

Keines der oben aufgeführten Amine führte zur Bildung von Oktatrienal u.s.w., dagegen traten in allen Fällen, in denen eine Reaktion erfolgte, neben den flüssigen Kondensationsprodukten mehr oder weniger Harze auf, denen wir (Dr.G.Rößler, Dr.Hammerschmid, Dr.Hodler) in der Folge unser Hauptinteresse zuwandten, da sich selbst bei günstigen Ausbeuten an den oben erwähnten Aldehyden Hexadienal und Oktatrienal für diese eine unmittelbare Verwendung nicht finden ließ.

Harze, welche durch Kondensation von aliphatischen Aldehyden, insbesondere Acetaldehyd, entstehen, sind an sich schon lange bekannt und auch schon im Handel, z.B. Wackerschellack. Diese Aldehydharze werden gewonnen durch Kondensation des Acetaldehyds mit Laugen und einige Nachbehandlung der so entstehenden Rohprodukte.

Da bei der Kondensation mit organischen Basen, insbesondere mit Diäthylamin, wie schon erwähnt, ringförmige Verbindungen entstehen, bei der Kondensation mit Laugen nach unseren Befunden⁽¹⁾ indessen Oktatrienal auftritt, war zu vermuten, daß auch die bei diesen beiden Reaktionen auftretenden Harze eine verschiedene chemische und damit auch vielleicht verschiedene physikalische Beschaffenheit haben würden. Ein Hinweis war schon in den verschiedenen Löslichkeitsverhältnissen gegeben.

Arbeit auf Harz.

Im Hinblick auf die möglichen Verwendungszwecke unserer Harze versuchten wir nunmehr die Eigenschaften derselben so zu gestalten, daß sie als ein Schellack-Ersatzprodukt insbesondere für Polituren, aber auch für ^{die} elektrische Industrie und unter Umständen für die Schallplatten-Herstellung verwendet werden könnten.

Kondensiert wurde nach verschiedenen Methoden:

- a) In Krotonaldehyd wurde unter Rühren langsam Diäthylamin eingetropft (3 - 5 % bezogen auf Aldehyd) und dann 4 - 6 Stunden lang im Sieden gehalten. Oder
- b) zu einer Mischung von Diäthylamin und Wasser wurde langsam Krotonaldehyd zugegeben und ebenfalls gekocht.

Statt der freien Base ließen sich auch Salze desamins mit organischen Säuren, z.B. Essigsäure, Milchsäure, verwenden, die noch stärker kondensierend wirkten als die freien Amine selbst¹⁾.

1) Siehe z.B. auch R.Kuhn, W.Badstübner, Ch.Grundmann: B 69 (1936) 98.

Nach dem Abkühlen wurde das Wasser abgetrennt und nun im Vakuum oder bei gewöhnlichem Druck destilliert. Je nach der Art der Kondensation und der Temperatur, bis zu der das Harz erhitzt wurde, schwankten auch dessen Eigenschaften: Je höher die Temperatur, desto dunkler, härter und höher schmelzend wurde das Harz, desto schlechter aber auch die Löslichkeit in Alkohol. Es zeigte sich, daß 220° nicht überschritten werden durften. Zur Erzielung eines bestimmten Erweichungspunktes war es vorteilhafter, längere Zeit bei etwa 180° zu halten statt auch nur kurze Zeit auf hohe Temperatur (250°) zu gehen, da im letzteren Falle die Löslichkeit in Alkohol sofort stark zurückging und das Harz dunkel wurde.

Zusätze bei der Kondensation.

Ferner wurde die Kondensation des Aldehyds in Gegenwart solcher organischer Substanzen vorgenommen, von denen erwartet werden konnte, daß sie sich (z.B. durch -OH-Gruppen) an der Kondensation beteiligen und in die entstehenden hochmolekularen Komplexe einbauen würden. Besonders günstig erschienen dabei mehrwertige Alkohole bzw. Zucker, weil sie durch mehrfache Beteiligung an der Kondensation unter Umständen zu Verkettungen mehrerer Einzelkomplexe führen konnten.

Versuche wurden angestellt mit Glykol, Glycerin, Invertzucker (Dr. Hammerschmid).

Die Ergebnisse waren am besten bei Glycerin. Bei einem Zusatz von 5 - 10 % Glycerin (bezogen auf Aldehyd) fielen sehr helle, verhältnismäßig (im Vergleich mit Lemon-Schellack) gut polierbare Harze an.

Bei Glykol und Zucker blieben die Harze bzw. deren Polituren leicht etwas weich.

Die Molekulargewichtsbestimmungen ergaben keinen Anhalt für eine durch die Zusätze bewirkte Molekülvergrößerung. Die Vergütung der Poliereigenschaften beruht deshalb wohl auf einer den Weichmachern ähnlichen Wirkung.

Diese Harze wurden nun verschiedenen Nachbehandlungen unterworfen, die den Zweck haben sollten, ihre Polierfähigkeit zu erhöhen. Versucht wurde: Umfällen der Harze aus einer Lösung in Eisessig mit viel Wasser und Auskochen des umgefällten Harzes, Behandlung der geschmolzenen oder in Lösungsmitteln gelösten Harze mit Halogenen. Versucht wurde ferner die Oxydation der Kondensationsprodukte vor der Destillation mit H_2O_2 und mit Luft.

Nachbehandlungsverfahren.

Alle die vorerwähnten, zum Teil schon bekannten Verfahren führten nicht zu dem gewünschten Ziel. Die Polierlösungen waren in der Verarbeitung nicht befriedigend, wenn auch die fertige Politur gut war. Die Trocknungszeiten waren zu lang, weil das Lösungsmittel zu lange festgehalten wurde. Als vermutliche Ursache war die Gegenwart von nicht genügend durchkondensierten, also niedermolekularen Bestandteilen in den Harzen anzusehen. Wie H. Wolff¹⁾ wahrscheinlich gemacht hat, bildet Schellack kolloide Lösungen. Die im Vergleich zu unseren Harzen raschere Trocknung und damit bessere Polierfähigkeit des Schellacks wäre dann so zu erklären, daß bei Schellack das Lösungsmittel viel leichter verdampfen kann, weil es nicht aus einer immer konzentrierter werdenden echten Lösung mit immer kleiner werdendem Lösungsmitteldampfdruck entweichen muß.

Die Kolloidisierung der Lösungen unserer Harze war vermutlich durch eine entsprechende Vergrößerung der Moleküle der Harze zu erreichen. Zu dem Zweck wurden die Harze nun einer Nachkondensation mit $AlCl_3$ (Dr. Hammerschmid) unterworfen. Um Verkohlung zu vermeiden, wurden die Harze in Benzol gelöst (Harz : Benzol = 1 : 2) und mit 2 - 5 % $AlCl_3$ (bezogen auf Harz) während einer Stunde im siedenden Benzol behandelt. Nach Abfiltrieren und Abdestillieren des Lösungsmittels fiel ein Harz an, welches sich gut zu Polituren verarbeiten ließ. Wie die angestellten Molekulargewichtsbestimmungen zeigten, stieg das mittlere Molekulargewicht durch die Nachkondensation von etwa 500 - 600 auf etwa 600 - 800.

Eine oberflächliche Kalkulation ergab aber, daß bei dem hohen Preis des Krotonaldehydes die so gewonnenen Harze zu teuer kämen, weshalb wir in der Folgezeit zuerst auf die Vorstufe des Krotonaldehydes, das Aldol, und dann auf Acetaldehyd selbst übergingen, da unseres Erachtens nur im letzteren Fall die Harze zu einem tragbaren Preis hergestellt werden können.

Versuche mit Acetaldehyd.

Gleich bei den ersten Versuchen mit Acetaldehyd zeigte sich, daß die Reaktion vorwiegend in der Richtung einer nunmehr gewünschten Harzbildung verlief und Öle nur in geringem Maße anfielen. Die Reaktion verläuft zuerst über die Aldolstufe, die durch Kühlung (Einfrieren des Systems) abzufangen ist. Darauf schließt sich bei

1) "Die natürlichen Harze" Stuttgart 1928.

Erwärmung die weitere Kondensation unter Wasserabspaltung an, die schließlich zu den gewünschten großen Molekülen führt, welche das Harz darstellen.

Wir arbeiteten zuerst, wie bei den Krotonaldehydversuchen angegeben, in der Weise, daß wir in den Acetaldehyd (evtl. mit Zusätzen von Glycerin u.a.) tropfenweise das Diäthylamin zugeben und die entstehende Reaktionswärme durch Außenkühlung mit Wasser abführten. Bald aber zeigte es sich, daß man mit Vorteil den Acetaldehyd zu dem Gemisch von Diäthylamin mit Wasser, Glycerin, Glykol u.a. zufließen ließ. In letzterem Fall ist die jeweilige Konzentration des leichtflüchtigen Aldehydes gering bzw. die zugegebene Menge des Aldehydes wird stets rasch verbraucht, was ein schnelleres Arbeiten erlaubt und die Gefahr des Absiedens von Aldehyd durch den Kühler verringert.

Auch bei diesem Arbeitsverfahren ist durch gute Außenkühlung dafür zu sorgen, daß die Temperatur nicht über $50-55^{\circ}$ steigt. Es entstehen dann, wie schon erwähnt, Aldol, Krotonaldehyd und weiterkondensierte Produkte. Wenn der ganze Aldehyd eingetragen ist, kann die Kühlung abgestellt werden. Die Reaktion geht dann etwas langsamer weiter, wobei die freiwerdende Reaktionswärme das System auf eine Temperatur von $70-80^{\circ}$ bringt. Hier setzt die zweite heftige Reaktion ein, wobei die Temperatur, je nachdem, ob anfänglich Wasser oder Glycerin zugegen war, auf $101-107^{\circ}$ steigt. Das System wird nun noch 2 Stunden im Sieden gehalten. Nach dieser Zeit läßt man abkühlen, trennt vom Wasser ab und unterwirft das Produkt der Destillation, bei welcher man bis auf Temperaturen von 220° , im Harz gemessen, gehen kann.

Die entstandenen Rohharze wurden nun in Benzol gelöst der schon erwähnten Nachbehandlung mit $AlCl_3$ unterworfen, worauf gut polierfähige Harze mit einem Erweichungspunkt von $65-70^{\circ}$ anfielen. Durch entsprechendes Nacherhitzen des Harzes nach dem Abdestillieren des Benzols konnten auch höhere Erweichungspunkte ohne weiteres erhalten werden.

Bei der Destillation des sehr hellen Rohharzes zeigte sich stets eine beträchtliche Farbvertiefung. Sie war möglicherweise eine neuerliche Kondensation des Rohharzes unter der Wirkung der immer noch vorhandenen Basen. Es wurde nun in verschiedener Weise versucht, die Amine unschädlich zu machen, sei es durch Entfernung der Amine (Ausschütteln mit wäßriger Bisulfatlösung), sei es durch

deren Blockierung im Reaktionsprodukt selbst. Nach früheren Befunden haben die Salze der Amine mit starken (Mineral-) Säuren keine kondensierende Wirkung auf die untersuchten Aldehyde. Wir versetzten nun das Rohharz mit starken Säuren in entsprechender Menge, um durch Salzbildung die Amine an ihrer weiteren Wirkung während der Destillation zu hindern. Dabei zeigten die Mineralsäuren eine schädliche Wirkung, indem die Harze durch die stark kondensierenden Säuren eher noch dunkler wurden.

Lediglich wasserfreie Ameisensäure (Dr.Hammerschmid) ergab eine deutliche Aufhellung bzw. verhinderte in hohem Maß das Nachdunkeln während der weiteren Verarbeitung der Harze.

Bei einem Zusatz von 5 - 10 % an Ameisensäure, bezogen auf Rohharz, ergaben sich derart helle fertige Harze, daß ihre Lösungen ähnlich wie die gebleichten Schellacke zum Polieren hellster Hölzer Verwendung finden konnten.

Der Grund für diese Wirkung der Ameisensäure ist vorerst noch nicht ersichtlich, da die Kennzahlen der Harze durch die Behandlung mit Ameisensäure keine Veränderung erleiden.

Alle Versuche, diese aufhellende Wirkung der Ameisensäure auch mit anderen Säuren zu erzielen, scheiterten, so daß die Wirkung für die Ameisensäure durchaus spezifisch erscheint.

Zur Vermeidung der umständlichen Nachbehandlung der Harze in benzolischer Lösung mit Aluminiumchlorid gingen wir dazu über, die Harze im geschmolzenen Zustand durch eingeblasenes Borfluorid (in Form der Doppelverbindung $\text{BF}_3 \cdot \text{Äther}$) mit Stickstoff als Trägergas) nachzukondensieren.

An Stelle von Borfluorid kann man als kondensierend wirkendes Mittel auch Formalinlösung einblasen (Dr.Hodler).

Da dieses Einblasen am Ende der an und für sich nicht zu umgehenden Destillation erfolgt, so bedeutet dieses Verfahren ein Minimum an Zeit und Energieverbrauch.

Es liegen Versuche vor, die nach der Destillation anfallenden Rohharze durch langdauerndes Erhitzen (7 Stunden! auf bestimmte Temperaturen) in denselben Zustand zu bringen, wie er sich beim Nachkondensationsverfahren in kurzer Zeit ergibt. Wenn die lange Erhitzung schließlich auch zu dem gewünschten Ergebnis führt, so bedeutet die lange Zeit, während welcher die Apparate und das Personal für den Durchsatz einer Charge beansprucht werden, für die Kalkulation eines Betriebes eine große Belastung. Die beim Nachkondensationsverfahren nötigen Chemikalien Borfluorid bzw.

Formalin werden in solch kleinen Mengen benötigt, daß deren Preis gegenüber der Zeitersparnis keine Rolle spielt.

weitere Zusätze.

Zur weiteren Verbesserung der Harze wurden nun Versuche gemacht, die Kondensation, die schon in Gegenwart von mehrwertigen Alkoholen mit gutem Erfolg durchgeführt worden war (s.o.), auch noch in Gegenwart anderer Stoffe vor sich gehen zu lassen. Solche Stoffe waren: Kolophonium (Dr.G.Rößler), Abietinol, deutsches Terpeninöl (Dr.Hammerschmid). Während das Abietinol wenig Verbesserung bewirkt, zeigen die Harze mit einkondensiertem Kolophonium beachtliche Vorteile in ihrer Anwendung als Polituren. Sie verarbeiten sich in Kombination mit Nitrozellulose wie Schellack, die Polituren haben außerordentlich hohen Glanz und der Preis ist durch den Gehalt an dem billigen Kolophonium (RM -.20/kg) wesentlich erniedrigt.

