAMTSAE

Einleitung.

Aus Polyamiden hergestellte Platten oder Borsten zeigen hinsichtlich ihrer Beständigkeit gegen Wasser gewisse Effekte, die den Eindruck erwecken, daß die äußerste Oberfläche derselben eine besonders hohe Festigkeit besitzt. Dies könnte seinerseits wieder durch eine Verschiedenheit der Struktur zwischen der Oberfläche und der übrigen Masse erklärt werden.

Im folgenden werden Versuche geschildert, diesem Problem mit Hilfe von Elektronenbeugung beizukommen. Versuche, die Elektronenstrahlen an der Oberfläche von Borsten oder Fasern zu reflektieren (streifender Einfall) und so die Struktur der Oberfläche unmittelbar zu bestimmen, führten zu keinem Erfolg. Es wurden daher die Polyamide in die Form ganz dünner Folien gebracht, in der sie gleichsam nur aus einer äußersten Oberfläche bestehen. An diesen Folien (Dicke = 1000 \AA) konnten Elektronenbeugungsaufnahmen nach der Durchstrahlungsmethode gemacht werden. Eine Gewähr, daß die Struktur dieser Folien mit der von Oberflächen kompakten Materials übereinstimmt, besteht allerdings nicht. Die gewonnenen Erkenntnisse sind aber doch soweit von Interesse, daß es sich lohnt, darüber zu berichten.

Herstellung der Folien.

Die zu untersuchenden Proben werden in Ameisensäure gelöst (Konzentration ca 20 mg/cm^3) und diese Lösung vorsichtig auf eine reine Wasseroberfläche getropft. Die Lösung wird durch Wasser ausgefällt. Der größte Teil des aufgetropften Tropfens sinkt unter, ein kleiner Teil jedoch breitet sich im ersten Augenblick auf der Wasseroberfläche aus und das ausgefallene Polyamid bildet eine sehr dünne, ziemlich gleichmäßige Folie von guter Festigkeit. Die Folie kann mit einem Ring von 5 mm Lichtem Durchmesser abgehoben und auf diesem untersucht werden.

Mischkondensate sind auch in Äthanol löslich und es können aus alkoholischer Lösung auf demselben Wege Folien gewonnen werden.

Diese haben aber viel schlechtere mechanische Eigenschaften. Sie können nur mit einem sehr feinmaschigen Drahtnetz abgehoben und auf diesem untersucht werden.

Die verwendeten Elektronenstrahlen haben eine Wellenlänge von $0,06 \text{ \AA}$. Diese wurde jeweils durch Vergleichsaufnahme an Goldfolien kontrolliert.

Untersuchte Substanzen.

A. Einfache Kondensate.

Hexamethyldiamin - Adipinsäure
 Hexamethyldiamin - Korksäure
 Octamethyldiamin - Sebacinsäure
 Hexandiisocyanat - Butylonglycol
 ϵ -Caprolactam

B. Mischkondensate.

Hexamethyldiamin-Adipinsäure mit verschieden hohen Prozentgehalten an ϵ -Caprolactam, teilweise mit geringen Mengen anderer Zusätze.

Ergebnisse.

Die Diagramme.

Die bei Durchstrahlung der Folien mit Elektronen entstehenden Bewegungsbilder sind Debye-Scherrer-(Vielkristall-)Diagramme (Fig. 3, 4, 5). Die in diesen enthaltenen Linien können nicht alle ohne weiteres richtig zugeordnet werden, doch ist die Indizierung wenigstens der stärksten Interferenzen durch Vergleich mit den Röntgendiagrammen gereckter Fasern möglich, woraus sich bereits gewisse Angaben über die Struktur der Folien machen lassen. Insbesondere gelingt dies im Zusammenhang mit der Beobachtung, dass die Debye-Scherrer-Ringe bei schrägem Durchgang des Strahles eine Aufspaltung zeigen, die im folgenden kurz besprochen werden soll.

Orientierungseffekte.

Steht der Elektronenstrahl senkrecht auf der Folie, so haben die Interferenzen die Form gleichmäßiger Debye-Scherrer-Kreise.

Wird jedoch die Folie zum Strahl geneigt, so tritt bei einigen dieser Kreise eine Aufspaltung in Intensitätsmaxima ein, die eine bestimmte Orientierung einzelner Netzebenen bedeutet. Diese Aufspaltung tritt in zwei voneinander grundsätzlich verschiedenen Arten auf.

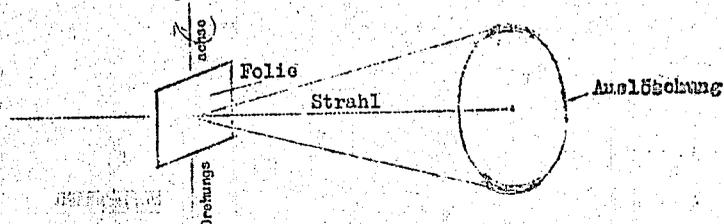


Fig. 1.

1.) "Polare Aufspaltung".

Der Debye-Scherrer-Kreis verschwindet in dem zur Drehungsachse senkrechten Azimut (am "Äquator") und bleibt nur in dem zur Drehungsachse parallelen Azimut (an den "Polen") erhalten. (Figur 1.) Diese Art der Aufspaltung wird als "polar" bezeichnet und kommt dadurch zustande, dass die die betreffende Interferenz erzeugende Netzebenenschar zur Oberfläche der Folie senkrecht steht. (Eine derartige Aufspaltung beobachtet man auch bei an Oberflächen adsorbierten Seifenschichten, wo sie durch die senkrechte Orientierung der Seifenmoleküle hervorgerufen wird.¹⁾)

Zu erklären ist diese Erscheinung folgendermassen:

Bei Elektronenstrahlen ist wegen der kurzen Wellenlänge der Winkel, unter dem sie an einer Netzebene reflektiert werden, stets sehr klein (Größenordnung 1°). Stehen nun Netzebene und Strahl zueinander parallel und ist die Netzebene nur ein wenig "verwackelt" ($\frac{1}{2}^\circ$, was bei solchen Präparaten immer der Fall ist), so ist die Braggsche Reflexionsbedingung

¹⁾ vgl. F. Rieder, Lab. Ber., Nr. 10, R. Brill u. F. Rieder, Z. f. ang. Ch., 1940, S. 100 - 5 -

in allen Azimuten erfüllt und die Interferenz bildet einen gleichmäßigen Kreis. Dies ist hier bei senkrechter Durchstrahlung der Fall. Wird die Folie zum Strahl geneigt, bleibt die Bragg'sche Reflexionsbedingung nur mehr in der Drehungsachse der Folie bestehen und der Kreis verschwindet in den zu dieser Drehungsachse nicht parallelen Azimuten. Es tritt die in Figur 1 gezeichnete Aufspaltung ein. Die ganze Erscheinung hat natürlich infolge der nunmehr ganz exakten Orientierung der Kristallite eine gewisse Unabharf.

2.) "Äquatorische Aufspaltung".

Bei senkrechter Stellung von Folie und Strahl gegeneinander, ist der Debye-Scherrer-Kreis wieder völlig gleichmäßig. Wird die Folie aus dieser senkrechten Stellung herausgedreht, so wird der Kreis in den zur Drehungsachse senkrechten Azimuten (am "Äquator") vorstärkt, im übrigen bleibt seine ursprüngliche Intensität erhalten (Figur 2).

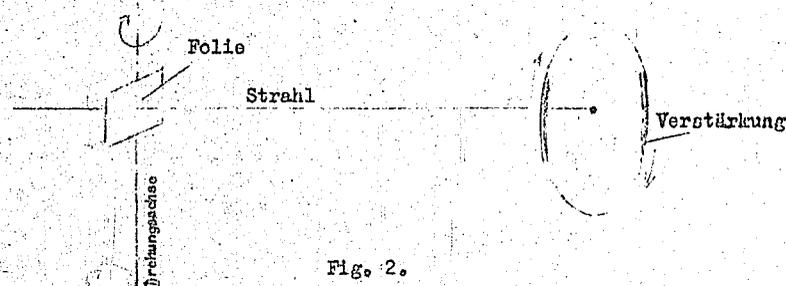


Fig. 2.

Diese Erscheinung erklärt sich wie folgt: Die dieser Interferenz entsprechende Netzebenenschar ist zwar in gewissem Masse auch in willkürlicher Verteilung vorhanden, (daher der Kreis bei senkrechter Durchstrahlung) und das Nichtverschwinden des Kreises bei schiefer Durchstrahlung) bevorzugt aber eine ganz bestimmte Neigung zur Oberfläche der Folie. Wird nun die Folie um eine in der Zeichenebene liegende, senkrecht auf dem Primärstrahl stehende Achse so weit gedreht, dass der Drehwinkel mit dem erwähnten bevorzugten Neigungswinkel übereinstimmt, dann liegt eine besonders große Zahl von Netzebenen parallel

zum einfallenden Strahl, sodaß der Debye-Scherrer-Kreis in den gleichen Azimuten, die im Fall 1 geschwächt wurden, verstärkt wird (Figur 5). Dreht man die Folie über den genannten Winkel hinaus, so muß die Verstärkung am "Äquator" wieder aufhören und die zwei verstärkten Stellen müssen sich in vier auflösen, die bei immer stärker werdender Neigung allmählich gegen die Pole zuwandern, ohne jedoch diese zu erreichen, was auch wirklich beobachtet wurde (s. Figur 6).