Ein Nachteil dieser Harze besteht allerdings darin, daß sie sich in Alkohol kaum lösen und daß sich ihre Nitropolitur-Lösung beim Verdünnen mit Alkohol trübt. Auf die guten Eigenschaften als Politur haben diese Erscheinungen indessen keinen Einfluß.

Die Harze mit Terpentingehalt zeigen ähnlich wie die Glycerinharze gute Löslichkeit in Alkohol und ihre Nitrolösung trübt sich beim Verdünnen mit Alkohol nicht. Die mit ihnen zu gewinnenden Polituren sind in Verarbeitung, im Glanz und in der Haltbarkeit ebenso gut wie Kolophonium haltige Kunstharze bzw.Schellack.

Rezepte.

Auf Grund der hier mehr historisch entwickelten Arbeiten ergaben sich schließlich folgende Rezepte für Laboratoriumsversuche:

Typ Ham 305

Zu einer Mischung von

200 g	Glyzerin
112 g	Diäthylamin (98 % wäBr.Lösung)
160 g	Wasser

werden 1870 g Acetaldehyd

unter Kühlung zufließen gelassen. Maximale Reaktionstemperatur 45 - 50°. Wenn der ganze Aldehyd eingelaufen ist, wird die Kühlung abgestellt, worauf die Temperatur im Verlauf einer weiteren Stunde bis 103° steigt und die Masse zum Sieden kommt, bei dem sie 2 Stunden lang gehalten wird. Nach dieser Zeit wird abkühlen gelassen, worauf sich das Harz absetzt und das Wasser abgetrennt wird. Man destilliert nun den Rest des Wassers und die leichtflüchtigen Öle unter Einblasen von Stickstoff ab. Bei einer Harztemperatur von 120°

beginnt man gleichzeitig mit dem Einblasen des Dampfes von wasserfreier Ameisensäure, von welcher man innerhalb 40 Minuten 100 g einbläst (Verdampfen durch Eintropfen in heißes Quarzrohr). Die Temperatur des Harzes steigt dabei im Verlauf der Destillation bis etwa 180°. Sodann werden noch 14 ccm (BF₃-Äther) in der gleichen Weise in das Harz geblasen und nach einer Stunde Erhitzen bis 200° das fertige Harz ausgegossen. Es ergeben sich 1250 g Harz vom Erweichungspunkt 70°. Die 14 ccm (BF₃-Äther) lassen sich durch 80 ccm 30 %iges Formalin ersetzen.

Ein analoger Ansatz ergibt sich für ein Harz mit Terpeninzusatz.

Die Ergebnisse des Versuchsbetriebes zeigen ein günstigeres Bild insofern, als man beim Arbeiten in großen Chargen gleich gute Produkte wie im Laboratoriumsversuch mit verhältnismäßig viel geringeren Mengen von Glycerin und Ameisensäure bekommt, wodurch sich die Gestehpreise wesentlich senken (siehe später).

Typ R6 251

Zu einer Mischung von

300 ccm Wasser
160 ccm Diäthylamin
100 g Kolophonium

werden 1870 g Acetaldehyd

unter Kühlung zulaufen gelassen. Die weitere Behandlung erfolgt wie bei Typ Ham 305 mit dem Unterschied, daß die Nachkondensation nicht mit BF₃ sondern mit Formalin erfolgt. Zu dem obigen Ansatz werden 50 ccm einer 30 %igen Formalinlösung benötigt. Ausbeute 1260 g Harz vom Erweichungspunkt 83°.

Über die speziellen Eigenschaften der obigen Harze siehe später unter: Das fertige Produkt.

Das fertige Produkt (Labor.- und Betriebsprodukte).

I. Allgemeine Eigenschaften.

a) Äußeres und Geruch.

Die anfallenden Produkte sind springhart, glänzend, von schwachem Geruch, in dicken Stücken braun, in dünner Schicht (0,5 - 1 mm) hell durchscheinend.

b) Kennzahlen.

Erweichungspunkt nach Krämer-Sarnow 75 - 85° bei den für Polierzwecke zu verwendenden Harzen. Der Erweichungspunkt kann indessen durch entsprechende Behandlung bis auf etwa 120° getrieben werden.

S.Z. 5 - 18
 V.Z. 50 - 70
 J.Z. 110 - 150
 CO.Z. 70 - 90

Mittleres Molekulargewicht 600 - 800
 Farbzahl 500 - 700 mg Jod.

Die Lösungen der Harze dunkeln beim Stehen nach.

c) Löslichkeit.

Typ 251 ist löslich in Toluol-Sprit (1 : 9)

" 305 ist in 96 %igem Sprit unbegrenzt löslich.

Beide Typen lösen sich ferner in Aceton, in Estern, in Benzol-
 kohlenwasserstoffen. Sie sind unlöslich in Benzin, Paraffinöl.

Verträglichkeit mit Nitrozellulose:

Alle Typen sind mit NC gut verträglich. Die Lösungen der Kolo-
 phonium haltigen Typen trüben sich, wie schon erwähnt, beim
 Verdünnen mit Alkohol, die Glycerin- und Terpentin-Typen bleiben
 klar.

d) Lichtbeständigkeit.

Die Lichtbeständigkeit ist gut. Im Ultraviolett-Licht werden die
 Harze aufgehellt (Prüfung Wolfen).

II. Elektrische Eigenschaften:

Nach Messungen der Coloristischen Abteilung Ia sind die Produkte in
 Bezug auf Dielektrizitätskonstante und dielektrische Verluste dem
 Naturschellack ziemlich gleichwertig, so daß sie als Ersatz für
 Schellack unter Umständen auch in der Elektrotechnik Eingang finden
 können.

III. Polituren.

Aus Sprit sind die Harze mehr oder weniger gut polierbar. Entspre-
 chend dem stark subjektiven Charakter einer Beurteilung der Polier-
 fähigkeit von Harzen schwanken hier die Gutachten zwischen "sehr
 gut" und "unbrauchbar". Aus Sprit ist insbesondere Typ 305 polier-
 bar, während bei Typ 251 die schlechte Löslichkeit in Alkohol eine
 Verarbeitung in dieser Form verhindert.

In Verbindung mit Nitrocellulose dagegen sind die Produkte dem
 Schellack je nach Beurteilung (s.o.) gleich oder sogar überlegen.
 Die günstigen Eigenschaften sind: rasche Schichtbildung auf dem zu
 polierenden Grund, also schnelle Verarbeitbarkeit, sowie der hohe
 Glanz und die gute Beständigkeit der fertigen Politur.

Schallplatten.

Wie Versuche einschlägiger Firmen gezeigt haben, besitzen unsere

Produkte vorerst eine viel zu geringe Elastizität und zu geringes Bindevermögen, um als Ersatz für Schellack in Schallplatten Verwendung finden zu können. Versuche zur Behebung dieses Mangels sind im Gange.

Versuchsbetrieb (Dr. G. Rößler).

Auf Grund der günstigen Beurteilung seitens der Coloristischen Abteilung Lu wurde eine Versuchsanlage mit einer anfänglichen Kapazität von 5 moto erstellt. Die Anlage arbeitet in 3 Etagen: auf der obersten befindet sich der Kondensationskessel aus Aluminium mit Rückfluskkühler und heiz- und kühlbarem Mantel. Das Rohprodukt wird durch ein Bodenventil in das auf der mittleren Etage befindliche Absetzgefäß, welches durch eine Dampfschlange heizbar ist, abgelassen.

Nach Abkühlen und Abtrennen des Wassers gelangt das wieder erwärmte Reaktionsgut durch ein Bodenventil in den darunter befindlichen Destillationskessel aus emailliertem Eisen, welcher direkt mit Gas geheizt ist. In diesem Kessel erfolgt die Entfernung des noch im Rohharz befindlichen Wassers und der flüchtigen Anteile durch Destillation, sowie die gleichzeitige Behandlung mit Ameisensäure bzw. die Nachkondensation mit Formaldehyd-Dampf. Durch einen Heber wird das fertige Harz in Pfannen abgelassen.

Die Anlage arbeitet seit dem 22. Juni 1936 und ergab sofort Produkte, die den im Laboratorium hergestellten gleichwertig waren. Sie vermag zur Zeit 500 kg Harz pro Tag zu liefern. Einer weiteren Vergrößerung der Anlage stehen keine technischen Schwierigkeiten im Wege.

Gleich die ersten Ansätze in der Versuchsanlage zeigten, daß die im Laboratorium angewandten Temperaturen verringert werden mußten, um gut lösliche, helle und mit Nitrozellulose gut verträgliche Produkte zu erhalten. Es zeigte sich weiter, daß die gleichen Effekte, z. B. hinsichtlich des Erweichungspunktes erzielt werden, wenn das Harz

- | | | | | |
|----|------------------------------|---------------------------|-----------------|----------|
| a) | ohne Formalin-Nachbehandlung | 1 Stunde | auf 210°- 220° | oder |
| | | 2 Stunden | " 190°- 200° | " |
| | | 4 " | " 185°- 190° | " |
| | | 6-7 " | " 175°- 180° | " |
| b) | mit Formalin-Nachbehandlung | bei Temperaturen zwischen | | |
| | | 120° - 170° | 10 - 15 Minuten | auf 205° |
| | | | oder | 1 Stunde |
| | | | auf 180°- 182° | |

gehalten wurde.

Für die Farbe und Löslichkeit ist die Behandlung bei niedriger Temperatur in möglichst kurzer Zeit von großem Vorteil: daraus ergab sich die im laufenden Betrieb angewandte Arbeitsweise, wonach erst bei einer von 120° an steigenden Temperatur Formalindampf eingeleitet und das Einleiten bei 175° beendet wurde. Darauf folgt ein einstündiges Nacherhitzen bei $180-185^{\circ}$.

Als ein wesentlicher Vorteil der Behandlung mit kondensierend wirkenden Mitteln ergibt sich also:

- a) eine beträchtliche Abkürzung der Erhitzungsdauer, dadurch Ersparnis an Energie und Löhnen und ein erhöhter Durchsatz bei einer bestimmten Apparatur;
- b) die Möglichkeit, bei niedriger Temperatur zu arbeiten.

Durch beide Bedingungen wird die Farbe der Harze heller und die Löslichkeit besser.

Wie schon erwähnt, lassen sich im Versuchsbetrieb die Harze in unverminderter Güte unter Verwendung verhältnismäßig weit geringerer Mengen von Glycerin (15 - 20 % weniger) und Ameisensäure (60 - 70 % weniger) herstellen.

Auf Grund der im Versuchsbetrieb gemachten Erfahrungen wurde eine vorläufige Kalkulation durch das Direktionsbüro der Sparte I aufgestellt. Diese bezieht sich hinsichtlich der Chemikalien-Kosten auf den Harztyp 251. Beim Typ 305 mit Glycerin stellen sich letztere auf RM 60.--, mit Terpentinöl auf RM 55.--. Nachdem die sonstigen Kosten sich nicht verändern, errechnen sich die Gestehpreise für die letzten beiden Harze Typ 305-Glycerin zu RM 84.-/100 kg und Typ 305-Terpentin zu RM 79.-/100 kg.

Schollack-Ersatz P (Typ 251).Kalkulation des vorläufigen Gestehpreises von 100 kg Aldehydharz
Typ 251 bei einer Produktionsgröße
von 1 Tato:

1. Chemikalienkosten für 100 kg Harz (1 kg Acetaldehyd = RM -.30)		RM 58.26
2. Fabrikationsspesen		
Gehaltsanteile	RM	1.75
Löhne 3 Mann (7,2 Arbeitsstunden)	"	6.12
Betriebsmaterial	"	-.62
Energien		
Strom 1,2 kWh Kraft)	RM	-.17
8,0 kWh Heizung)		
Dampf (ges.) 50 kg (RM 3.20/to)	"	-.16
Gas	"	-.45
Kühlwasser 20 cbm	"	-.14
Preßluft, Stickstoff (0,5 cbm)	"	-.20
Reparaturen	"	3.30
Labor- und Bürounkosten	"	1.--
Allg. Fabrikunkosten, Feuerschutz	"	3.--
Steuern	"	-.40
10 jähr. Amortisation der Anlage- Kosten von ca. 100 000 RM	"	3.33 " 20.64
3. Emballagenverschleiß und interne Transportkosten	"	3.60
		<u>RM 82.50</u>

Patentlage.

Für die vorstehend geschilderten Verfahren wird in mehreren Anmeldungen Patentschutz gefordert:

O.Z.9223 (Anmeldung I.54 258 IVa/12q)

Verfahren zur Herstellung von Kunstharzen, dadurch gekennzeichnet, daß man aliphatische Aldehyde in Gegenwart von mehrwertigen Alkoholen mit primären oder sekundären Alkyl- oder Aralkylaminen oder deren Salzen kondensiert und die erhaltenen Produkte mit organischen Säuren und/oder kondensierend wirkenden Halogeniden behandelt.

O.Z.9321 (Anmeldung I.54 732 IVa/12q, Zusatz zu I.54 258 IVa/12q)

Weiterbildung des Verfahrens zur Herstellung von Kunstharzen gemäß dem Hauptpatent ... (Anmeldung I.54 258 IVa/12q), dadurch gekennzeichnet, daß man aliphatische Aldehyde mit primären oder sekundären Alkyl- oder Aralkylaminen oder deren Salzen in Abwesenheit von mehrwertigen Alkoholen kondensiert und die erhaltenen Produkte mit organischen Säuren und/oder kondensierend wirkenden Halogeniden behandelt.

O.Z.9309 (Anmeldung I.54 665 IVa/12q)

Verfahren zur Herstellung von harzartigen Kondensations- bzw. Polymerisationsprodukten aus Aldehyden mit mindestens 2 Kohlenstoffatomen, dadurch gekennzeichnet, daß man in einem beliebigen Stadium bei der zu Harzen führenden Kondensation bzw. Polymerisation dieser Aldehyde Formaldehyd oder Formaldehyd abgebende Stoffe zusetzt oder die bereits fertigen harzartigen Kondensations- bzw. Polymerisationsprodukte mit diesen Stoffen nachbehandelt.

O.Z.9389 (Anmeldung I.55 095 IVa/12q, Zusatz zu I.54 258 IVa/12q)

Abänderung des Verfahrens zur Herstellung von Kunstharzen gemäß dem Hauptpatent ... (Anmeldung I.54 258 IVa/12q) dadurch gekennzeichnet, daß man an Stelle von mehrwertigen Alkoholen natürliche Harzsäuren verwendet.

Zusammenfassung:

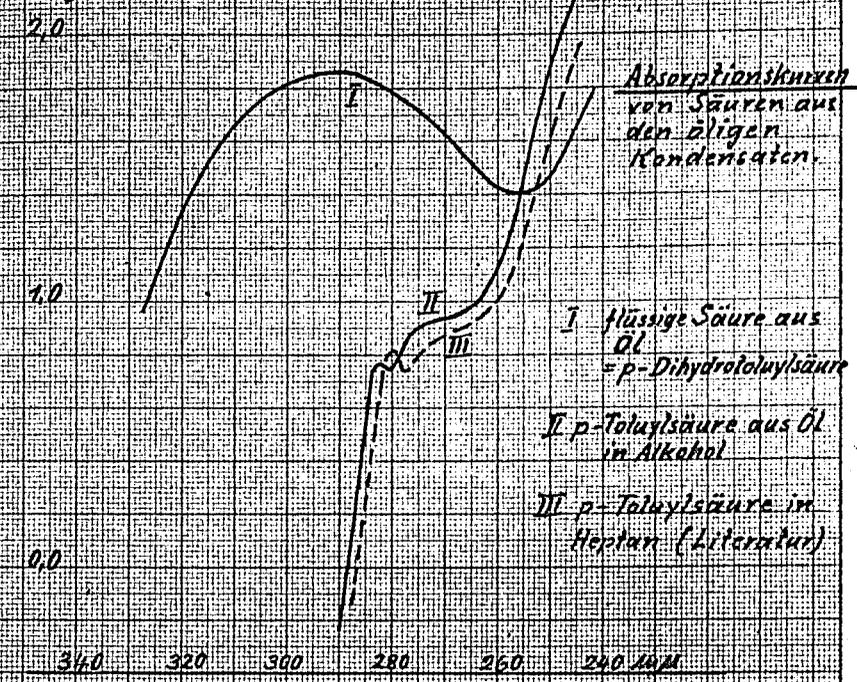
Im Rahmen des Problems Nr.873, Veredlung von Aldehyden, wurde die Herstellung eines als Schellackersatz dienenden Kunstharzes ausgearbeitet.

Das Harz wird gewonnen durch Kondensation von Acetaldehyd unter dem Einfluß von aliphatischen Aminen, insbesondere Diäthylamin für sich allein oder in Anwesenheit von Kolophonium, Glycerin oder Terpentin. Durch verschiedene Nachbehandlungen erhält das Harz die Eigenschaften, durch welche es auf verschiedenen Gebieten (Polituren, Elektroindustrie) einen vollwertigen Ersatz für Naturschellack darstellt.

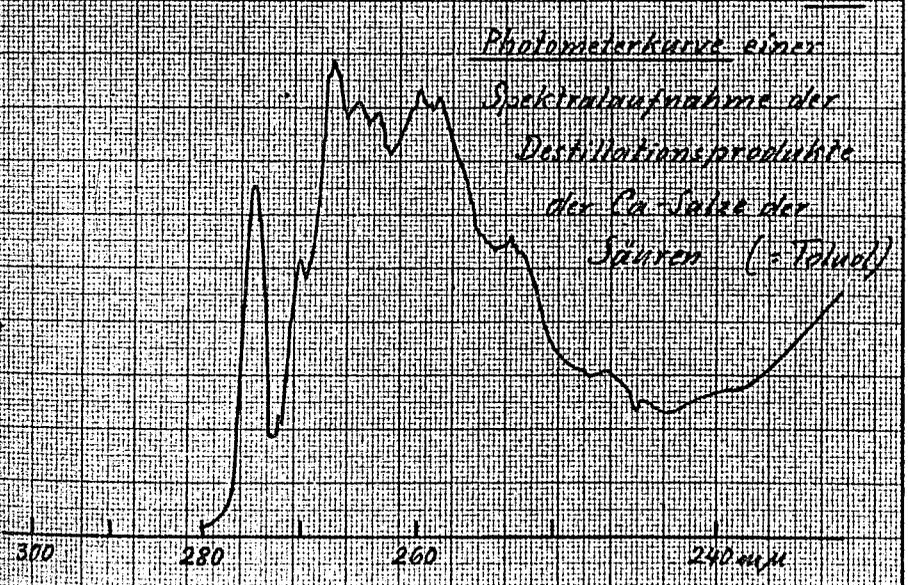
Die Arbeiten wurden ausgeführt im Ammoniaklaboratorium Oppau Gruppe Dr.Frankenburg vom Februar 1935 an und werden in jeder Richtung weiter fortgesetzt.

J. Kof
Frankenburg
F.a.

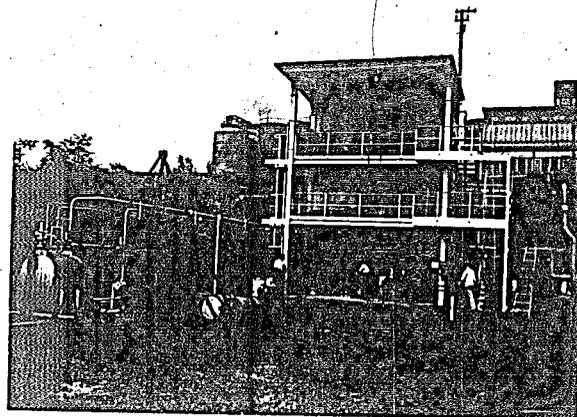
1135 1



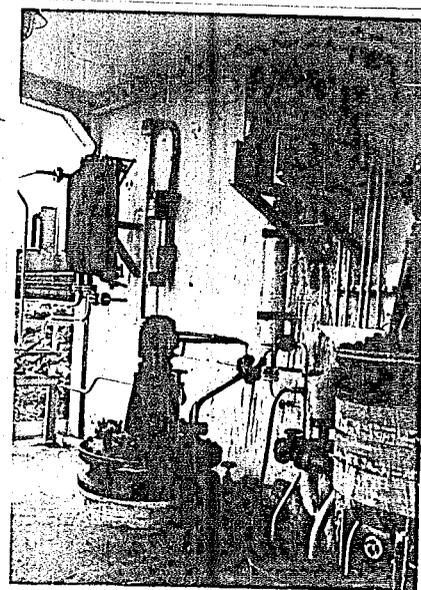
2



1136



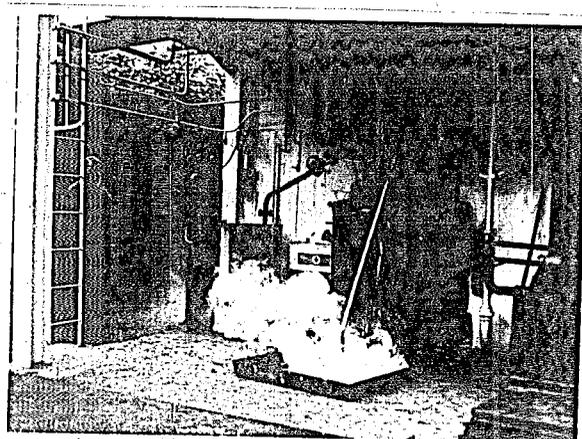
Versuchsanlage Op. 334 (5 Moto-Ende Juli 1936)



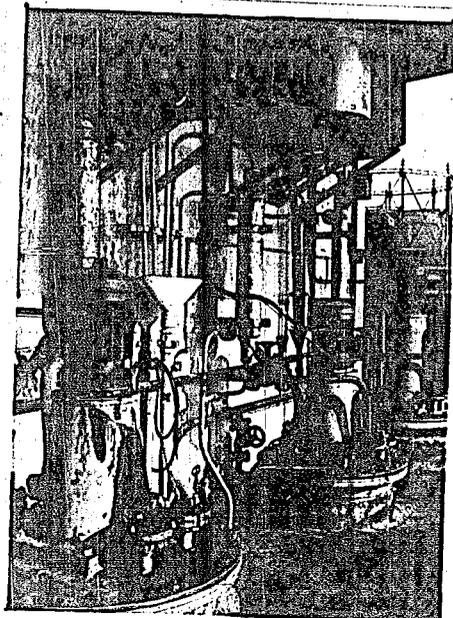
Ein Kondensationsgefäß.



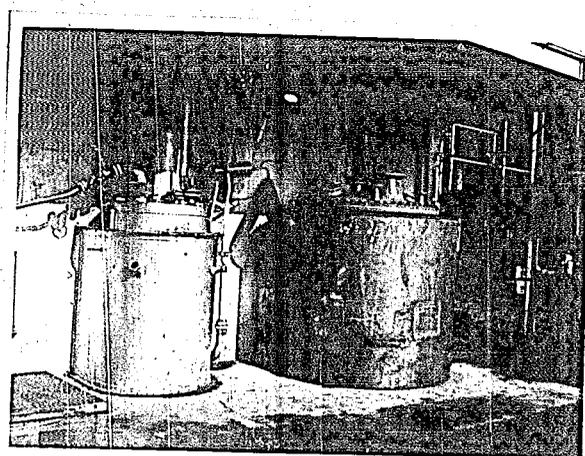
Ein Absetzgefäß.



Destillation (Ablassen des Harzes) (Kleiner Dest.-Kessel).!



Vergrößerte Anlage Op. 334 (15 Moto - Anfang Sept. 1936).



Ammoniaklaboratorium Oppau

John Dr. Künick
Laboratoriumsbericht

vom 13. Okt. 1936.

Nr. *1446*

Dr. Nierberg 3.1

1139

Dr. Schiller:

Über die Wirkung verschiedener Methoden
zur Verbesserung von Paraffin-Fettsäuren.

Über die Wirkung verschiedener Methoden zur
Verbesserung von Paraffin-Fettsäuren.

Zur Verbesserung der durch Paraffinoxydation hergestellten Fettsäuren sind verschiedene Methoden entwickelt worden. Zunächst kann man durch Vakuumdestillation der Fettsäuren unerwünschte Bestandteile, den sogenannten "Weckerrückstand" ausscheiden. Ferner kann die Qualität der Fettsäuren durch eine Hydrierung des Oxydationsproduktes verbessert werden. Schliesslich wurden noch zwei weitere, sehr wirksame Methoden zur Verbesserung der Fettsäuren aufgefunden, nämlich die Oxydation bei tieferer Temperatur und die Verseifung bei hohem Druck und hoher Temperatur.

Welche Veränderungen in ihrer chemischen Zusammensetzung die Säuren bei diesen einzelnen Behandlungsweisen erfahren, ist bis jetzt noch wenig untersucht worden. In dem vorliegenden Bericht wird nun eine Zusammenstellung der Kennzahlen der nach den oben erwähnten Methoden erhaltenen Säuren gegeben. Durch Vergleich dieser Kennzahlen lassen sich die erfolgten chemischen Veränderungen in den Grundzügen erkennen.

Die untersuchten Säuren waren aus Riebeck Hartparaffin hergestellt. Selbstverständlich wurde bei Herstellung von Präparaten, die verglichen werden sollten, das gleiche Oxydationsprodukt verwendet. Um die OH- u. CO - Zahl der Säuren genauer bestimmen zu können, wurden die Säuren unter möglichst schonenden Bedingungen ¹⁾ in die Methylester übergeführt und die Kennzahlen der Methylester bestimmt. Da vor allem Rohsäuren d.h. also nicht einheitl. Gemische zu untersuchen waren, mußte mit gewissen Streuungen der Werte gerechnet werden. Die in den Tabellen

1) Stehenlassen mit Methylalkohol u. etwas H_2SO_4 bei Zimmertemperatur (Methode v. Dr. B. Weiß mitgeteilt).

verzeichneten Kennzahlen sind in den meisten Fällen Mittelwerte aus der Analyse mehrerer Präparate.

Zunächst seien einige allgemeine Bemerkungen vorausgeschickt. Wie die Differenz zwischen S.Z. und V.Z. zeigt, ist ein Teil der in den Paraffin-Fettsäuren vorhandenen Oxygruppen (und wohl auch ein Teil der Carbonylgruppen²⁾) lactonartig gebunden. Bei der angewendeten Veresterungsmethode blieben diese Lactone unverändert; d.h. es wurden nur freie Carbonylgruppen verestert. So ergab die Bestimmung des Methoxyls nach Zeisel bei 2 Präparaten folgende Werte:

- 1) gefunden 7.9 % OCH₃ berechnet aus S.Z. der Rohsäure 8.2 %
- 2) " 9.9 % OCH₃ " " " " " 10.0 %

Bei Umesterung der Lactone hätte der Methoxylgehalt der Ester höher sein müssen, da dann die Verseifungszahl der Berechnung zugrunde zu legen wäre. (Bei 1) hätte 10 %, bei 2) 11.5 % OCH₃ vorhanden sein müssen). Die OH-Zahl wurde nach der Essigsäureanhydrid-Pyridin-Methode bestimmt. Diese Methode scheint jedoch manchmal zu niedere Werte zu liefern. Zur Kontrolle wurde noch bei einem Teil der Ester der aktive Wasserstoff nach Zerewitinoff bestimmt. Die aus dieser Methode folgenden höheren Werte für den OH-Gehalt scheinen zuverlässiger zu sein, da sich der gesamte Sauerstoffgehalt unter Zugrundelegung dieser Werte in besserer Übereinstimmung mit der Elementaranalyse befindet.

	S. Z.	V. Z.	CH. Z.	CO. Z.	% akt. H gef.	% akt. H ber. aus OH.Z. + S.Z.	% O Elementar- analyse	% O ber. aus V.Z. + OH.Z. + CO.Z.	% O, ber. aus V.Z., CO.Z und akt. H
Ester 1)	7	166	45	51	0.17	0.09	14.6	13.4	14.5
" 2)	8	216	58	11	0.17	0.12	14.8	14.3	14.9
" 3)	6	215	26	0	0.06	0.03	12.9	12.9	12.8
" 7)	8	211	19	18	0.08	0.078	13.9	13.2	13.8
" 12)	6	220	12	9	0.039	0.032	14.0	13.7	13.8

2) vgl. Berichte von Dr. Weis v. 30.11.32 und 14.3.33.

Grössere Unterschiede traten bei Ester 1), 2) und 7) auf, d.h. bei Säuren mit höheren Gehalten an OH- und CO-Gruppen. Bei reineren Säuren Ester 3) und 12) fielen die Unterschiede in die Fehlergrenzen. Leider konnte die Bestimmung des aktiven H nicht in allen Fällen nachgeholt werden, da ein Teil der Präparate schon aufgebraucht war, als die Unterschiede bemerkt wurden.

Es folgt nun die Zusammenstellung der Kennzahlen.

1) Einfluß der Oxydationstemperatur.