Die Diagramme der einzelnen Substanzen sind untereinander gleich und stimmen auch mit den Röntgenaufnahmen der aus Lösung ausgefällten Stoffe überein, nicht jedoch mit den durch Molekül-Orientierung erhaltenen Röntgen-Faser-Diagrammen gerackter Fäden und dgl. Nur die stärksten Interferenzen dieser Diagramme, (die am Äquator auftreten und daher für den gegenseitigen Abstand der Moleküle charakteristisch sind), stimmen mit den auf Elektronenbeugungsbildern der dünnen Folien erhaltenen überein. Bei Folien aus ϵ -Caprolactam fehlt auch diese Übereinstimmung. Aus diesen Beobachtungen folgt, daß die Struktur dieser Folien anders ist, als die von mechanisch deformierten Fäden, Filmen und dgl. wie sie röntgenographisch in großer Zahl untersucht wurden. Unabhängig davon erlaubt aber die im vorangehenden Abschnitt geschilderte "Aufspaltung" einzelner Ringe des Diagramms den Schluß auf einen gewissen Ordnungszustand innerhalb der Folien, der folgendermaßen zu kennzeichnen ist: Die Netzebenen mit dem Abstand $4,3 \text{ \AA}$ liegen bevorzugt senkrecht zur Blättchenebene, während die mit dem Abstand $3,7 \text{ \AA}$ einen Winkel von $60-70^\circ$ mit dieser einschließen. Bei ϵ -Caprolactam gilt dasselbe für die Netzebenenabstände $4,4 \text{ \AA}$ und $4,1 \text{ \AA}$. Wie dabei die Moleküle in Bezug auf die Folienenebene gelagert sein müssen, damit die experimentell festgestellte Orientierung gewisser Netzebenen herauskommt und wieviel dieser Befund zu dem Gitter orientierter Polyamide in Beziehung gesetzt werden kann, soll in einem Bericht von Herrn Dr. Hermann besprochen werden.

Übrigens ist der Grad der Orientierung nicht bei allen untersuchten Stoffen gleich. Naturgemäß sind Folien aus einfachen Substanzen besser orientiert, als solche aus Mischpolymerisaten. Schließlich zeigen die aus ameisensäurer Lösung gewonnenen Folien ebenfalls einen höheren Ordnungsgrad als die aus alkoholischer Lösung hergestellten.

Das Lösungsmittel, in dem die Substanzen bei der Folienherstellung gelöst sind, bedingt noch einen weiteren Unterschied im Aufbau der Filme. Fällt man ein Mischkondensat aus z.B. sebazinsäurem Hexamethyldiamin und ϵ -Caprolactam aus ameisensaurer Lösung, so zeigt die dabei erhaltene Folie die gleichen Substanzen, wie eine Folie aus Hexamethyldiamin-adipinsäure; von den charakteristischen Interferenzen des Lactams ist nichts zu bemerken. Fällt man dasselbe Produkt dagegen aus alkoholischer Lösung, so zeigt das Diagramm der so hergestellten Folie auch die Interferenzen des Lactams.

Man könnte geneigt sein, aus diesem Befund auf ein Nebeneinander der beiden das Mischkondensat bildenden Komponenten zu schließen. Es gibt jedoch so viele experimentelle Hinweise darauf, dass bei Mischkondensaten sämtliche Komponenten in einem Molekül vorhanden sind (verschiedene Eigenschaften von Mischkondensaten und Mischschmelzen aus den Komponenten, Röntgenbefund und dgl.), daß eine solche Deutung ganz unwahrscheinlich ist. Man muß daher annehmen, daß für die gegenseitige Anordnung der Moleküle verschiedene Möglichkeiten existieren und daß das Lösungsmittel einen Einfluß auf die Ausbildung der Modifikationen besitzt. In ameisensaurer Lösung wird also die Ausbildung der Lupamid A-Modifikation in Alkohol, die der Lactam-Modifikation bevorzugt, ohne daß bei letzterer jedoch das Auftreten der Lupamid A-Modifikation ganz unterdrückt würde. So konnten denn diese Versuche zunächst noch keine Klärung der Frage nach der Oberflächenstruktur von Mischpolyamiden, die bei Gegenwart von Feuchtigkeit leicht brechen, bringen. Sie zeigen aber, daß zumindest an Grenzflächen abweichende Strukturen möglich sind und dass diese Strukturen bei Mischpolymerisat Abwandlungen erfahren können, die von der Herstellungsart abhängig sind. Mit derartigen Erscheinungen hängt möglicherweise das Brechen zusammen. Denn daß dieses nur durch Vorgänge an der Oberfläche ausgelöst werden kann, geht schon daraus hervor, daß die Einwirkung des Wassers viel zu schnell erfolgt, als daß eine Diffusion in größeren Tiefen stattfinden könnte.

7133

Zusammenfassung.

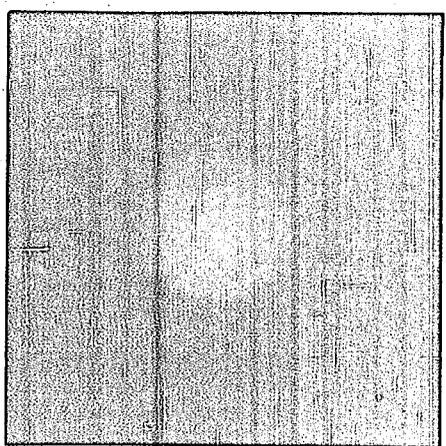
Es werden Elektronenbeugungsaufnahmen an dünnen, durch Auf-tropfen von verdünnten Polyamidlösungen auf Wasseroberflächen erhaltenen Folien von einfachen und Mischpolyamiden nach der Durchstrahlungsmethode gemacht. Die Struktur der Mizellen in den Folien ist verschieden von der in gestreckten Fasern bzw. Borsten. Bei Kondensaten aus Hexamethyldiamin-Adipinsäure, Hexamethyldiamin-Korksäure und Octamethyldiamin-Sebazin-Säure stimmt aber ein Teil der Interferenzen, insbesondere die stärksten, mit den röntgenographisch gefundenen überein. Bei Kondensaten aus ϵ -Caprolactam ist auch diese Übereinstimmung verschwunden. Die Polyamide weisen also unter den hier ge-wählten Darstellungsbedingungen innerhalb der Mizellen andere Molekülanordnungen auf als in Form von Fasern bzw. Borsten, orientierten Filmen oder dgl., die aus der Schmelze herge-stellt sind. (Der gleiche Unterschied zeigt sich bei röntgene-graphischer Untersuchung der durch Fällung aus Lösungen herge-stellten Pulver.) Die Mizellen sind in den hier mittels Elek-tronenbeugung untersuchten Folien geordnet. Es wird festge-stellt, daß die in diesen Grenzschichten beobachteten Abwand-lungen der üblichen Struktur von der Herstellungsart abhängig sind. Sie sind vielleicht für die auffallend geringe Wasser-resistenz mancher Mischpolymerisate verantwortlich zu machen.

L. H. H. H.

Die Arbeiten wurden ausgeführt im Ammoniaklabor Oppau in der Zeit von Januar 1941 bis Mai 1941.

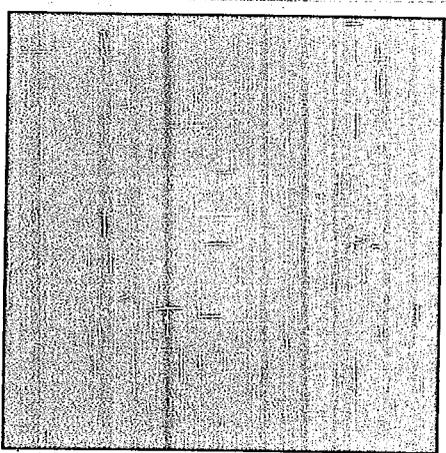
7134

Figur 3.



Lupamid A
(Hexamethyldiamin-Adipinsäure)

Figur 4.



Lupamid B
(ϵ -Caprolactam)

7135

Figur 5.

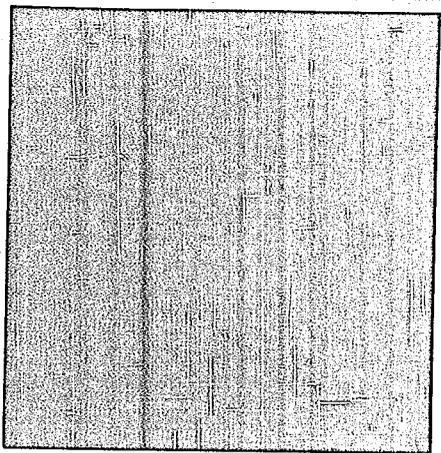


Diagramm von Lupamid A
(Schicht-Ebene geneigt gegen den
einfallenden Elektronenstrahl)

Figur 6.

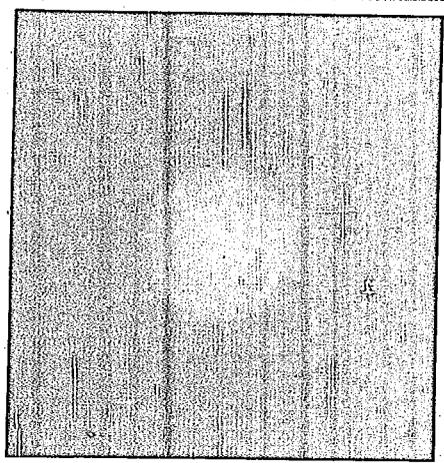


Diagramm von Lupamid A
(Schicht-Ebene stärker geneigt gegen
den einfallenden Elektronenstrahl)

7136

AMMONIAKLABORATORIUM OPPAU

Labor-Bericht Nr. 1676
13.1.1942

Dr. M. Herbst.

Röntgenographische Untersuchung über die Temperaturbeständig-
keit des neuen hexagonalen Eisencarbides in Kontakten für die
Kohlenwasserstoffsynthese nach F. Fischer.

Zurück an
Stützstellenbüro Nr. 93.

15/10/77/1332
Nr
3540
JA-7832

7137

Röntgenographische Untersuchung über die Temperaturbe-
ständigkeit des neuen hexagonalen Eisencarbides in Kon-
takten für die Kohlenwasserstoffsynthese nach F.Fischer.

gez. G. Wietzel

Übersicht

Da das im hiesigen Röntgenlaboratorium gefundene und von Dr.Halle 1938 erstmalig beschriebene hexagonale Eisencarbid Fe_2C (im folgenden als neues (n) hexagonales (h) Fe_2C bezeichnet) bisher nur in kupferhaltigen Eisenkontakten für die Kohlenwasserstoffsynthese nach Franz Fischer angetroffen worden war, sich aber neuerdings auch in einigen, bei tiefer Temperatur reduzierten und gefahrenen kupferfreien Kontakten fand, kam die Vermutung auf, daß die Temperaturbeständigkeit dieses für die katalytische Wirkung als maßgebend erkannten Carbides von dem Kupfergehalt abhängig sei. Wir machten uns deshalb zur Aufgabe, zu untersuchen:

- 1) in welchem Temperaturgebiet das n.h. Fe_2C existenzfähig ist;
- 2) ob und in welcher Weise seine Beständigkeit von dem Kupfergehalt der Kontakte abhängt und
- 3) welcher Natur die Umwandlungsprodukte sind.

Es ergab sich, daß in kupferhaltigen Kontakten, je nach dem Kupfergehalt das n.h. Fe_2C merklich beständiger ist als in kupferfreien. Die Untersuchung erstreckte sich auf Kontakte mit bis ca. 7 % Cu. Bei diesen wandelte sich unter sonst gleichen Bedingungen erst bei einer um rund 100° höher liegenden Temperatur das n.h. Fe_2C in ein von G.Hägg röntgenographisch untersuchtes Eisencarbid um als in kupferfreien Kontakten.

Aus dieser Erkenntnis ergeben sich Anhaltspunkte dafür, bei welchen Temperaturen Kontakte mit und ohne Kupfer für die Kohlenwasserstoffsynthese wirksam sein können.

Einleitung.

Bei den röntgenographischen Untersuchungen an Kontakten für die Kohlenwasserstoffsynthese nach F. Fischer wurden im Jahre 1930 von Dr. Halle ein neues hexagonales Eisencarbid (n.h. Fe_2C) gefunden und in dem Journalauszug Nr. 199 beschrieben. Seiner Struktur nach, die der des bekannten Fe_2N entspricht und nach der chemischen Analyse muß ihm die Formel Fe_2C zukommen. Damals schon wurde ein direkter Zusammenhang zwischen dem Auftreten dieses Carbides und der Güte der Kontakte hinsichtlich der Kohlenwasserstoffsynthese aus Wasserstoff und Kohlenoxyd angenommen. Wenn auch, wie die weiteren Untersuchungen gezeigt haben, dieses Carbid nicht selbst als Katalysator wirkt, so ist es doch als eine für die Katalyse ausschlaggebende Komponente anzusprechen. Dies ist auch in einer Aktennotiz von Dr. A. Scheuermann vom 30.1.1941 dargelegt, in welcher der Stand der Erkenntnisse über dieses Carbid bis zu jenem Zeitpunkt ausgeführt ist. Zunächst wurde es ausschließlich in kupferhaltigen, alkalischen Fällungskontakten, die neben Eisen noch Al_2O_3 oder MgO enthielten, gefunden und es ergab sich die Frage, ob das Ausbleiben der Bildung des n.h. Fe_2C bei normalen kupferfreien (Schmelz-) Kontakten vielleicht auf die bei diesen erforderliche hohe Reduktionstemperatur zurückzuführen sei. Tatsächlich fand es sich dann auch einmal bei einem alkalisierten Eisenkontakt (FA 561/52, Vers. 594) ohne Aktivator und ohne Kupfer, der bei 250° , also bei sehr tiefer Temperatur mit Wasserstoff-Kohlenoxydgemisch reduziert worden war. Neuerdings beobachteten wir bei mehreren kupferfreien Kontakten, die auch bei relativ niederen Temperaturen gefahren worden waren, öfter das Auftreten von n.h. Fe_2C .

Im Hinblick auf die offenbar große Bedeutung, die diesem Carbid bei der Kohlenwasserstoffsynthese zukommt, gaben uns die bisher vorliegenden Beobachtungen Anlaß zu untersuchen, in welchem Temperaturgebiet das n.h. Fe_2C existenzfähig ist, ob seine Stabilität von dem Kupfergehalt der Kontakte bzw. ihrer Herstellungsart abhängt und was für Substanzen gegebenenfalls als Umwandlungsprodukte gefunden werden.

Als Ausgangsmaterial für unsere Untersuchung dienten einige gebrauchte Kontakte, welche im Röntgendiagramm das n.h. Fe_2C in möglichst typischer Form enthielten. Die hier untersuchten Kontakte stammen alle aus Versuchen der Gruppe Dr. A. Scheuermann über die Kohlenwasserstoffsynthese aus H_2 und CO nach F. Fischer.

./.

Von den bekannten Carbiden des Eisens fanden wir in solchen Kontakten den Zementit Fe_3C nur ganz ausnahmsweise in zwei bei 500° und 450° reduzierten Proben, sonst kommt immer nur das von G. Hägg¹⁾ erstmalig beschriebene Carbid (Fe_2C -Hägg) vor, das dieses bei 420 stündiger Behandlung von Eisen mit Kohlenoxyd bei 225° erhielt und von dem er annahm, daß ihm die Formel Fe_2C zukomme und ferner das eben erwähnte neue hexagonale Fe_2C . Mit dem von U. Hofmann und E. Groll²⁾ beim Überleiten von Kohlenoxyd über Carbonyl-eisen bei $270\text{-}320^\circ$ erhaltenen Fe_2C ist übrigens das n.h. Fe_2C nicht identisch.

Material und Anordnung der Versuche.

In nachstehender Tabelle 1 sind die als Untersuchungsobjekt herangezogenen Kontakte mit ihren Elementaranalysen zusammengestellt.

Tabelle 1.

Kontakt	aus Versuch	Fe	Cu	MgO	Al_2O_3	K	SiO_2	Ca
WK 17 ³⁾	D 430	86,62	-	-	3,42	0,44	-	2,50
1253	D 433	26,98	2,75	9,47	-	2,10	18,19	-
1180	D 457	28,04	7,43	10,00	-	1,67	13,9	-
1261	D 441	66,02	-	-	3,25	2,02	-	-
1219	D 357/1	25,46	6,64	-	24,50	3,48	-	-

Die Kontakte W.K. 17 und 1261 sind Schmelzkontakte, die übrigen Füllungs-kontakte. Wir haben uns bewußt darauf beschränkt, nur solche Kontakte zu untersuchen, wie sie für die Versuche zur Kohlenwasserstoffsynthese tatsächlich verwendet werden; daraus ergibt sich also, daß als kupferfreie Kontakte im Schmelzverfahren gewonnene und als kupferhaltige durch Füllung

./.

- 1) G. Hägg, Z. Krist. (A) 69 (1934), 92
 2) U. Hoffmann u. E. Groll, Z. anorg. allg. Chem. 121 (1930), 420
 3) In Leuna hergestellt.

hergestellte zur Untersuchung kamen. Ein kupferfreier Kontakt mit MgO, welcher das n.h. Fe_2C enthielt, stand uns nicht zur Verfügung, Es ist

hergestellte zur Untersuchung kamen. Ein kupferfreier Kontakt mit MgO, welcher das n.h. Fe_2C enthielt, stand uns nicht zur Verfügung. Es ist auch fraglich, ob in solchen Kontakten das n.h. Fe_2C überhaupt auftritt. Wir glauben zwar, es in zwei vereinzelt Fällen beobachtet zu haben, es ist aber fraglich, ob dieser Befund sicher ist, da es sich um sehr linienreiche Diagramme handelt, in denen das n.h. Fe_2C nicht einwandfrei zu bestimmen ist.