	Rohsäure			Methyl ester					Elementar-analyse			
	S.Z.	V.Z.	Diff.	S.Z.	V.Z.	CO.Z.	OH.Z.	J.Z.	% akt.H	% C	% H	% O
1) Oxydation bei 160°	163	219	56	7	186	51	(45) ⁺	11	0.17	73,4	12,0	14,6
2) Oxydation bei 115°	197	222	25	8	216	11	(58) ⁺	5	0.17	73,1	12,1	14,8

+) zu nieder, vgl. oben!

Die bei 115° hergestellten Säuren unterscheiden sich von den bei 160° Oxydationstemperatur erzeugten vor allem durch den geringeren Gehalt an Ketosäuren. Auch der Gehalt an OH-Gruppen enthaltenden Säuren bleibt bei 115° Oxydationstemperatur geringer, wenn man berücksichtigt, daß freie und lactonartig gebundene OH-Gruppen zusammenzurechnen sind.³⁾ Die Menge der freien OH-Gruppen scheint (auf Grund des akt.H) etwa gleich zu sein, der Lactongehalt ist aber wesentlich geringer, wenn bei 115° oxydiert wird.

3) Die Summe von Lactonzahl + OH-Zahl würde allerdings einen zu hohen Wert geben, da wahrscheinlich auch Ketolactone vorhanden sind.

2) Hydrierende Vorbehandlung des Oxydationsproduktes.

Diese Methode, welche in einer kurzen Behandlung des Oxydationsproduktes mit H_2 bei 300° in Gegenwart von Ni-Katalysatoren besteht, wurde nur bei einem Tieftemperatur-Oxydationsprodukt durchgeführt ⁴⁾.

	Rohsäure			Methylester					Säureausbeute aus 100 g O. P.	
	S.Z.	V.Z.	Diff.	S.Z.	V.Z.	C.O. Z.	J.Z.	O.H. Z.		akt.H
2) Oxydation bei 115° O.P. nicht hydriert	197	222	25	8	216	11	5	(58)	0.17	40 g
3) Oxydation bei 115° O.P. 3 Std. bei 300° hydr.	200	222	22	6	213	0	0	26	0.06	36 g
4) O.P. 4 Std. bei 300° hydr.	208	225	17	6	205	0	0	11	-	28.5 g

Durch die Hydrierung werden also zunächst die Ketosäuren restlos beseitigt. Wie sich zeigen wird, gelingt dies durch keine der anderen Methoden. Die Menge der Säuren mit Oxygruppen ging zwar zurück, eine restlose Entfernung gelang aber nicht, da bei längerer Hydrierzeit die Säureausbeute zu stark verringert wurde.

3) Verseifung unter verschiedenen Bedingungen.

Zwischen der Verseifung bei 100° oder 150° ergaben sich bei Verwendung eines Tieftemperaturoxydationsproduktes keine erhebliche Unterschiede. Die Verseifung bei 300° wurde von Herrn Dr. Harder durchgeführt.

⁴⁾ ältere Versuche mit Hochtemperatur-Oxydationsprodukt
vergl. Mitteilung an Herrn Dr. K. Hochschwender, New York,
vom 4.8.1933, Anlage 3 betr. Hydrierung v. Paraffinoxydations-
produkten (Dr. v. Friedolsheim).

In der untenstehenden Tabelle sind die Untersuchungsergebnisse zweier Säuren aus Laboratoriumsversuchen (nicht hydriertes und hydriertes OP) sowie von Säure aus einem techn. Versuch, bei dem das Unverseifbare abdestilliert wurde, aufgenommen.

Herkunft des Produktes	Rohsäure				Methylester				% akt.H	
	g aus 100gOP	S.Z.	V.Z.	Diff.	S.V.	V.Z.	OH.Z.	CO.Z.		J.Z.
a) nicht hydriertes Oxyd. Prod. 115°										
5) Verseif. Temp. 150°	34	197	225	28	8	216	(50) ⁺	12	3	
6) " " 300°	31	194	200	6	3	185	(17) ⁺	14	10	+ un-
7) " " 300° U.V. abdestilliert Hd. 43 (Op. 143)	-	233	233	0	8	211	(19) ⁺	18	12	0.08 daraus ber. OH. 2.37%
b) hydriertes Oxyd. Prod. 115°										
8) Vers. Temp. 100°	30.5	216	233	17	6	213	17	0	0	
9) " " 300°	-	213	219	6	3	180	14	7	3	

Die bekannte Verminderung des Lactongehaltes durch die Hochtemperaturbehandlung ist aus dieser Aufstellung klar ersichtlich. Unklar bleiben aber die erfolgten chemischen Reaktionen. Zum Teil scheint Bildung von ungesättigter Säure zu erfolgen (vgl. die Jodzahlen ⁵⁾), zum Teil wird auch Ketosäure gebildet (vgl. CO-Zahl bei 8 und 9). Jedoch genügen diese geringfügigen Änderungen nicht zur Erklärung des Verschwindens der Lactonzahl. Wahrscheinlich wird ein Teil der Oxy- oder Ketosäuren unter Bildung von reinen Carbonsäuren geringerer Kettenlänge gespalten. Die zur Entscheidung dieser Frage nötige Untersuchung der Spaltwasserfettsäuren u. genaue Ermittlung der Ausbeute (d.s. die wasserlöslichen Fettsäuren) fehlt noch. Bemerkenswert ist, daß

5) Vorausgesetzt, daß die Jodzahl bei Gemischen von Oxy- u. Keto-säuren überhaupt einen Schluß auf Doppelbindungen zuläßt, was nach manchen Beobachtungen bezweifelt werden kann.

5) Vorausgesetzt, daß die Jodzahl bei Gemischen von Oxy- u. Keto- säuren überhaupt einen Schluß auf Doppelbindungen zuläßt, was nach manchen Beobachtungen bezweifelt werden kann.

1145

- 6 -

sich die OH-Zahl bei Ester 7) auf Grund des akt.H viel höher ergab als nach der normalen Methode (vgl. Seite 3). Die noch vorhandenen OH-Gruppen sind also schwer zu verestern, was mit dem Fehlen der Lactonzahl in Einklang steht.

Bei einem Hochtemperaturoxydationsprodukt ergaben sich folgende Daten, die aber wegen der Verwendung verschiedener Ausgangsmaterialien nur ungefähre Anhaltspunkte liefern können:

	Rohsäure			Methylester				
	S.Z.	V.Z.	Diff.	S.Z.	V.Z.	OH.Z.	CO.Z.	J.Z.
1) Oxydation bei 160° Verseifung 150° (Riebeck Hartparaffin)	163	219	56	7	186	(45)	51	11
10) OP aus Crude scale wax v. Baton Rouge. Verseift in Op. 143 bei 300°, UV abdestilliert	227	239	12	8	222	(19)	39	25

4) Destillation der Fettsäuren.

Bei der Weckerdestillation der Fettsäuren bleiben die sauerstoffreicheren Säuren z.T. im Rückstand. Die tabellarische Übersicht auf der nächsten Seite (S.7) zeigt aber, daß keineswegs eine völlige Trennung erreicht wird und daß Oxy- und Ketosäuren in die Destillate gelangen. Die Untersuchungen wurden hier auf Tieftemperaturoxydationsprodukte beschränkt. Die Endtemperatur bei der Weckerdestillation betrug 280° - 300°. Die Destillation wurde abgebrochen, sobald das Destillat stärker gefärbt war. Die Resultate sind in der bereits erwähnten Übersicht (S.7) zusammengestellt. Als reinste Fettsäure mit dem geringsten Gehalt an höher oxydierten Säuren kann die Weckersäure aus einem hydrierten Oxydationsprodukt gelten (Ester 13).

	Destillat - Fettsäuren										Weckerrückstand							
	% aus Rohsäure	g. aus 100 g Öl	S.Z.	V.Z.	Diff.	Methylester					% aus Rohsäure	S.Z.	V.Z.	Diff.	Ester aus Rückstand			
						S.Z.	V.Z.	OH.Z.	CO.Z.	J.Z.					S.Z.	V.Z.	OH.Z.	CO.Z.
a) OP 115° nicht hydriert																		
10) Verseifung bei 100°	67	28	218	244	26	8	256	1)	28	-	28	70	163	94	0	182	25	14
11) (aus 6) " " 200°	64	20	219	225	6	3	200	1)	11	8	30	62	115	53	-	-	-	-
12) (aus 7) " " 300° = Hd 43 UV abdest.	73	-	253	253	0	6	230	2)	9	19	22	110	177	67	-	-	-	-
b) OP 115° hydriert, 300°, 3 Std.																		
13) Verseifung bei 130°	77	22	213	230	17	3	211	6	0	0	16	-	-	-	-	-	-	-
14) " " 300°	90	-	223	228	5	0	191	14	7	-	7	45	129	84	-	-	-	-

1) unsicher, weil akt. Wasserstoff nicht bestimmt wurde.

2) akt. Wasserstoff 0,039, daraus berechnet OH.Z. 16.

Man könnte noch versuchen, aus den Kennzahlen auf den Gehalt an reinen Carbonsäuren in den einzelnen Präparaten zu schliessen, jedoch wären derartige Schlüsse sehr unsicher, weil man nicht weiß, welcher Anteil der CO Gruppen lactonartig gebunden ist und weil unsicher bleibt, ob vielleicht in demselben Molekül mehrere O enthaltende Gruppen vorkommen.

Zusammenfassung.

Es wird eine Zusammenstellung der Kennzahlen von Paraffinfettsäuren gegeben, welche nach verschiedenen Verfahren gewonnen waren und die Unterschiede diskutiert. Durch Tieftemperaturoxydation erhält man Säuren mit wesentlich geringerem Gehalt an Ketosäuren, hydrierende Behandlung des Oxydationsprodukts führt zu völliger Entfernung der Ketosäuren, die Hochdruckverseifung zur Verminderung der OH-Gruppen, ohne wesentliche Vermehrung von Carbonylgruppen oder Bildung ungesättigter Säuren.

*Heinen
gez. J. Wiesel*

Ber. 1936
Zobel

Oppau Dr. Kieke z. H.

1148

Ammoniaklaboratorium Oppau

Laboratoriumsbericht
vom 23. September 1936.

Nr. 1457

Dr. Z o b e l :

Über die bei der Acetaldehydsynthese
störenden Kohlenwasserstoffe des Licht-
bogenazetylens.

Über die bei der Acetaldehydsynthesestörenden Kohlenwasserstoffe des Lichtbogenazetyls.

gez. Grimm

Problemstellung.

Daß im Lichtbogenacetylen Stoffe enthalten sind, die sich bei seiner Weiterverarbeitung auf Acetaldehyd als Katalysatorgifte äußern, wurde zum ersten Male bei der katalytischen Hydratation in der Gasphase erkannt ¹⁾. Die daran angeschlossenen und im Lab. Ber. Nr. 1309 niedergelegten Untersuchungen, welche Stoffe die Katalysatorvergiftung hervorrufen und wie sie unschädlich zu machen sind, hatten jedoch trotz umfangreichem Versuchsmaterial nicht zu dem wünschenswerten eindeutigen Ergebnis geführt. Es konnte lediglich ausgesagt werden, daß es sich mit großer Wahrscheinlichkeit um hochungesättigte Kohlenwasserstoffe wie Allen, Allylen, Diazetylen und dergl. handeln müsse, Stoffe, deren analytische Behandlung ausserordentliche Schwierigkeiten bot.

Da die Gasölwäsche als technisches Reinigungsverfahren für das Gasphasen-Aldehydverfahren nicht genügend wirksam ist ²⁾, sollte die ganze Gasreinigungsfrage an die oben erwähnten Arbeiten anknüpfend noch einmal eingehend untersucht werden, mit dem Ziele, die Giftstoffe zu isolieren und möglichst wirksame und dabei billige Gasreinigungsmethoden zu entwickeln.

Zum besseren Verständnis des Folgenden erscheint es angebracht, zunächst noch einmal die Erscheinungen wiederzugeben ³⁾, die bei der

1) Vergl. Lab. Ber. Nr. 1299, Seite 20.

2) Vergl. Aktennotiz Dr. Zobel vom 3.4.1935.

3) Zum Teil ist dies in früheren Abhandlungen und auch von anderer Seite schon ausgesprochen worden.

Aldehydsynthese sei es nach dem Gasphasen- oder dem Hg-Verfahren ¹⁾ mit Lichtbogenazetylen aus Leunapropan gegenüber dem Verarbeiten von reinem mit H₂ verdünntem Bombenazetylen zu beobachten sind.

Die Vergiftungserscheinungen beim Gasphasenverfahren.

Die hier angeführten Versuche sind mit einem Al₂O₃-ZnWO₄-Katalysator, der durch etwas freies ZnO stabilisiert wurde ²⁾, angestellt worden, der letzten für Baton Rouge angefertigten Sendung mit der Bezeichnung L 11 und der Zusammensetzung:

Al₂O₃ = 85 %

ZnO = 4.7 %

WO₃ = 9.5 %

Die Versuchsanordnung war die im Lab.Ber.Nr.1257 als Anordnung III beschriebene und die Bedingungen: 20 g Kontakt auf 100 cm erbsengroßen Bimssteinen in 12-14 cm hoher Schicht, der eine 20 cm hohe Vorheizzone aus Bimsstein vorgeschaltet war, 8 Ltr.Lichtbogenazetylen (16-20 % C₂H₂) und 10 g Wasserdampf pro Stunde bei 350°, in der Kontaktmitte gemessen. Blatt 1 gibt den Versuchsverlauf bei Verwendung von Lichtbogengas ungereinigt, Lichtbogengas ölgereinigt ³⁾ und Synthesegas (mit H₂ verdünntes reines Bombenazetylen) wieder. Zur besseren Charakterisierung der Giftwirkung sind ausser einem Versuch bei 400° noch zwei Versuche, je einer für ungereinigtes und gereinigtes Lichtbogenazetylen, angeführt, bei denen versucht wurde, durch Verteilung der Kontaktmenge auf zwei Öfen mit eingeschalteter

- 1) Auch bei der Aldehydsynthese mit Lichtbogenazetylen nach dem Höchster Verfahren treten gewisse Schwierigkeiten auf (Vergl.Ber.Nr.1427 und 1430 Dr.Lieseberg); nur genügt in diesem Falle die Gasölwäsche (Aktennotiz Dr.Zobel v.3.4.35)
- 2) Vergl.Lab.Ber.Nr.1436 Dr.Zobel.
- 3) Hierunter ist die schon erwähnte Reinigung durch Gasölwäsche zu verstehen.