Um die Proben von dem Paraffinöl, in welches sie beim Ausbau aus dem Kontaktfen gebracht worden waren und welches sie vor der Oxydation an der Luft schützen soll, sowie von Hartparaffin, welches sich bei der Benutzung in den Kontakten in der Regel abscheidet, zu befreien, extrahierten wir sie mit Benzol im Soxhlet. Von der noch feuchten Probe wurde ein für die nachfolgende Röntgenuntersuchung genügender Teil mit dem anhaftenden Benzol in ein Porzellanschiffchen gebracht, dieses in einen elektrischen Röhrenofen gebracht und das Rohr sofort auf ca 1 mm Hg evakuiert. Der Ofen wurde nun angeheizt und im Normalversuch 3 Stunden auf der gewünschten Temperatur gehalten. Nach vollständiger Abkühlung wurde Kohlendioxyd eingeleitet und wenn Atmosphärendruck erreicht war, der Kontakt ausgebaut. Das Kohlendioxyd diente wieder als Oxydationsschutz der häufig pyrophoren Kontakte, denn solche mit CO_2 beladenen Kontakte zeigen keine Neigung mehr, an der Luft zu oxydieren.

Von den auf diese Weise erhaltenen Proben wurden schließlich Röntgenaufnahmen nach dem Debye-Scherrerverfahren hergestellt. Als Strahlungsquelle diente ein offenes Röntgenrohr mit Eisenantikathode, welche bei einer Spannung von 25 K.V. mit 5 m A betrieben wurde. Die ohne Filter hergestellten Aufnahmen waren bei $1\frac{1}{2}$ - 2 stündiger Belichtung durchexponiert.

Ergebnisse.

Der kupferfreie Kontakt WK 17 (aus Versuch D 436) gibt ein Röntgendiagramm, wie es in Abbildung 2 wiedergegeben ist. Ein Vergleich mit Abbildung 1, in welchem das Diagramm des neuen hexagonalen Fe_2C wiedergegeben ist, läßt erkennen, daß hauptsächlich diese Substanz in dem Kontakt vorliegt. Daneben finden sich noch Linien von Fe_2C -Hägg, welcher in untergeordneter Menge darin enthalten ist. Wir haben nun Proben von dem Kontakt in der oben beschriebenen Weise jeweils 3 Stunden erhitzt auf: 250° , 275° , 290° , 300° , 330° und 400° und fanden: die erste Veränderung in dem Diagramm macht sich bei der auf 290° erhitzten Probe bemerkbar (Abb. 3). Die Interferenzen der

./.

Fe_2O -Hägg sind bedeutend zahlreicher und intensiver geworden (vgl. mit Abb. 5 von Fe_2C -Hägg), während die auf 330° erhitzte Probe bereits vollständig in das Fe_2C -Hägg umgewandelt ist (Abb. 4).

Zur Ergänzung haben wir einmal eine Probe 12 Stunden lang auf 275° erhitzt und stellten fest, daß etwa die gleiche Veränderung eingetreten war, wie bei 3 stündiger Behandlung bei 290° . Andererseits bewirkte 10 Minuten lange Erhitzung auf 320° noch keinerlei Veränderung in der ursprünglichen Struktur.

An dem kupferreichen Kontakt 1188 aus Versuch 457 ist folgendes zu beobachten: die unbehandelte Probe ergibt das Röntgendiagramm Abb. 6. Es enthält das vollständige Interferenzsystem des n.h. Fe_2C , sowie die stärkeren Linien von Kupfer und Magnesiumoxyd. Die erste kaum merkbare Veränderung des Diagrammes tritt bei der bei 350° behandelten Probe ein und äußert sich in einer geringen Abnahme der relativen Intensität der Interferenzen von n.h. Fe_2C (Abb. 7; vergl. die Intensität der durch einen Pfeil angemarkten mit der der beiden Nachbarlinien). Noch deutlicher ist dieser Intensitätsverlust bei der Probe mit 400° (Abb. 8). Bei 430° treten nun die Interferenzen von Fe_2C -Hägg auf (Abb. 9) und die des n.h. Fe_2C sind völlig verschwunden. Daß die Umwandlung auch hier noch nicht vollständig beendet ist, zeigt das Diagramm der Probe bei 450° (Abb. 10), bei dem noch eine Zunahme der relativen Intensitäten der Linien des Fe_2C -Hägg eingetreten ist.

Der Kontakt 1253 aus Versuch D 433 gibt ein Röntgendiagramm, das dem von 1188 bis auf geringe, dem kleineren Kupfergehalt entsprechende Intensitätsunterschiede gleicht (Abb. 11). Bei 350° (Abb. 12) sind die Linien des n.h. Fe_2C aus dem Diagramm bereits vollständig verschwunden und das Liniensystem des Fe_2C -Hägg tritt auf. Das Diagramm entspricht etwa dem von Kontakt 1188 bei 430° . Bei 400° ist die Umwandlung vollständig (Abb. 13) und eine weitere Veränderung des Diagrammes tritt bis 450° jedenfalls nicht mehr ein.

Um zu prüfen, ob auch calciumfreie Schmelzkontakte ohne Kupfer die Umwandlung erfahren, behandelten wir den Kontakt 1261 aus Versuch D 441 bei 330° und stellten fest, daß die im ursprünglichen Diagramm neben den Interferenzen des Fe_2C -Hägg noch vorhandenen Linien von n.h. Fe_2C nach dieser Behandlung vollständig verschwunden waren.

Als Beispiel für einen Kontakt, der neben Kupfer Aluminiumoxyd statt Magnesiumoxyd enthält, wurde 121) untersucht. Wie bei Kontakt 1188 mit dem

./.

gleichen Verhältnis Fe:Cu sind bei 350° die ersten Veränderungen wahrzunehmen und ist die Umwandlung bei etwa 450° vollständig.

Diese Versuche haben also gezeigt:

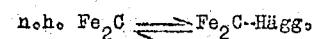
- 1) Das n.h. Fe₂C ist, wie erwartet bei höheren Temperaturen nicht beständig.
- 2) Als Umwandlungsprodukt tritt Fe₂C-Hägg auf.
- 3) Die Temperatur, bei welcher die Geschwindigkeit der Umwandlung von n.h. Fe₂C in Fe₂C-Hägg ein bestimmtes Maß erreicht, ist abhängig von dem Kupfergehalt des Katalysators. In der Tabelle 2 sind die beobachteten Daten zusammengestellt:

Tabelle 2.

Kontakt Nr.	Cu-Gehalt %	Umwandlung in 3 ^h	
		beginnt bei °C	vollständig bei °C
W.K. 17	0	290	330
1261	0	-	330
1253	2,75	-	350-400
1188	7,43	350-400	430-450
1219	6,64	350	450

Es ergibt sich also, daß die Temperatur, bei welcher innerhalb von 3 Stunden vollständige Umwandlung erfolgt, durch einen Kupfergehalt von 2-3 % um rund 50° und durch einen solchen von etwa 7 % um rund 100° erhöht wird. Ob dabei die Herstellungsweise der Kontakte eine Rolle spielt, läßt sich nicht entscheiden.

- 4) Es handelt sich nicht etwa um eine Gleichgewichtsreaktion:



Das zeigt der Versuch, bei welchem der Kontakt W.K. 17 bei 275° in 12 Stunden etwa die gleiche Veränderung erfuhr wie bei 290° in 3 Stunden. Es ist

er Temperatur
oid in neues hexagonales zurückzuverwandeln.
Zwischenprodukt bei der Carbidierung des Eisens
werden, welches umso instabiler ist, je höher die Temperatur ist.
s der Kohlenwasserstoffsynt also folgendes
heit von n.h. Fe_2C eine nicht hinreichen-
für die katalytische Wirkkontakten ist, können
e Kontakte nur dort Verwendung Arbeitstemperatur
möglichst niedrig gehalten werden kann, 250-275°C über-
steigt, weil oberhalb dieser Temperatur zu unbeständig ist.
Für kupferhaltige Kontakte sind, wenn das aus Gründen des Reaktionsverlau-
fes als wünschenswert und überhaupt möglich erscheint, umso höhere Arbeits-
temperaturen zulässig, je mehr Kupfer sie enthalten. Bei einem Kupfergehalt
von ca. 7% wird die Temperatur um rund 100° höher liegen dürfen, ohne eine
Zersetzung des wirksamen n.h. Fe_2C befürchten zu müssen. Ob diese Regel
auf Kupfergehalte über 7% hinaus erweitert werden darf, konnte aus Mangel
an geeignetem Material nicht untersucht werden.

7143

- 7 -

auch nicht gelungen durch längere Wärmebehandlung bei tieferer Temperatur einmal gebildetes Hägg'sches Carbide in neues hexagonales zurückzuverwandeln. Das n.h. Fe_2C muß daher als Zwischenprodukt bei der Carbidierung des Eisens aufgefaßt werden, welches umso instabiler ist, je höher die Temperatur ist.

Für die Praxis der Kohlenwasserstoffsynthese ergibt sich also folgendes: da die Anwesenheit von n.h. Fe_2C eine notwendige, wenn auch nicht hinreichende Bedingung für die katalytische Wirksamkeit von Eisenkontakten ist, können kupferfreie Kontakte nur dort Verwendung finden, wo die Arbeitstemperatur möglichst niedrig gehalten werden kann, keinesfalls aber $250-275^{\circ}C$ übersteigt, weil oberhalb dieser Temperatur das n.h. Fe_2C zu unbeständig ist. Für kupferhaltige Kontakte sind, wenn das aus Gründen des Reaktionsverlaufes als wünschenswert und überhaupt möglich erscheint, umso höhere Arbeitstemperaturen zulässig, je mehr Kupfer sie enthalten. Bei einem Kupfergehalt von ca. 7% wird die Temperatur um rund 100° höher liegen dürfen, ohne eine Zersetzung des wirksamen n.h. Fe_2C befürchten zu müssen. Ob diese Regel auf Kupfergehalte über 7% hinaus erweitert werden darf, konnte aus Mangel an geeignetem Material nicht untersucht werden.