Zwischenabscheidung einen Reinigungseffekt durch Vorkontaktwirkung zu erzielen. Aus der Kurvenzusammenstellung ersieht man folgendes: Die Gifte bewirken zunächst ein schnelleres Ansteigen der Aldehydausbeute (Vergiftung des Kontaktes, für Nebenreaktionen); dann aber läßt die Kontaktwirksamkeit bei ungereinigtem Lichtbogengas schon nach dem dritten Tag - auch eine Erhöhung der Temperatur auf 400° ändert hieran nichts - , bei gereinigtem nach dem 14. Tage merklich nach. Durch die Vorkontaktanordnung wird nur bei gereinigtem Gas eine Verbesserung (Verlängerung der Lebensdauer um ein Drittel) erzielt, woraus man schliessen muss, daß der Aldehydkontakt mit seinem Vermögen die Aldehydsynthese zu katalysieren auch bald die Fähigkeit verliert, die Verunreinigungen unschädlich zu machen. Wir haben es hier demnach mit einer Kontaktvergiftung zu tun, die schnell durch die ganze Kontaktmasse fortschreitet. Im großen und ganzen sind die hier skizzierten Erscheinungen auch bei Verwendung des neuen Phosphatkontaktes von Dr. A. Scheuermann nicht anders, nur liegen da die Ausbeuten durchweg höher ¹⁾. Wesentlich giftfester - es wurde mit ölgereinigtem Lichtbogengas schon eine konstante Katalysatorwirkung von 60 Tagen erzielt - erweist sich bis jetzt ein neuentwickelter $Al_2O_3-ZnWO_4$ - Kontakttyp, dessen Herstellung und Verhalten im Lab. Ber. 1436 beschrieben wird.

Die bemerkenswerten Erscheinungen beim Hg-Verfahren.

Es handelt sich hier nicht um Dauerversuche mit angestrebter möglichst hoher Aldehydausbeute, sondern mehr um eine Art Modellversuche, die darauf abgestellt waren, die auffallenden Erscheinungen deutlich hervortreten zu lassen. Alle Versuche wurden in der auf

1) Vergl. Lab. Ber. Nr. 1436.

Blatt 2 skizzierten Apparatur I ausgeführt, durch die stündlich 10 Ltr. Gas bei 70° geleitet wurden ¹⁾. Die jedesmal in einer Menge von 70 ccm verwendete Kontaktlösung hatte folgende Zusammensetzung:

H ₂ O	890 ccm
conc. H ₂ SO ₄	110 "
Hg SO ₄	3,0 g
Fe ₂ (SO ₄) ₃	40,0 g

Vor Beginn eines jeden Versuchs wurde die Kontaktlösung im Apparat unter Luftdurchleiten auf 70° gebracht. Versucht man ganz ähnlich wie beim festen Kontakt die jeweils gebildete Aldehydmenge mit der Zeit für die verschiedenen Gase zu verfolgen, so ergeben sich die auf Blatt 3 wiedergegebenen Kurven; in dem Maße, wie sich die Lösung während des Arbeitens reduziert, geht die Umsetzung zurück. Man sieht, daß die durch die Reinheit der Gase bedingten Unterschiede hier viel weniger ausgeprägt sind als beim Gasphasenverfahren und man mit derartigen Messungen nicht viel anfangen kann. Dagegen verändert sich das Aussehen der Kontaktlösung während eines solchen Versuches in bemerkenswerter Weise. Die Erscheinungen seien zunächst bei ungereinigtem Lichtbogenazetylen näher beschrieben, da sie sich hier am deutlichsten äußern. Sofort nach Beginn des Gaseinleitens (etwa nach 1/2 Min.) trübt sich die Flüssigkeit unter Abscheidung eines schwach gelben Niederschlags, der sich in den nächsten 10 bis 15 Minuten nach oben in die Schaumkrone begibt, diese gelblich - braun anfärbend. Die Flüssigkeit schäumt nun mehr, der Niederschlag im Schaumteil färbt sich rasch dunkel und ist nach 20-30 Minuten grau-schwarz geworden. Diese Veränderung ist mit ziemlicher Schärfe feststellbar und wird auch von keiner anderen mehr abgelöst.

1) Das Gas wurde, solange die Aldehydmenge bestimmt wurde, durch die Apparatur und angeschlossenen Wäscher gedrückt, später lediglich durchgesaugt.

Das ölgereinigte Gas gab keine Trübung der Flüssigkeit; nach 20 Minuten eine eben merkliche Bräunlichfärbung der Schaumkrone, die nach weiteren 40 Minuten noch etwas deutlicher wurde, sich dann aber nicht mehr änderte. Mit Synthesegas wurde weder eine Trübung noch irgend eine Anfärbung der Schaumkrone erhalten.

Es ist nun anzunehmen, daß der hier beim ungereinigten Lichtbogenazetylen beobachtete grauschwarze Schaum mit dem Hg-Schaum ^{sich} identisch ist, der/bei der Aldehydsynthese nach dem Höchster Verfahren beim Verarbeiten von ungereinigtem Lichtbogenazetylen bildet ¹⁾. Er ist als ein weiteres Umwandlungsprodukt des zunächst entstehenden gelblichen Niederschlags (siehe oben), den man für eine durch Säuren nicht mehr spaltbare Hg-Kohlenwasserstoffverbindung halten muß, anzusprechen. Seine Bildung kann weder durch Erhöhen der Säure- noch der Ferrikonzentration verhindert werden. (Es wurde 40 %ige H_2SO_4 und die sechsfache Ferrimenge versucht.) Durch Beobachtung der Zeitdauer, bis zu der unter den Bedingungen des oben beschriebenen Modellversuchs sein Auftreten erfolgt, ist es nun möglich, ein Urteil über die Reinheit des vorliegenden Gases - natürlich zunächst nur für das Hg-Verfahren - zu gewinnen. Die Methode eignet sich vornehmlich für alle zwischen dem ungereinigten und dem ölgereinigten Lichtbogenazetylen liegenden Reinheitsgrade. Bei Ausführung der Reaktion ist lediglich eins zu beachten, daß nämlich nur das Merkuri-Ion den gelblichen Niederschlag und anschliessend den grauschwarzen Schaum ergibt; man darf also nicht mit weitgehend reduzierten Lösungen arbeiten, z.B. auch ¹⁾ Vergl. Lab.Ber.Nr.1427 und Nr.1430 (Dr.Lieseberg).

mit solchen nicht (vergl. die Kurven auf Blatt 3), die schon über 6 Stunden mit reinen Gasen gelaufen sind. Es empfiehlt sich daher, wenn man bei einem zu prüfenden Reinigungsverfahren das plötzliche Durchbrechen (z.B. bei Adsorbtionsmitteln) der Verunreinigungen nachweisen will, die Lösung wenigstens alle 4 Stunden zu erneuern.

Versuche mit verschiedenen Reinigungsmitteln.

Nunmehr soll zur Beschreibung der Arbeiten geschritten werden, die zur Lösung des eingangs gestellten Problems: Isolierung der Giftstoffe und oder Angabe einer genügend wirksamen Reinigungsmethode, ausgeführt wurden. Es wurden verschiedene Wege gleichzeitig eingeschlagen:

- 1) Prüfung aller möglichen Reinigungsmittel,
- 2) Systematische Zerlegung und Analyse des Lichtbogenazetyls,
- 3) Zusatz definierter chemischer Individuen und aus der Zerlegung des Lichtbogenazetyls gewonnener Fraktionen zu reinen Gasen.

Überall, wo eine Prüfung auf das Vorhandensein der Giftstoffe nötig war, wurde ein Dauerversuch am Gasphasenkontakt ausgeführt. Natürlich wurde soweit als möglich parallel hierzu das Verhalten der Hg-Lösung im Modellversuch (Hg-Schaummethode) mitherangezogen, da von vornherein eine gewisse Wahrscheinlichkeit bestand, daß es sich bei beiden um ein und denselben Urheber der abnormen Erscheinungen handelte. Die Versuche mit verschiedenen Reinigungsmitteln sind auf Blatt 4 und 5 tabellarisch wiedergegeben. Auch da, wo es nicht besonders vermerkt ist, wurden die von der gerade benutzten Reinigung mitgehenden Dämpfe durch entsprechende Nachbehandlung

(Alkali, Wasser oder T-Kohle) beseitigt, um deren Einfluß bei der nachfolgenden Prüfung auszuschliessen.

Soweit die Prüfung der verschiedenen Reinigungsarten nach beiden Methoden, dem Gasphasen- und dem Hg-Verfahren, erfolgte, stimmt das Ergebnis von beiden Seiten bestens überein. Ausser der bereits bekannten Ölreinigung sind nur noch Abkühlen auf -80° und Adsorption der Verunreinigungen an T-Kohle als gut anzusprechen; besser als die Ölreinigung ist keine der beiden Methoden. Es läßt sich voraussagen, daß eine Reinigung durch Abkühlen auf -80° nur dann wirksam sein wird, wenn wie im vorliegenden Falle genügend Kondensat (Propan) mitanfällt, das die Verunreinigungen auswäscht; die Reinigungsverhältnisse würden z.B. bei einem Lichtbogenazetylen aus Methan oder Äthan ganz andere sein. Somit wäre dieses Verfahren nur begrenzt anwendbar. Das T-Kohleverfahren hätte diese Einschränkung nicht, die Beladungsmöglichkeit beträgt 200 Ltr. Gas auf 1 Ltr. Kohle, dann muß ausgedämpft werden. Übrigens ist die Regenerierbarkeit nur bei Vorschaltung einer Schwefelsäurewäsche befriedigend; die T-Kohle arbeitet dann noch nach 30-maligem Ausdämpfen wie am Anfang, während ihre Adsorptionsfähigkeit ohne diese Maßnahme schon bei der 10. Regeneration ziemlich abgenommen hat. Bei dem Hg-Verfahren würde man mit der Beladung bis auf 600 (600 Ltr. Gas auf 1 Ltr. Kohle) gehen können, ohne in der Hg-Lösung irgendwelche Schlammabscheidung zu bekommen. Gewisses Interesse haben noch die Versuche in der Modellölreinigung. Aus diesen kann man schliessen, daß beim Ersatz von Gasöl durch Rohkresol, Tetralin oder Formamid etwas bessere Reinigungseffekte zu erwarten sind. Ob diese vorgeschlagenen Waschmittel im ganzen gesehen vorteilhafter als Gasöl sind, bedarf erst noch weiterer Untersuchungen.

Von den Versuchen mit katalytischer Reinigung hat eigentlich nur der Kontakt 3510 einen deutlichen Effekt gegeben, jedoch fällt diese Masse in nahezu gleicher Weise wie der Aldehydkontakt der Vergiftung anheim. Wie mit dem Hg-Verfahren allein geprüft, wurden noch durch Kombination von Adsorbentien mit starken Oxydationsmittel (NO_2 , HNO_3 , NaNO_2 , CrO_3 an T-Kohle oder Kieselgel) merkbare Effekte erzielt, die interessant aber wohl ohne Bedeutung sind.

Im gewissen Sinne überraschend war, daß eine Waschung mit konz. H_2SO_4 , die doch eine ganze Menge leicht zersetzlicher Substanzen, hierunter ca. 1 % höhere Azetylene, aus dem Lichtbogenazetylen herausnahm, sogar keinen merklichen Reinigungseffekt bei der Prüfung mit dem Gasphasenkontakt und dem Hg-Verfahren zeigte. Damit war ein Mittel gewonnen, aus dem Lichtbogenazetylen eine Reihe von Stoffen zu entfernen, die nicht oder nur zu kleinem Teil zu den gesuchten Kontaktgiften gehören, was für die spätere analytische Aufsuchung der Giftstoffe von Wichtigkeit war.

Anreicherung der Giftstoffe.

Da mit einer Konzentration der Gifte von nur wenigen Zehntelprozent zu rechnen war, erschien zunächst eine Anreicherung wünschenswert. Diese hätte in erster Linie durch Ausfrieren des vom Diazetylenaugaser der Ölreinigung kommenden Gases möglich sein sollen, denn in diesem Gase muß ja der Hauptteil der ursprünglich im Lichtbogenacetylen vorhandenen Verunreinigungen, durch N_2 verdünnt¹⁾, enthalten sein. Das Ausfrieren wurde mit flüssigem N_2 und mit Azeton + CO_2 versucht. Im ersten Falle enthielt das Kondensat so große Mengen niedere ($\text{C}_1 - \text{C}_3$) Kohlenwasserstoffe, daß die erhoffte Anreicherung nicht erreicht wurde, im zweiten Falle war das Resultat sehr unsicher,

1) In Oppau wird die Regenerierung des Gasöls durch Blasen mit Luft oder Stickstoff vorgenommen.

indem je nach der über das Waschöl hinein gelangten Propanmenge einmal reichlich, einmal gar kein Kondensat anfiel. Gut reproduzierbare Resultate ergab die Anreicherung an T-Kohle: durch ein mit T-Kohle gefülltes Rohr wurde eine gewisse Menge ungereinigten Lichtbogen - azetylens (280 Vol. auf 1 Vol. Kohle geleitet) und dann die adsorbierten Gase aus der Kohle mit Wasserdampf ausgetrieben. 1 Ltr. Kohle gab so 15 - 20 Ltr. Adsorbat, im folgenden kurz "T-Kohlekonzentrat" genannt. Nach Trocknen mit Luft im Dampfbad und nachfolgendem Erkaltenlassen war die T-Kohle für einen neuen Anreicherungsversuch fertig. Der Nachweis, daß in dem so gewonnenen Konzentrat die Giftstoffe angereichert enthalten waren, ließ sich durch einen Kontaktversuch erbringen, und zwar wurde dabei dem ölgereinigten Gas $1/20$ seines Volumens von dem erhaltenen "T-Kohlekonzentrat" zugesetzt. Das Versuchsergebnis ist mit ganz gleich gewonnenen Ergebnissen der beiden oben beschriebenen Anreicherungsversuche zusammen in den Kurven des Blattes 6 wiedergegeben. Die Kurven auf Blatt 7 stellen in gleicher Weise ausgeführte Versuche dar, bei denen die Beladung der Kohle teils mit teils ohne vorangegangene Schwefelsäurewäsche ausgeführt wurde. Man sieht, wie die Anreicherung der Gifte mit der Steigerung der Kohlebeladung von 1:70 auf 1:280 ja sogar noch bis auf 1:560 einigermaßen Schritt hält; zur Herstellung größerer Mengen "T-Kohlekonzentrat" wurde später jedoch nur mit der mittleren Beladung von 1:280 gearbeitet, um ja alle Gifte zu fassen. Dabei wurde zum Schutze der T-Kohle stets eine Schwefelsäurewäsche vorgeschaltet, obwohl nach den Kurven des Blattes 7 durch die Schwefelsäurebehandlung ein geringer Verlust an Giftstoffen hervorgerufen wird.