7144

7144

- 8 -

Z u s a m m e n f a s s u n g .

Die Beständigkeit des in Fischer-Kontakten als für deren katalytische Wirksamkeit wesentlich erkannten neuen hexagonalen Fe_2O gegenüber verschiedenen Temperaturen wird untersucht. Es wurde gefunden:

In kupferfreien Kontakten tritt innerhalb von 3 Stunden bei Erhitzung auf 290° im Vakuum beginnende Umwandlung des n.h. Fe_2C in das Hägg'sche Fe_2O ein und ist bei 330° in der gleichen Zeit vollständig. Bei kupferhaltigen Kontakten liegen diese Umwandlungstemperaturen höher, so ist bei einem Kupfergehalt von 2,3 % erst bei $350-400^\circ$ und bei 7,4 % bei $430-450^\circ$ die Umwandlung vollständig. Das n.h. Fe_2C ist als Zwischenprodukt bei der Carbidierung des Eisens unter den Verhältnissen der Kohlenwasserstoffsynthese aufzufassen.

Für die Fischer-Synthese ergibt sich daraus die Folgerung, daß kupferhaltige Eisenkontakte weniger temperaturempfindlich sein werden, als kupferfreie, daß gegenüber diesen z.B. ein Kontakt mit ca. 7 % Cu eine um rund 100° höhere Temperatur verträgt ohne sich zu zersetzen, wenn dies aus Gründen des Reaktionsverlaufes als wünschenswert erscheint.

Herbert

Die Arbeit wurde im Oktober und November 1941 in der Gruppe
Dr. Brill ausgeführt.

7145

7145

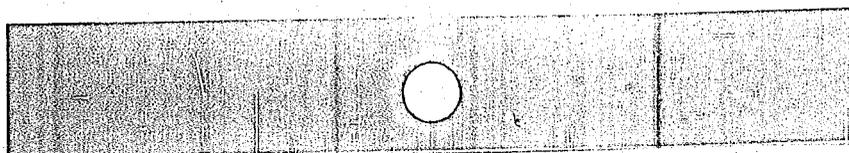


Abb.1. Neues hexagonales Fe₂C.

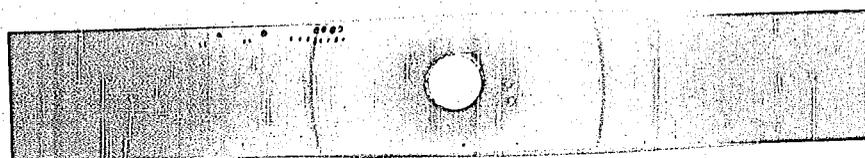


Abb.2. Kontakt WK 17, unbehandelt.

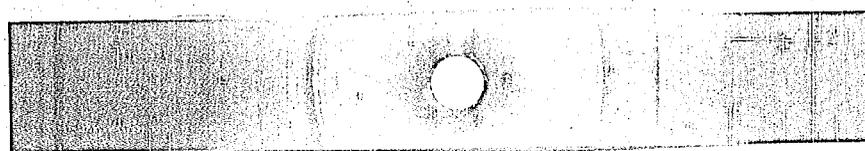


Abb.3. Kontakt WK 17, 290°.

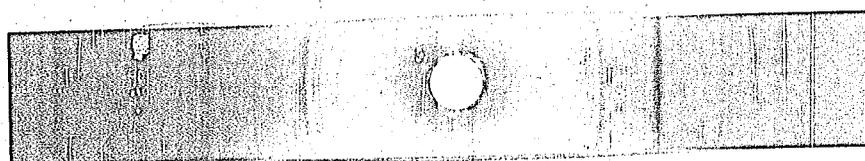


Abb.4. Kontakt WK 17, 330°.

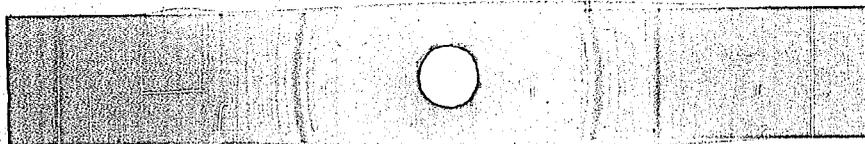


Abb.5. Fe₂C-Hagg.

7146

7146

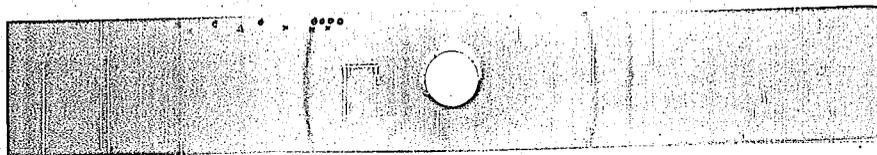


Abb.6. Kontakt 1188, unbehandelt.

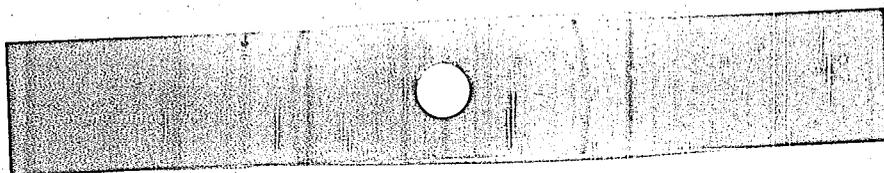


Abb.7. Kontakt 1188, 350°.

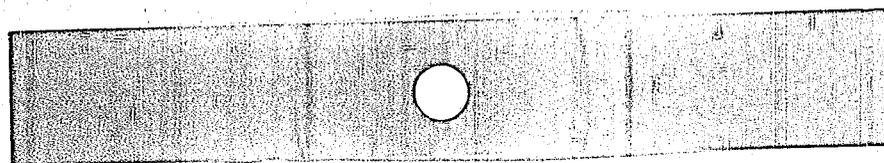


Abb.8. Kontakt 1188, 400°.

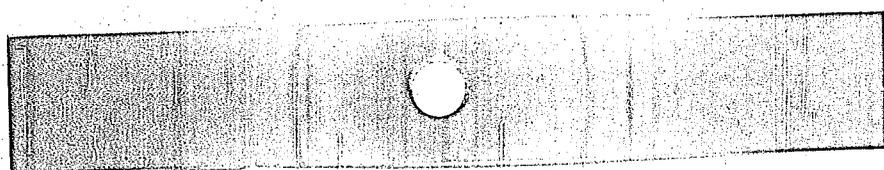


Abb.9. Kontakt 1188, 430°.

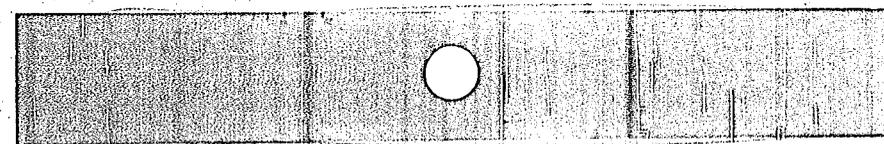


Abb.10. Kontakt 1188, 450°.

7147

ITSAE

7147

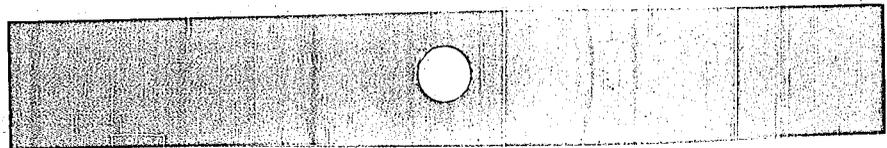


Abb.11. Kontakt 1253, unbehandelt.

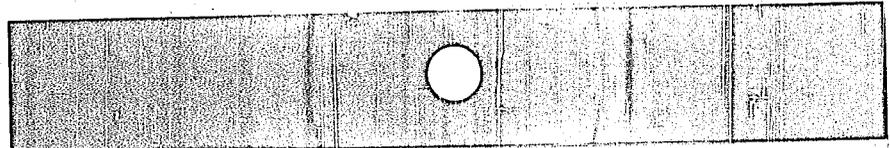


Abb.12. Kontakt 1253, 350°.

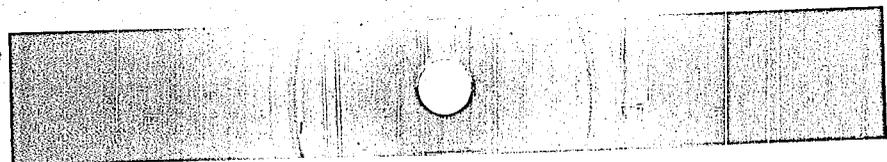


Abb.13. Kontakt 1253, 400°.

- = n.h. Fe_2C
- ! = Fe_2C -Hagg
- x = Cu
- Δ = MgO

Ammoniaklaboratorium C.p.

7148 ✓

Labor. Bericht Nr. 1648
vom 24. Januar 1942.

Dr. F. Müller und Dr. F. Grassner

Bestimmung von Wasser in niederen
Fettsäuren und deren Gemischen.