Ein Anreicherungsverfahren mit Kieselgel wurde nicht ausgearbeitet, da sich an diesem ein Teil der Stoffe polymerisiert. Nach Versuchen von Herrn Dr. Sandhaas tut dieses hauptsächlich das Butadien, von dem 80 % polymerisiert werden, und nicht das Diazetylen. Die Angaben hierüber in den Aktennotizen Dr. Zobel v. 21.9.1933 und vom 3.4.1935 (Baton Rouge) sind daher entsprechend zu berichtigen.

Nachdem in dem Schwefelsäure- T -Kohleverfahren eine zuverlässig arbeitende Anreicherungsverfahren für die Giftstoffe gefunden war, konnten mit dem "T -Kohlekonzentrat" weitere Versuche angestellt werden. Zunächst wurden aus dem "T -Kohlekonzentrat" durch intensives Schütteln mit überschüssigem alkalischem Quecksilbercyanid die Azetylene entfernt (ca. 20 %) und der verbleibende Rest mit ölgereinigtem Gas 1:20 verdünnt über den Gasphasenkontakt gefahren. Das Ergebnis war, daß keine Giftwirkung eintrat. Der oder die Giftstoffe sind mithin von $Hg(CN)_2$ absorbierbare Azetylene!

Schüttelte man das "T -Kohlekonzentrat" ca. 5-10 Min. mit dem gleichen Volumen Wasser, so hatte das verbleibende Gas an Giftwirkung merklich eingebüßt. Das Gift ist also in Wasser merklich löslich. (Vergleiche Blatt 8).

Schließlich wurde eine weitere Anreicherung der Giftstoffe versucht, indem man "T -Kohlekonzentrat" mit Lösungsmitteln wusch und das von diesen gelöste Gas durch Erhitzen wieder austrieb. Solche Versuche kamen mit Wasser, Formamid und Azeton zur Ausführung, jedoch ohne einen Effekt zu geben. Es soll deshalb auch darauf nicht näher eingegangen werden.

Mit der Erkenntnis aber, daß die Giftstoffe Metallverbindungen gebende Azetylene sind, war die Möglichkeit einer weiteren Anreicherung, ja sogar Abtrennung des Kontaktgifts von den gesättigten und Olefinkohlenwasserstoffen

ohne weiteres gegeben, indem man die Azetylene als Metallverbindungen abschied und aus diesen die Azetylene wieder in Freiheit setzte. Hierdurch würde die weitere Untersuchung sehr erleichtert, da man ja nur ein Gemisch von Azetylenen zur Analyse zu bringen hätte. Für eine solche Abtrennung der Azetylene sind nach der Literatur die Kupfer- und Silberverbindungen geeignet. Versucht wurde beides. Der Weg über die Silberverbindungen war jedoch unmöglich, denn diese explodierten bereits beim Auswaschen mit Wasser. Nach anfänglichen Mißerfolgen gelang aber die Isolierung der Acetylene über die Kupferazetylide (in einer Ausbeute von 40 %). Man hat lediglich darauf zu achten, daß die Kupferniederschläge peinlichst ausgewaschen werden; sonst wird bei der nachfolgenden Zersetzung mit Salzsäure wenig oder gar kein Gas erhalten.

Gang der Analyse, die zur Auffindung der Gifte führte.

Für den endgültigen Versuch kamen 180 Ltr. "T -Kohlekonzentrat zur Anwendung, für dessen Gewinnung von rund 3000 Ltr. Lichtbogenazetylen (mit H_2SO_4 gewaschen) ausgegangen werden mußte. Die Kupferlösung wurde folgendermaßen hergestellt:

- I. 440 g $CuSO_4 \cdot 5 H_2O$ in 4,4 Ltr. Wasser + 1540 ccm conc. NH_3
- II. 200 g $NH_2OH \cdot HCl$ in 2,7 " " .

Je 700 ccm von I und 300 ccm von II wurden in eine 1 Ltr.-Waschflasche gefüllt, fünf solcher Waschflaschen hintereinander geschaltet und langsam das "T -Kohlekonzentrat" hindurchgeleitet, wobei in der letzten Flasche kaum noch ein Niederschlag entstand. Sobald in der ersten Flasche alles Cu ausgefällt war, wurde sie entleert und mit frischer Füllung als letzte wieder angeschlossen und so fort, bis die gesamte obige Lösung eingesetzt war. Die Niederschläge von je zwei Flaschen wurden mit Wasser gründlich ausgewaschen, dann mit ca. 600 ccm Wasser

in einen 1 Ltr.- Rührkolben mit aufgesetztem Tropftrichter und Gasableitungsrohr gespült und durch Zugabe von 300 ccm conc.HCl (Tropftrichterrohr in die Kolbenfüllung eintauchend) unter einstündigem Erwärmen auf 80° zersetzt, während man das entwickelte Gas in einem Hg-Gasometer auffing. Insgesamt ergaben sich so aus den 180 Ltr. "T- Kohlekonzentrat" rund 15 Ltr. eines Azetylgemisches, das noch in zwanzigfacher Verdünnung mit Stickstoff nach 45 Minuten eine deutliche Hg-Schaumreaktion gab und somit die Gifte in viel stärkerer Konzentration (10-20-fach) als das ungereinigte Lichtbogenazetylen enthielt. Auf eine nochmalige Prüfung mit dem Gasphasenkontakt wurde verzichtet, da sie mehr als die Hälfte des mühsam hergestellten Gases gekostet hätte. Vielmehr sollte das gewonnene Azetylgemisch der Stockanalyse unterworfen werden, die zusammen mit Herrn Dr.Hieke im gasanalytischen Laboratorium (Op.94) ausgeführt wurde.

Zunächst wurde 1 Ltr.Gas zu einer Voranalyse verwendet. Nach Entfernung des Azetylens und Methylazetylens hinterblieb ein sehr schwer zu trennendes Gemisch von Äthylazetylen, Vinylacetylen und Diazetylen, dessen Fraktionierung nur halbwegs bei sehr großer Geduld gelingt, und zwar gehen dann die Komponenten in der genannten Reihenfolge über, so daß das Molekulargewicht der Fraktionen stetig abnimmt. Zum Schluß der Analyse hinterblieb ein ganz kleiner Gasrest (2 ccm), dessen Molekulargewicht wieder höher zu sein schien. Mit Rücksicht hierauf blieb nichts anderes übrig, als die insgesamt über die Kupfersalze isolierten Azetylene einer genauen Durchfraktionierung zu unterwerfen, um mit Sicherheit die An- oder Abwesenheit von noch höheren Azetylenen (MG >54) feststellen zu können.

Ausgegangen wurde diesmal von 11 Ltr.Gas. Das Hauptergebnis der sehr langwierigen Untersuchung sei gleich vorweggenommen:

Es wurde keine Spur von Azetylenen mit einem höheren Molekulargewicht als 54 gefunden, sondern die höchst siedende Fraktion war eine Di-azetylenfraktion mit dem Molekulargewicht 50,0. Die Resultate der beiden Stockanalysen waren:

angewandt:	1 Ltr.	11 Ltr.
Azetylen	77,7 %	78,8 %
Methyl- "	3,6 %	4,6 %
Äthyl- "	6,6 %	3,1 %
Vinyl- "	7,1 %	8,1 %
Di- "	4,9 %	5,3 %
Rest	0,2 %	-

Berücksichtigt man die ausserordentlich schlechten Trennungsmöglichkeiten, so muß die Übereinstimmung beider Analysen als befriedigend bezeichnet werden. Die Ergebnisse der 11 Ltr. Analyse haben größeren Anspruch auf Genauigkeit, da hier die bei der 1 Ltr. - Analyse gesammelten Erfahrungen weitgehend berücksichtigt werden konnten.

Nach dem Vorhergehenden mußten nun unter den isolierten Bestandteilen die Giftstoffe enthalten sein. Welchen von den Stoffen aber die Giftwirkung zuzuschreiben war, wurde dadurch entschieden, daß die bei der Analyse gewonnenen Fraktionen und in Ergänzung hierzu die in Betracht kommenden synthetisch dargestellten Azetylene auf ihre Giftwirkung durch den Gasphasenversuch (Blatt 9) und die Hg-Schaummethode geprüft wurden. In den Kreis der Untersuchung wurde auch das Azetylen selbst mit einbezogen, da die Literatur von der Existenz einer aktiven isomeren Form ($\text{CH}_2 = \text{C} =$) berichtet ¹⁾ und die Kontaktstörungen sehr wohl auch von einem solchen Stoff hätten herrühren können. Der besseren Übersicht halber sind die hierher gehörenden Versuche in folgender Tabelle zusammengestellt:

1) A.298 332; Am.Chem. J.36,487; B 46, 143.

Geprüfter Stoff	Art der Prüfung	Prüfungsergebnis		
		Gasphasenkontakt	Hg-Schaummethode Trübung	grauer Schaum
T-Kohlekonzentrat	Ölgerein.Gas 5 % zugesetzt	Vergiftung nach 6 Tg.		
Azetylene aus T-Kohlekonzentrat	mit N ₂ auf 5 % verdünnt		sofort	nach 40 Minuten
C ₂ H ₂ -Fraktion aus 11 Ltr.Analyse (MG = 26.6)	mit N ₂ auf 2,5 % verdünnt		keine	keiner
" "	Ölgerein.Gas 0.5% zugesetzt	keine Ver- giftung n. 10-15 Tg.		
Zwischenfraktion aus 11 Ltr.Analyse (MG = 48.1)	mit N ₂ auf 1,5 % verdünnt		schwach n.6 Min	keiner
C ₃ +C ₄ -Azetylene aus 11 Ltr.Analyse	mit N ₂ auf 0,8 % verdünnt		sofort	nach 30 Minuten
Methylazetylen ⁺⁺) synth.	mit N ₂ auf 4 % verdünnt		keine	keiner
Vinylazetylen synth.	Ölgerein.Gas 0,3 % zugesetzt	keine Ver- giftung n. 20 Tagen		
" "	mit N ₂ auf 5 % verdünnt		keine	keiner
Äthylazetylen ⁺⁺) synth.	Ölgerein.Gas 0,8 % zugesetzt	Vergiftung nach 14 Tg		
" "	mit N ₂ auf 5 % verdünnt		keine	keiner
Diazetylen ⁺⁺⁺) synth.	Synthesegas 0,2 % zugesetzt	keine Ver- giftung		
" "	mit N ₂ auf 2,5 % verdünnt		sofort	nach 3 Minuten

++) Dargestellt nach B.53, 687.

+++) Dargestellt nach B.59, 1664.

Aus der Zusammenstellung ergibt sich die absolute Harmlosigkeit von C_2H_2 , Methyl- und Äthylazetylen. Eine merkbare Vergiftung erleidet der Gasphasenkontakt durch 0,8 % Vinylazetylen, doch ist diese schwächer, als die vergiftende Wirkung des ungereinigten Lichtbogensgases, das kaum diese Menge Vinylazetylen aufweist und daher noch einen stärker vergiftend wirkenden Stoff enthalten muß. Dieses stärkere Gift sollte nach den Ergebnissen der vorliegenden Untersuchung das Diazetylen sein, dessen starke Schädlichkeit für das Hg-Verfahren aus dem letzten Versuch mit der Hg-Schaum-Methode ersichtlich ist. Leider war es infolge Zeitmangels nicht mehr möglich, die für den unbedingt noch nötigen Gasphasenversuch erforderlichen Diazetylenmengen synthetisch herzustellen, so daß den Ergebnissen dieser Arbeit noch die letzte experimentelle Bestätigung fehlt.

Zusammenfassung.

- 1) Nach Besprechung der mit Lichtbogenacetylen beim Gasphasen- und Hg-Verfahren zu beobachtenden charakteristischen Erscheinungen wird eine Methode beschrieben, nach der durch einen kurzen Modellversuch mit einer geeigneten Hg-Lösung die störenden Verunreinigungen an der Bildung eines grauschwarzen Schaumes erkannt werden können (Hg-Schaummethode).
- 2) Die Wirkung einer Reihe von Gasreinigungsmitteln wird am Gasphasenkontakt und durch die Hg-Schaummethode geprüft. Übereinstimmend wird festgestellt, daß die techn. Gasölwäsche und die T-Kohleabsorption bis jetzt am besten arbeiten. Eine Reinigung durch Abkühlen des Lichtbogengases auf -80° erscheint mit gewissen Einschränkungen aussichtsreich.

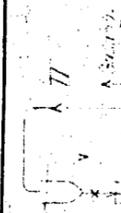
- 3) Durch Kontaktversuche wird gezeigt, daß die an T-Kohle adsorbierten Verunreinigungen mit Wasserdampf ausgetrieben eine verstärkte Giftwirkung entfalten, diese jedoch vollkommen verlieren, wenn man mit Quecksilbercyanid die Azetylene entfernt. Hieraus folgt, daß die Giftstoffe Azetylene der Form $\text{CH}\equiv\text{C}\cdot\text{R}$ sind.
- 4) Ein auf dieser Erkenntnis aufgebauter Analysengang: Anreichern der Verunreinigungen an T-Kohle, Austreiben, Isolierung der Azetylene ($\text{CH}\equiv\text{CR}$) über die Kupferverbindungen und Stockanalyse derselben ergab als in Betracht kommende Stoffe, die beim Gasphasen- und Hg-Verfahren stören könnten: Azetylen, Methylazetylen, Äthylazetylen, Vinylazetylen, Diazetylen. Alle "Azetylen-Homologen" wurden synthetisch hergestellt und in besonderen Versuchen auf Giftwirkung geprüft. Mit Sicherheit konnten als Gift ausgeschaltet werden: Azetylen, das in einer Menge von 9 Ltr. aus dem zur Stockanalyse gebrachten Gas abfraktionierte und sich sowohl beim Kontaktversuch als auch nach der Hg-Schaummethode als harmlos erwies (mithin ist "aktives Azetylen", wenn überhaupt vorhanden, kein Gift), und schliesslich noch Methylazetylen und Äthylazetylen. Das Vinylazetylen - beim Hg-Verfahren unschädlich - übt beim Gasphasenverfahren eine gewisse Giftwirkung aus, doch ist diese schwächer als seiner Menge im Lichtbogengas entspricht. Die bisherigen Versuche sprechen dafür, daß in dem Diazetylen das Hauptgift zu sehen ist. Diese Annahme fand ihre erste Bestätigung in dem Ergebnis des Hg-Verfahrens, während der maßgebende entsprechende Versuch mit dem Gasphasenverfahren - dessen Durchführung die Schwierigkeit der

Reindarstellung größerer Mengen reinen Diazetylens entgegensteht -
wegen plötzlichen Abschlusses der Arbeit leider nicht mehr aus -
geführt werden konnte.

Zobal
S.W. etc

Mit 9 Anlagen.