Zurück an
Mikrofilmabteilung Wp.

Stoß 7/1334

7149

7149

I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft, Ludwigshafen/Rhein
Analytisches Laboratorium Oppau.

den 24. Jan. 1942.

Bestimmung von Wasser in niederen Fettsäuren und deren Gemischen.

Uebersicht.

Gez. G. Wietzel

Die bei der Paraffinoxydation in Oppau anfallenden wässrigen Kondensate, die bis zu 35 % niedere Fettsäuren (C_1-C_4), Oxy-säuren und aldehydartige Stoffe enthalten, werden technisch auf reine Fettsäuren nach einem von Herrn Dr. Nienburg im Ammoniaklaboratorium Oppau entwickelten Extraktionsverfahren mit Butanon-Benzol aufgearbeitet. Das Verfahren gestattet die Konzentration der Säuren auf annähernd 100 %. Da zur Kontrolle des Extraktionsvorganges eine exakte und rasch zum Ziele führende Wasserbestimmungsmethode in den Fettsäure-Gemischen nötig war, wurde eine Reihe einschlägiger Wasserbestimmungsverfahren auf ihre Brauchbarkeit für diesen speziellen Fall der Wasserbestimmung geprüft. Die rasch auszuführenden Wasserbestimmungsmethoden mittels Säurechloriden, die auf der Titration der durch Wasser abgespaltenen Fettsäure bezw. Salzsäure beruhen, führten nicht immer zum Ziel und versagten bei manchen Proben; auch mit der Grignard'schen Methode (Reaktion von Methylmagnesiumjodid mit Wasser unter Bildung von Methan) wie auch der Magnesiumnitridmethode, bei der das mit Wasser entstandene Ammoniak titrimetrisch ermittelt wird, konnten keine befriedigenden Ergebnisse erzielt werden. Ebenso versagte die jodometrische Methode der Wasserbestimmung nach K. Fischer in diesem Falle. Schliesslich wurde in der Gipsmethode von Wallis, Wolfen eine geeignete (gravimetrische) Methode zur Wasserbestimmung in den technischen, hochkonz. Säuregemischen gefunden. Die Probe wird in einem indifferenten wasserfreien Mittel (z. B. Aceton oder Aether) gelöst und die Lösung durch gewogenen, vorher auf 160° erhitzten Gips filtriert. Nach Nachwaschen mit dem Lösungsmittel und Trocknen in einem wasserfreien Luftstrom wird das entstandene Calciumsulfat-Dihydrat zurückgewogen. Die Arbeit ist abgeschlossen.

Die untersuchten Methoden.

1) Säurechloridmethoden.

a) Wasserbestimmung mit Acetylchlorid.

Bei der Einwirkung von Wasser auf Acetylchlorid werden aus einem Mol Acetylchlorid zwei Mole Säure, nämlich 1 Mol HCl und 1 Mol CH_3COOH gebildet. Mit anderen OH-haltigen Stoffen (z.B. Alkoholen, Phenolen u. dergl.) reagiert 1 Mol Acetylchlorid unter Bildung von 1 Mol Salzsäure und 1 Mol des entsprechenden Esters. Bindet man die entstandene Salzsäure durch Pyridin und das überschüssige Acetylchlorid durch Anilin, so kann durch Titration der freigewordenen Essigsäure der Wassergehalt der Probe ermittelt werden. Alkoholische und ähnliche Gruppen stören dabei nicht, da sie keine freie Essigsäure, sondern Ester bilden. Diese rasch auszuführende Methode, die von S. Funke¹⁾ zur Bestimmung kleiner Mengen von Wasser in fetten Ölen ausgearbeitet wurde, haben wir auf die Bestimmung des Wassers in den erwähnten Fettsäuregemischen anzuwenden versucht. Die Arbeitsweise geht so vor sich, dass im Blindversuch der Titer einer 0,5 bis 1 molaren Lösung von Acetylchlorid in wasserfreiem Toluol zusammen mit Pyridin und Anilin mit 1/2-n. Natronlauge ermittelt wird. Anschliessend erfolgt in derselben Weise im Hauptversuch die Bestimmung der aus ca. 1 g der Probe durch Wasser abgespaltenen Essigsäure, wobei die ursprünglich vorhandene Säurezahl der Probe berücksichtigt wird.

Mischung: 90 ccm Eisessig (99,5%) + 10 ccm H_2O = 10,5 Volumproz. H_2O ; davon 1 ccm zur Analyse:

- Hauptversuch:	68,10 ccm	1/2-n. NaOH
- Säurezahl:	31,05 "	" " "
- Blindversuch:	37,05 ccm	1/2-n. NaOH
für H_2O :	25,60 "	" " "
	11,45 "	" " "
	1 ccm	1/2-n. NaOH = 9 mg H_2O .
Gefunden:	10,3	Volumproz. H_2O
Berechnet:	10,5	" "

Die OH-Gruppen von Oxysäuren reagieren unter diesen Umständen

1) Dissertation Münster 1938.

nicht mit Acetylchlorid, wie Versuche an Glykolsäure und Milchsäure zeigten.

Ein Säuregemisch mit 5,11 g Glykolsäure; 44,00 g Ameisensäure (98,5%ig); 21,34 g Eisessig (99,5%ig); 21,48 g Propionsäure (100%ig); 5,15 g Milchsäure und 14,07 g Wasser, entsprechend einem H_2O -Gehalt von 14,12 Gewichtsproz., ergab, in der obigen Weise mittels Acetylchlorid bestimmt, einen Gehalt von 14,05 Gewichtsproz. H_2O .

Einwaage: 0,5157 g des Gemisches;

Hauptversuch :	51,28	com	1/2-n. NaOH
- Säurezahl:	15,33	"	"
	35,95	"	"
- Blindversuch:	27,90	"	"
für H_2O :	8,05	com	1/2-n. NaOH

Obwohl nun mit der Acetylchloridmethode bei der Wasserbestimmung in Säure-Wasser-Gemischen bekannter Zusammensetzung brauchbare Zahlen erhalten wurden, gab die Methode bei ihrer Anwendung auf die Wasserbestimmung in den technischen Säuregemischen der Paraffinoxydation in manchen Fällen schwankende und nicht reproduzierbare Werte. Allem Anschein nach scheinen in manchen dieser Produkte noch Stoffe enthalten zu sein, die mit Acetylchlorid reagieren.

Beispiele:

Tab. I.

	% H_2O	
	Acetylchloridmethode	Gipsmethode 1)
Destillat 14, Dr. Nienburg	16,70; 16,60 %	16,87% 16,76%
" 15, " "	3,72; 3,62 %	3,10% 3,13%
Vers. 641a, Fr. 2	13,21; 14,48 %	14,45% 14,54%
" " " 3	6,99; 4,80 %	5,28% 5,39%
" " " 4	2,63; 1,95 %	2,02% 1,89%

b) Wasserbestimmung mit Naphtyloxychlorphosphin²⁾ und Zimtsäurechlorid³⁾

Naphtyloxychlorphosphin $C_{10}H_7POCl_2$ reagiert mit H_2O unter Abgabe von 1 Mol HCl, Zimtsäurechlorid $C_6H_5.CH = CHCOCl$ spaltet mit Wasser 1/2 Mol HCl ab. Die Versuche zur Wasserbestimmung in den

1) siehe später.

2) J. Lindner, Ber. 55, 2025 (1922).

3) C. J. Nieuwenburg, Mikrochim. Acta 1, 74 (1937).

Fettsäuren bzw. Fettsäure-Gemischen wurden in folgender Weise durchgeführt: Ein trockener Luftstrom wurde durch das gewogene, auf 100 bis 140° in einem Glycerinbad erhitzte Säure-Wasser-Gemisch und anschliessend durch das auf ca. 110° erwärmte Säurechlorid geleitet; letzteres befand sich in der von Lindner entwickelten Spezial-Spiralwaschflasche. Die entstandene Salzsäure wurde in Lauge aufgefangen und argentometrisch bestimmt.

Leider waren beide Chloride für die Wasserbestimmung in den Fettsäure-Gemischen nicht brauchbar, da die Fettsäuren, wie Versuche mit Essigsäure und Propionsäure ergaben, unter Bildung von Fettsäurechloriden reagieren. Diese gelangen dann in die vorgelegte Lauge, werden dort verseift und mitbestimmt.

2) Versuche, den Wassergehalt in den Fettsäuren mit Grignard'schem Reagenz (Methylmagnesiumjodid), das mit OH-Gruppen unter Methan-Entwicklung reagiert, zu bestimmen, ergaben nach Abzug der Säurezahl in Gemischen von reinen Fettsäuren mit Wasser wohl brauchbare Zahlen, die Methode versagte aber bei Anwesenheit von Oxysäuren in den Säuregemischen, da die OH-Gruppe der Oxysäuren ebenfalls mit Grignard'schem Reagenz reagiert. Es wurden deshalb zu hohe Werte für Wasser gefunden.

Beispiele: Tab. II.