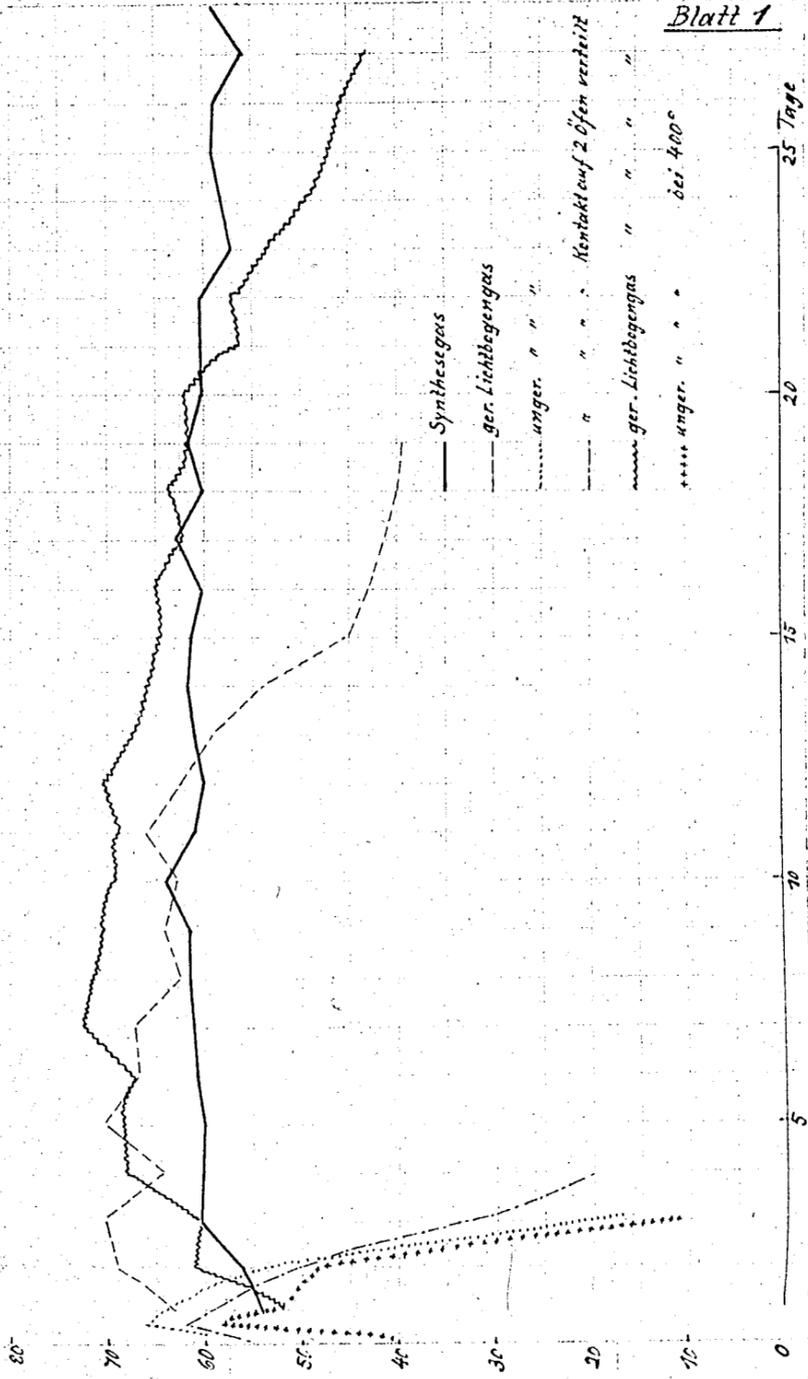
1167



Blatt 2

1166

% Aldehyd

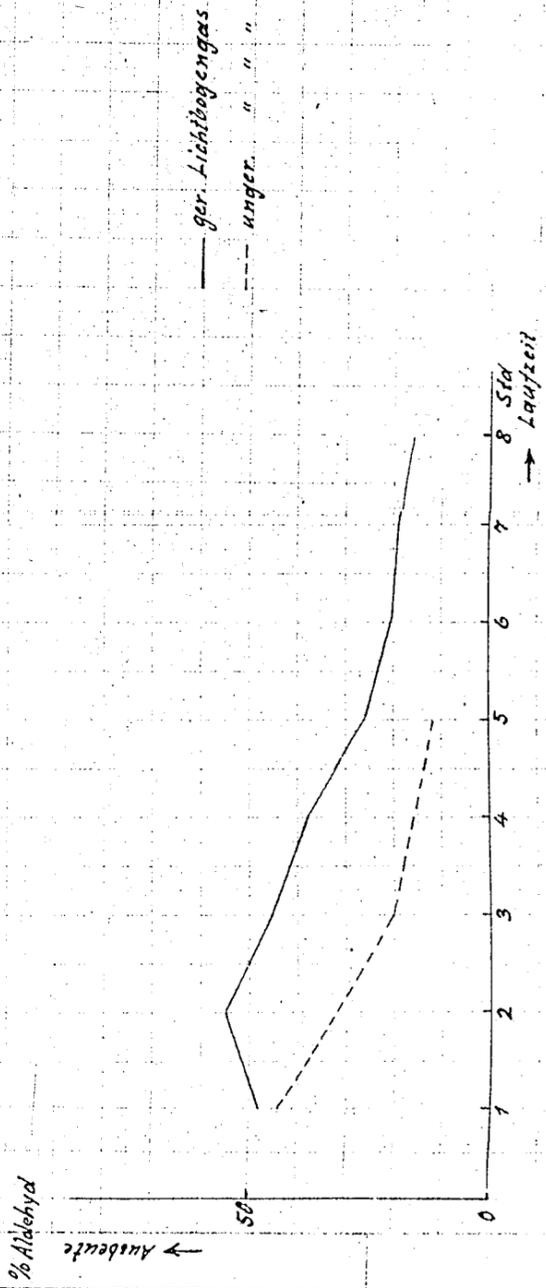


Blatt 1

EASTMAN

1168

Blatt 3



Zusammenstellung der vorwiegend für das Gasphasenverfahren

versuchten Reinigungsarten.

1169

Reinigungsart des Lichtbogenrohrgases	Gasphasenkontakt	Hg-Methode
	Tage Kontaktlaufzeit bis die Ausbeute unter 30 % fiel	Schwarzgrauer Schaum
Keine Reinigung	3	+
" "	3	+
Ölgerinigtes Gas von Op.149	27	-
Behandlung mit Chlorwasser	2	
<u>Versuche mit festen Massen</u>		
5058 bei 150°	2	
Methanolkontakt bei 270°	3	
3510 bei 300°	10	
3510 bei 300° schon zum vorhergehenden Versuch beputzt	5	
FeCl ₃ auf Bimsstein bei 275°	4	
ZnO + Dampfzugabe 300°	5	
ZnO + " 420° starke Bel.	5	
CaO + " 250°	5	
<u>Versuche in Apparatur II</u>		
Waschung mit conc.H ₂ SO ₄ 2000 Ltr. Gas mit 1 Ltr. H ₂ SO ₄ C ₂ H ₂ -abnahme	2	+
Versuch wiederholt 1.0 %		+
Schwefelsaure Chromsäurelösung	2	+
conc.H ₂ SO ₄ + V ₂ O ₅	4	
Alk.Hg (CN) ₂ -Lösung C ₂ H ₂ -abnahme 2 %	3	
Waschen mit viel Wasser 18 Ltr. auf 200 Ltr. Gas/Std., C ₂ H ₂ -abnahme 1.5 %	4	

Versuche in Apparatur III

ZnCl₂ · 2 H₂O bei 145°
 H₃PO₄ 89 %ig " 140°
 H₂SO₄ 50 %ig " 110°
 Abkühlen auf -30° bis -40°
 " " -80° Abscheidung von 115 g
 Flüssigkeit pro m³ Gas

Versuche in druckloser ModellölsreinigungApparatur IV

Gasöl Baton Rouge C₂H₂-abnahme 0,5 %
 Zylohexanon 3,2 %
 Nitrobenzol 1,7 %
 Rohkresol 1,0 %
 Tetralin 1,3 %
 Formamid 1,0 %
 Formamid, 3-faches Blasegas 1,0 %
 Anilin 1,7 %
 Salzs. Kupferchlorür 0,8 %
 H₂SO₄ 50 %ig
 H₂SO₄ 50 %ig + 1 % HgSO₄

Sonstige Versuche:

Adsorbt. an T-Kohle Bel. 1:200 Vol.
 conc. H₂SO₄ + Adsorbt. an T-Kohle
 Bel. 1:200 Vol.

Gasphasenkontakt	Hg-Methode
Tage Kontaktlaufzeit bis die Ausbeute unter 30 % fiel	Schwarzgrauer Schaum
3	+
3	+
3	+
3	
22	
5	+
6	
6	
7	
7	
7	+
7	
6	
4	
2	
2	
27	
25	

Zusammenstellung der nur mit der Hg-Schaummethode geprüften

Reinigungsarten.

Reinigungsart des Lichtbogenrohrgases	Auftreten des grauschwarzen Schaumes nach Stunden:
Keine	1/2
100 ccm T-Kohle	nach 20 Std. nichts
" " " Hg-Lösung nicht erneuert!	9
" " " erneuert alle 7 Std.	7 1/2
" " " " 4 "	7
" " " " 3 "	7 1/2
" " " " 2 "	7 1/2
" " " " kontin.ersetzt " 1/2 "	9 1/2
" " + 50 ccm 10 %ige CrO ₃ -Lösung, getrocknet +)	12
" " + 20 ccm 10 %ige Na ₂ NO ₂ - " , "	7
Essigsäure -NaNO ₂ - 50 ccm T-Kohle - NaOH . . .	4
conc.HCl - 50 ccm T-Kohle - Wasser	7
100 ccm P-Kohle	5
100 ccm Kieselgel engporig	1 1/2
100 ccm " weitporig	9
100 ccm " engporig + 50 ccm 25 %ige CrO ₃ , getrocknet	4
Essigsäure -NaNO ₂ - 50 ccm Kieselgel engpor. - NaOH	4
conc.HNO ₃ - 50 ccm Kieselgel engporig - NaOH . . .	1/2
33 %ige HNO ₃ - NaOH	1/2
KMnO ₄ auf Bimsstein 100 ccm 4 %ig	1/2
Kupferchromat auf Bimsstein 100 ccm 4 %ig	

+) Ab hier wurde die Hg-Lösung alle 4 Std. erneuert!

1173

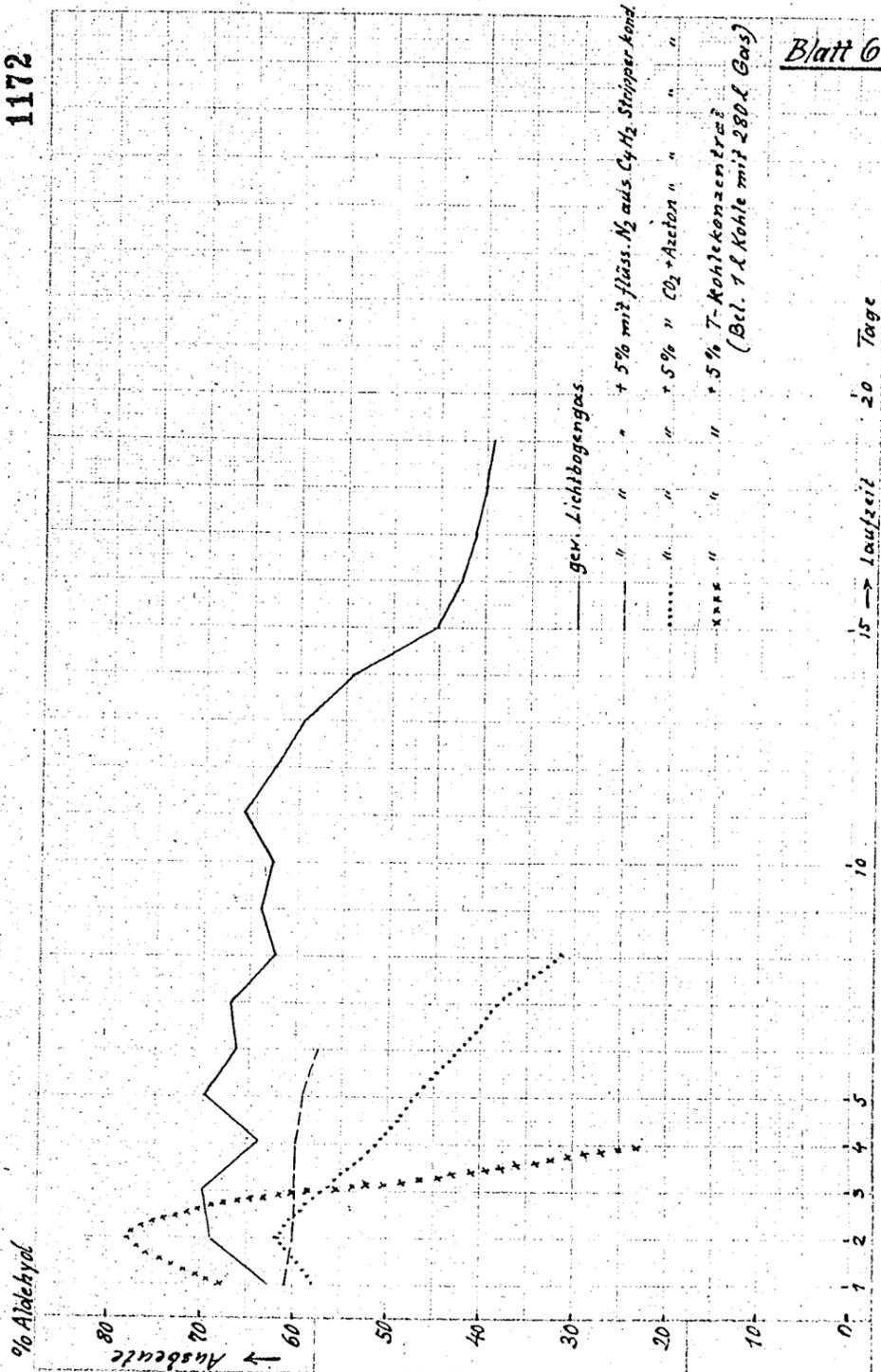
Beladung
etc.