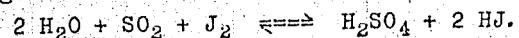
Säuregemisch (90,0 ccm Eisessig + 10 ccm H ₂ O)	entspr. 10,5 % H ₂ O	
	gefunden: 10,2 % H ₂ O	
" (s.S. 3) mit Oxysäuren	mit 14,12 % H ₂ O; gefd. 14,93%	14,84% H ₂ O
Destillat 14 Dr. Nienburg	- nach Grignard: 17,37%	17,51 % H ₂ O
	n. d. Gipsmethode: 16,87%	16,76 % "
" 15 Dr. Nienburg	- nach Grignard: 4,14%	3,78 % H ₂ O
	n. d. Gipsmethode: 3,10%	3,13 % "
Vers. 641a, Fraktion 3	- nach Grignard: 9,35%	"
	n. d. Gipsmethode: 5,28%	5,39 % "
Vers. 641a, Fraktion 4	- nach Grignard: 2,96%	"
	n. d. Gipsmethode: 2,02%	1,89 % "

3) Die Magnesiumnitrid-Methode zur Wasserbestimmung.

Sie beruht auf der Umsetzung von Magnesiumnitrid mit H_2O zu NH_3 , das titriert wird. Da die Fettsäuren ebenfalls mit Magnesiumnitrid reagieren, müssen diese vorher mit aethanolischer Lauge neutralisiert werden; in der neutralen Lösung kann dann die Wasserbestimmung durch Destillation mit Nitrid erfolgen. Von der umständlichen, für Serienanalysen wenig geeigneten (Destillation!) Arbeitsweise abgesehen, besteht der Nachteil der Methode darin, dass das bei der Neutralisation der Säuren mit alkoholischer Lauge entstandene Wasser mit dem primär vorhandenen mitbestimmt wird. Da dieses Neutralisationswasser oft ein vielfaches des primär vorhandenen Wassers ausmachen kann, sind ziemliche Fehler bei der Anwendung der Methode möglich; die Versuche wurden deshalb nicht weiter fortgesetzt.

4) Die Wasserbestimmung nach der jodometrischen Methode von K. Fischer.¹⁾

Bei dieser Methode erfolgt die Wasserbestimmung mit Hilfe von schwefliger Säure in methylalkoholischer Lösung auf Grund folgender Reaktion:



Durch Zusatz von Pyridin werden Jodwasserstoff und Schwefelsäure gebunden und die Wasserbestimmung erfolgt durch direktes Ablesen des Jodverbrauchs bei der Titration.

Die Versuche²⁾ der Anwendung der Methode auf Fettsäure-Wasser-Gemische ergab folgendes:

1) Zt. angew. Chem. 48, 394 (1935).

2) Die ersten Versuche zur Wasserbestimmung in Fettsäure-Gemischen mit der Fischer'schen Methode (wie auch mit der Gipsmethode) wurden im Analyt. Labor. Oppau von Dr. Hennesthal ausgeführt.

Tab. III.

Säure	H ₂ O	H ₂ O	Differenz
	berechn.	gefunden	
	Vol. %	Vol. %	Vol. %
Propionsäure	5,00	4,72	- 0,28
Essigsäure	5,00	5,13	+ 0,13
Ameisensäure	7,76	21,49	+ 13,73
1 Teil Propionsäure +1 " Essigsäure	5,00	6,26	+ 1,26
1 Teil Propionsäure +1 " Ameisensäure	6,38	12,77	+ 6,39
1 Teil Essigsäure +1 " Ameisensäure	6,38	11,89	+ 5,51
1 Teil Propionsäure +1 " Essigsäure +1 " Ameisensäure	5,92	15,72	+ 9,80

Die Tabelle zeigt also das völlige Versagen der Fischer-Methode in Gegenwart von Fettsäuren, insbesondere aber der Ameisensäure. Das letztere ist wohl auf die Bildung von Methylformiat aus Ameisensäure und Methanol zurückzuführen, wodurch zusätzlich Wasser entsteht. Daher versuchten wir Benzol oder Aceton an Stelle von Methanol als Lösungsmittel für die Fischer-Lösung zu verwenden. Dies scheiterte jedoch daran, dass sich mit Benzol eine feste Anlagerungsverbindung ausschied, die ein Erkennen des Titrationsendpunktes unmöglich machte (s. dazu auch K. Fischer l. c.). Aceton aber reagiert selbst mit Jod und schied daher als Lösungsmittel aus.

Bei den technischen Gemischen zeigte es sich ferner auch noch, dass in den meisten Fällen die Einzelwerte stark voneinander abweichen, sodass es kaum möglich war, daraus einen Mittelwert zu bilden, wie die Tab. IV zeigt, in der zum Vergleich auch die nach der Gipsmethode erhaltenen Werte mitgeteilt sind:

Tab. IV.

	% H ₂ O nach der jodometr. Meth.		% H ₂ O Gipsmeth.
Vers. 640, Rckst. 1	12,39;	12,53; 7,78; 6,29	5,75; 5,50
" 655	2,91;	5,48; 3,73; 3,00	3,40; 3,31
" 523c, Restöl	11,54;	11,61; 11,72	16,21; 16,13
Abdampfdest. 15 Rckst.	11,59;	4,62; 3,59	3,13; 3,10
Vers. 657, Frakt. I	12,96;	12,57; 7,37; 7,33;	7,02; 7,24
	6,36		
Vers. 656, Frakt. I	8,53;	5,73; 5,32	5,83; 6,00

5) Die Wasserbestimmung nach der Gipsmethode.

Da die vorstehend beschriebenen Methoden zu keinen befriedigenden Ergebnissen bei der Wasserbestimmung in Gemischen niederer Fettsäuren, die u.U. auch noch geringe Mengen von Oxysäuren, Ketonen und Aldehyden enthalten konnten, führten, wurde die zuerst von Dr. Wallis-Wolfen für die Bestimmung und Entfernung des Wassers in Alkoholen angegebene Gipsmethode für unsere Zwecke in modifizierter Form zur Anwendung gebracht. Zur Verwendung gelangt Alabastergips (Calcium sulfuricum ust. DAB.VI), den man etwa 12 Stunden lang in einer Glasschale in etwa $1/2 - 1$ cm hoher Schicht auf 160° erhitzt hat. Er wird in einem Exsikkator über CaCl_2 aufbewahrt. Ausserdem werden an Chemikalien noch über Natrium getrockneter Aether und über Bariumoxyd destilliertes Aceton benötigt.

a) Die Apparatur: Auf einer Saugflasche C mittlerer Grösse sitzt mittels Gummistopfen befestigt ein Trichterrohr, in das mittels Schliffverbindung ein Jenaer Glasfiltertiegel B mit einem G 3 Filter (ca. 10 cm hoch, 3 cm Durchm.) eingesetzt werden kann. Der Filtertiegel, der zur Aufnahme des Gipses dient, hat oben und unten Normalschliffe (Nr. 20, kurz) (B 1); er kann oben mit einem Schliffstopfen oder mit einem Tropftrichter abgeschlossen werden (B 2). Zum Wägen usw. kann der Tiegel auf einen Glasfuss (siehe B 2) aufgesetzt werden. Die Luft wird mittels konz. Schwefelsäure (Gaswaschflasche) und anschliessend durch den mit Magnesiumperchlorat gefüllten Turm A getrocknet. Der Strömungsmesser D dient zur Messung der angesaugten Luft; an die Saugflasche E schliessen sich ein Präzisionsquetschhahn und eine Wasserstrahlpumpe an.

b) Die Arbeitsweise: Der Filtertiegel wird auf den Glasfuss aufgesetzt und mit ca. 6 bis 7 g Gips (bei 160° getrocknet) beschickt; durch leichtes Aufklopfen des Tiegels auf der Tischplatte bewirkt man ein gleichmässiges Festsitzen des Gipses auf der Filterplatte. Nach Aufsetzen des Schliffstopfens wird der Apparat mit einem Fensterleder abgeputzt und gewogen. Nun wird der Tiegel dem Glasfuss entnommen und auf das Trichterrohr der Saugflasche aufgesetzt. Nach Abnahme des Schliffstopfens werden 0,75 bis 2 g der Probe aus einem 10 g Wägegläschen auf die Gipschicht gegossen; das Wägegläschen wird anschliessend dreimal mit

etwa 3 ccm Lösungsmittel (Aether oder Aceton) gespült; die Spülflüssigkeiten werden ebenfalls in den Tiegel gegossen. Der Tropftrichter wird nun auf den Tiegel aufgesetzt, mittels des Schliffstutzens (siehe B 2) bei * an den Trockenturm angeschlossen und mit 15 ccm Lösungsmittel beschickt. Nachdem die Probe während 10 Minuten mit dem Gips in Berührung gestanden hat, saugt man das Lösungsmittel-Probe-Gemisch vorsichtig vom Gips ab und wäscht anschliessend mit 15 ccm des Lösungsmittels aus dem Tropftrichter, das man in 5 bis 6 Portionen zugibt, nach. Nach Durchsaugen von etwa 70 ltr getrockneter Luft während 45 Minuten wird der Tropftrichter abgenommen, die Schliffkappe auf den Tiegel aufgesetzt und dieser in den Glasfuss eingesetzt. Man reibt nun den Apparat wieder mit dem Fensterleder ab und wägt ihn zurück. In derselben Weise wie der Hauptversuch wird ein Blindversuch mit dem benutzten Lösungsmittel angestellt und in Rechnung gestellt. Dauer von zwei Bestimmungen etwa 1 1/2 Stunden.

c) Modellversuche: Die Methode wurde an Gemischen von Ameisensäure, Essigsäure und Propionsäure mit bekanntem Wassergehalt sowie an solchen, denen ausserdem noch Oxysäuren (Glykol- und Milchsäure) zugesetzt worden waren, ausprobiert. (Der Wassergehalt entsprach etwa dem der technischen, zur Untersuchung gelangenden Fettsäure-Gemische).

Tab. V.

Mischung	A	B	C	D	
Ameisensäure (mit 2,4% H ₂ O)	24,84	12,03	60,06	44,24	g
Essigsäure (mit 1,1% H ₂ O)	20,19	6,85	19,62	21,35	g
Propionsäure (mit 0 % H ₂ O)	9,31	10,38	19,81	20,84	g
Glykolsäure (mit 0 % H ₂ O)	-	-	5,02	5,08	g
Milchsäure (mit 13,2 % H ₂ O)	-	-	4,86	5,09	g
Wasser	1,10	9,90	10,79	15,57	g
Gehalt an H ₂ O	3,44%	26,20%	11,07%	15,88%	

In diesen Mischungen wurden mit der Gipsmethode folgende Wassergehalte gefunden:

Tab. VI.

Mischung	mit Aether				mit Aceton			
	Lösungs- mittel ccm	H ₂ O gefund. %	H ₂ O berechn. %	Diff. %	Lösungs- mittel ccm	H ₂ O gefund. %	H ₂ O berechn. %	Diff. %
A	25	3,43	3,44	-0,01	25	3,46	3,44	+0,02
	25	3,48		+0,04	25	3,27		-0,17
					25	3,47		+0,03
					25	3,30		-0,14
B	25	26,30	26,20	+0,10	25	26,97	26,20	+0,77
	25	26,03		-0,17	25	26,54		+0,34
C	25	12,21	11,07	siehe unten	25	11,64	11,07	+0,57
	25	12,43			25	11,37		+0,30
	25	11,60						
D	25	16,43	15,88	siehe unten	25	16,18	15,88	+0,30
	25	16,44			25	16,13		+0,25
	50	16,74			25	16,30		+0,48

Bei den Mischungen A und B erhält man bei der Verwendung von Aether und Aceton praktisch dieselben Werte. Bei C und D gibt die Aethermethode zu hohe Zahlen, weil Glykolsäure in Aether schwerer löslich ist als in Aceton. Dazu ist zu bemerken, dass der Gehalt an Glykol- und Milchsäure bei den Mischungen abnorm hoch gewählt wurde; die technischen Produkte dürften nur sehr geringe Mengen an diesen Säuren enthalten.

Die folgende Tabelle VII zeigt noch die nach der Gips-^{techn.}Methode ermittelten Wassergehalte in einigen Säure-Gemischen (s. auch Tab. I) und die Unterschiede der Ergebnisse bei den einzelnen Bestimmungen:

Tab. VII.

Probe	Lösungsmittel (Aether) ccm	% H ₂ O	
C ₁ /C ₄ -Destillat	25	8,79;	8,93
V. 1097, Rohprodukt	"	4,27;	4,10
Butanon-Benzol-Extrakt 9.12.41	"	9,06;	8,87
C ₁ /C ₄ Destillat, Abnahme 20	"	28,46;	28,22;
		28,43;	28,15
C ₁ /C ₄ Destillat, Abnahme 21	"	31,80;	31,70;
		32,18	

Zusammenfassung.

Zur Bestimmung des Wassergehaltes in konz. Gemischen von Fettsäuren $C_1 - C_4$ aus der Paraffinoxydation wurde eine Reihe von bekannten Wasserbestimmungsmethoden auf ihre Brauchbarkeit für diesen besonderen Zweck näher untersucht.

Von den untersuchten Methoden versagte die Fischer'sche Schweflige Säure - Jod - Methode infolge Störung des Reaktionsverlaufs durch die vorhandene Ameisensäure völlig, während die Grignard'sche Methode bei Anwesenheit von Oxysäuren in den Fettsäure-Gemischen zu hohe Wasserwerte ergab. Auch die Magnesiumnitrid-Methode in einer besonders modifizierten Form erwies sich als nicht verwendbar.

Von den Wasserbestimmungsmethoden mittels Säurechloriden war die Acetylchloridmethode einigermaßen brauchbar; sie gab bei der Untersuchung von Säuregemischen mit bekanntem Wassergehalt brauchbare Zahlen; leider konnten bei der Wasserbestimmung in technischen Gemischen öfters keine reproduzierbaren Werte erhalten werden.

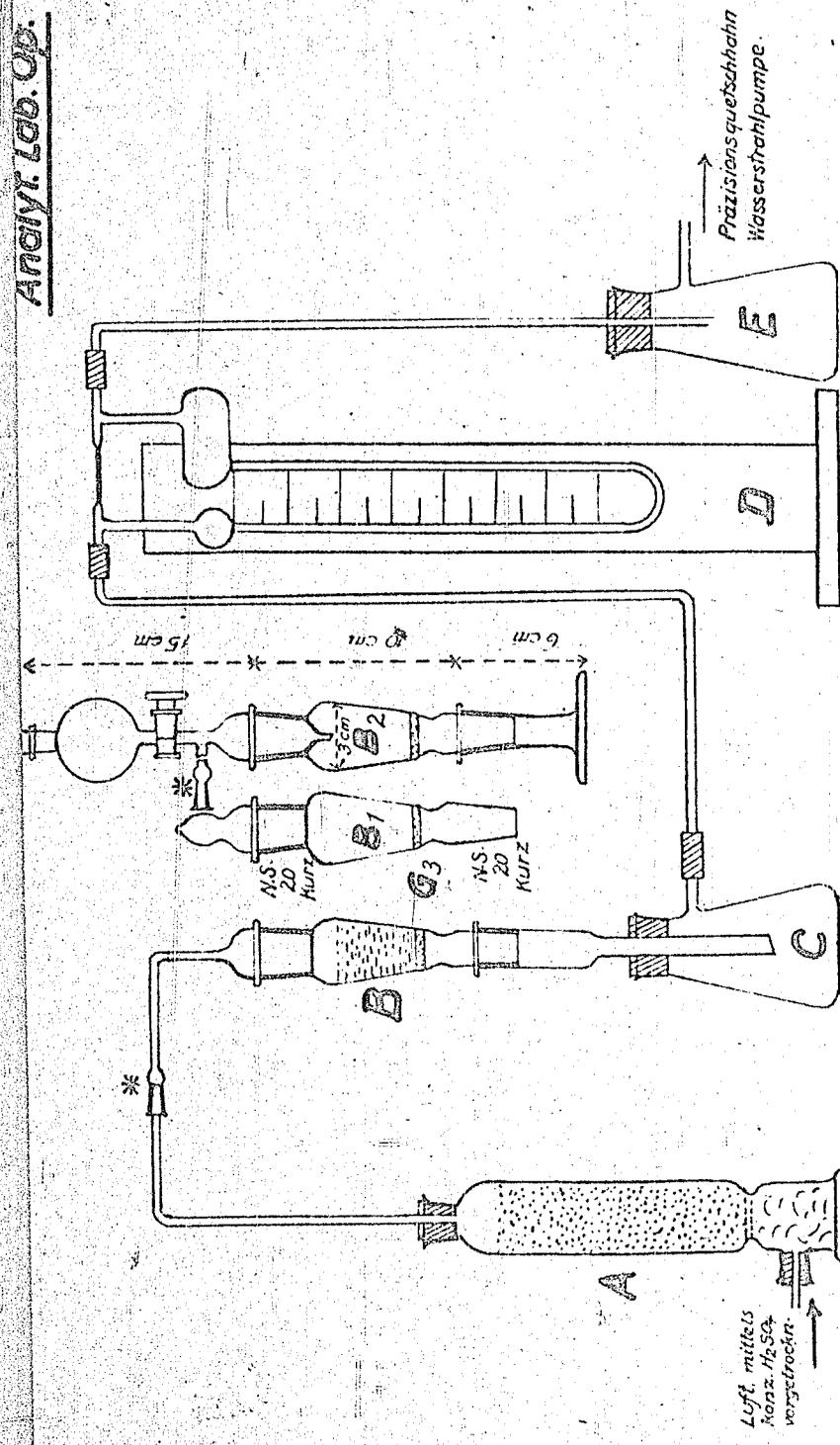
Schliesslich wurde in der wenig bekannten, zuerst von Dr. Wallis-IG. Wolfen angegebenen Gipsmethode eine brauchbare Arbeitsweise zur einfachen und raschen Bestimmung des Wassers in den erwähnten Säuregemischen gefunden. Die Probe wird in einem wasserfreien indifferenten Lösungsmittel, z. B. Aether oder Aceton, gelöst und die Lösung durch gewogenen, vorher auf 160° erhitzten Gips filtriert. Nach Nachwaschen mit dem Lösungsmittel und Trocknen im Luftstrom wird das entstandene Calciumsulfat-Dihydrat zurückgewogen. Wasserbestimmungen in Mischungen von Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure (Glykolsäure und Milchsäure) mit Wasser bekannter Zusammensetzung ergaben nach der Gipsmethode zufriedenstellende Ergebnisse.

G. Müller-Grassey

Analytisches Laboratorium Oppau, 24. Jan. 1942.

Russen

Analyt. Lab. Op.



7159

Apparatur zur Wasserbestimmung in niederen Fettsäuren und deren Gemischen.