erwaschen

erwaschen

Blatt 7

1172



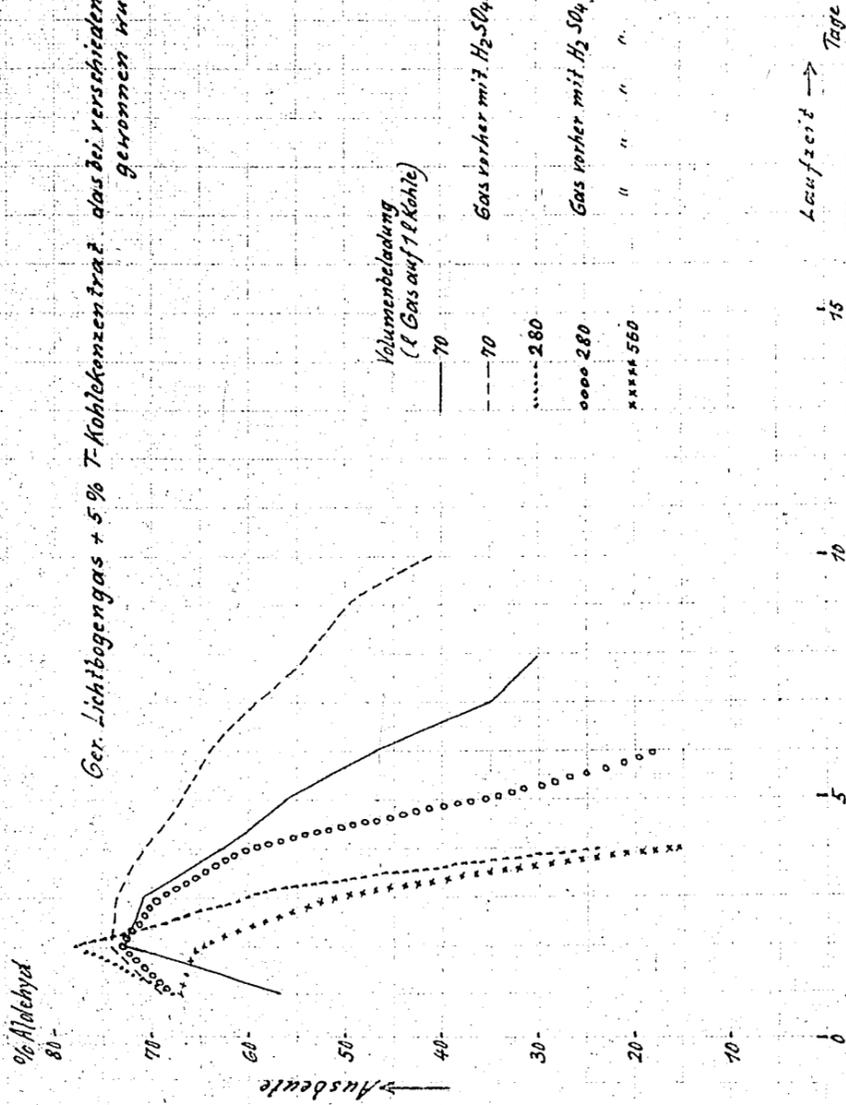
Blatt 6

15 → laufzeit 20 Tage

1173

Blatt 7

Ger. Lichtbogengas + 5% T-Kohlkonzentrat, das bei verschiedener Beladung gewonnen wurde.



1174

Blatt 8

mitrat.

Konzentrat

" von Ätznatron befreit

" mit dem gleichen Wasser geschüttelt

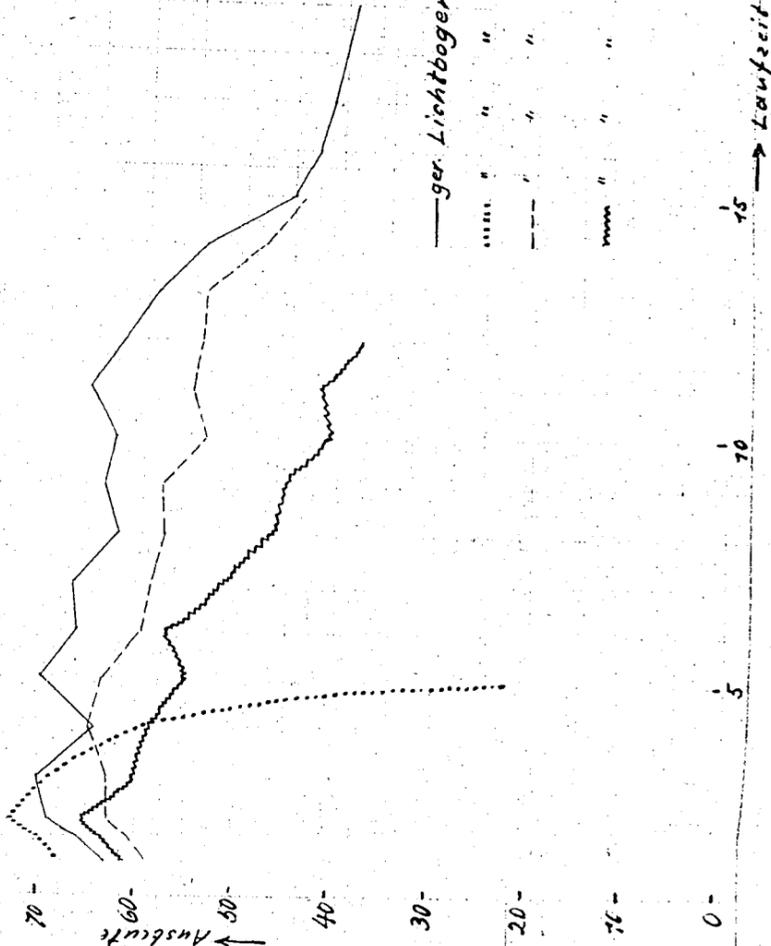
Blatt 9

Stoßanalyse
 -Ethen
 synthe.
 tylen synthe
 tylen "

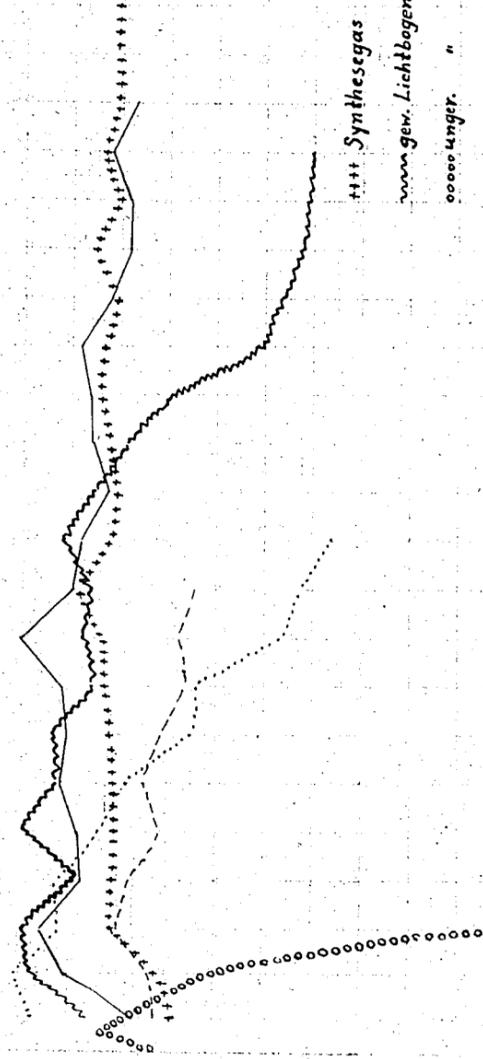
Blatt 8

Versuche mit verschieden behandeltem T-Kohlkonzentrat.

80% Aldehyd



Synthese- u. ger. Lichtbogengas mit versch. Zusätzen im Vergleich zu unger. Lichtbogengas



+++	Synthesegas
o-o-o-o	ger. Lichtbogengas
-----	" " + 0.5% C ₂ H ₂ von Spockanalyse
.....	" " + 0.8% Vinylacetylen
—	Synthesegas + 0.25% Allylen synth.
"	+ 0.2% Äthylacetylen synth.
"	+ 0.25% Vinylacetylen "

Janus K. ...
Ammoniaklaboratorium
Oppau

Labor.-Bericht Nr.: *1452*
vom 13. November 1936.

1176

Dr. Niewburg 30.

Dr. Ertel

Untersuchung über die Umwandlung der Oxysäuren von
Paraffinoxydationsprodukten in ungesättigte Säuren
durch trockene Destillation.

Den 13. November 1936/Hfa

Untersuchung über die Umwandlung der Oxy Säuren von
Paraffinoxydationsprodukten in ungesättigte Säuren
durch trockene Destillation.

gez. Grimm

Das Ziel der vorliegenden Untersuchung war, die Möglichkeit der Umwandlung der "Oxy Säuren" (von Paraffinoxydationsprodukten) in ungesättigte Säuren durch Wasserabspaltung unter den Bedingungen der trockenen Destillation aufzuklären. Auf diesem Gebiet lagen bereits 3 Mitteilungen ¹⁾ vor. Diese hatten ergeben, daß in den damaligen Produkten (mit wesentlich höherem "Oxy Säure"-Gehalt) der petrolätherunlösliche Anteil durch Destillation erheblich verringert werden konnte und zwar unter gleichzeitigem Anstieg der Jodzahl und des Unverseifbaren.

Bei der erneuten Bearbeitung wurde vor allem Wert darauf gelegt die Art und wirkliche Menge der "Oxy Säuren" durch Bestimmung der OH-Zahl, CO-Zahl und Esterzahl nach Möglichkeit festzulegen und die Bedeutung der ansteigenden Jodzahl zu untersuchen. Daß die Jodzahl mit der Menge der ungesättigten Säuren nicht ohne weiteres in Beziehung gesetzt werden darf, geht u. a. aus der Labor.-Mitteilung 653 ²⁾ hervor.

1) Labor.-Mittlg. 549, Dr. B. Weiß vom 13.12.1930;
" -Bericht 842, Dr. Klein vom 12. Juli 1928;
" -Mittlg. 88, Dr. Keller vom 19.9.1928.
2) Labor.-Mittlg. 653, Dr. B. Weiß vom 13.11.1933.

vom 13. November 1936

Obssn

Dr. Grimm

Untersuchung über die Umwandlung
Paraffinoxydationsprodukten in un-
gesättigte Säuren durch trockene Destillation.

Als Vorversuche wurden zunächst Destillationen bei verschiedenen Drucken vorgenommen, um den Einfluß der Temperatur zu studieren. Dabei traten einige Nachteile auf, die später zur Abänderung der Methoden führten. Die Oxydationsprodukte selbst sowohl als auch die daraus dargestellten Säuren und Ester zeigten beim Destillieren so große Neigung zum Schäumen, daß es nicht möglich war, Versuche mit gleichlangen Erhitzungszeiten zu reproduzieren. Weiterhin wurden die Ergebnisse durch die Aufspaltung in einzelne Fraktionen sehr unübersichtlich, sodaß man jeweils die Summen der vorhandenen S.Z., V.Z., J.Z. usw. bilden muß, um etwas über die Gesamtzunahme oder Zunahme der einzelnen Verbindungsklassen aussagen zu können. Aber selbst, wenn man Destillat und Rückstand zum Schluß vereinigen würde, so wäre in Rechnung zu stellen, daß die zuerst übergehenden Anteile kürzere Zeit und nicht auf gleich hohe Temperatur erhitzt wurden wie die letzten Anteile und der Rückstand.

Ein Beispiel einer Destillation bei 12-14 mm und 200-277° (im Dampf) bzw. 220-350° (in der Flüssigkeit) gibt Tabelle I (D.4). Bemerkenswert erscheint vor allem, daß die Verseifungszahl im ganzen um 25 Einheiten zurückging, während die S.Z. praktisch unverändert blieb. (Bei einer Wiederholung dieses Versuchs ging die V.Z. um 29 Einheiten zurück, die S.Z. zeigte sogar eine geringe Zunahme.) Die Jodzahl zeigte im ganzen einen Anstieg von 6,2 auf 17,5, wobei im Gegensatz zu Säure- und Ester- bzw. Laktongruppen, die in den niederen Fraktionen angereichert erschienen, ungesättigte Verbindungen überwiegend in den höheren Fraktionen auftraten. Um einen vergleichbaren Maßstab für auftretende Doppelbindungen einerseits, Säuregruppen und Hydroxylgruppen usw. andererseits zu bekommen, wurde die Jodzahl meist in die Doppelbindungszahl (D.Z.) umgerechnet, die unmit-

Untersuchung über die Umwandlung der Oxidation von
 Perfluoroxylradikalen in ungesättigte Säuren
 durch trockene Destillation

Das Ziel der vorliegenden Untersuchung
 Umwandlung der "Oxidation" (von Perfluoroxylradikalen)
 in ungesättigte Säuren durch trockene Destillation unter den Bedingungen
 trockener Destillation zu untersuchen. In diesem Gebiet liegen die
 3 Mittelungen 1) vor. Diese hatten ergeben, daß in den damals
 erhaltenen (mit wesentlich höherem "Oxidation"-Gehalt) der perfluor-
 oxylradikale Anteil durch Destillation erheblich
 und zwar unter gleichzeitiger Anwesenheit der
 Oxidation.

Bei der ersten Bestimmung wurde vor allem
 die Art und Wirkliche Menge der "Oxidation" durch Bestimmung
 Zahl, 00-Zahl und Bestimmung nach Mischungsbestimmung und
 Bestimmung der erhaltenden Jodzahl zu untersuchen. Daß die Jodzahl
 der Menge der ungesättigten Säuren nicht ohne weiteres in Be-
 zugsatz werden darf, geht u. a. aus der folgenden Tabelle
 vor.

(1) Labor-Mittelg. 242, Mr. H. Weid vom 12.11.1933;
 " Bericht 842, Mr. Klein vom 12.11.1933;
 " Mittelg. 88, Mr. Keller vom 12.11.1933.
 (2) Labor-Mittelg. 657, Mr. H. Weid vom 12.11.1933.

telbar angibt, um wieviele Einheiten die OH-Z. theoretisch gesunken sein müßte, wenn die D.Z. nur durch Wasserabspaltung aus Hydroxylgruppen entstanden wäre. Wie später ausgeführt werden wird, ist die J.Z. und daher auch die D.Z. jedoch nur ein ungefähres Maß für die Doppelbindungen, da bei der Titration nach Wijs teilweise auch andere Gruppen reagieren.

Zur eingehenden analytischen Untersuchung wurden erst die Versuche mit Erhitzung unter Rückfluß herangezogen. Die verwendete Apparatur zeigt Figur 1. Zur sicheren Wegführung der auftretenden Gase und zur Vermeidung der Oxydation wurde durch a) ein schwacher Stickstoffstrom eingeleitet. Der Rückflußkühler wurde je nach dem gewählten Druck mit Wasser von 50 bis 100° gespeist, um dem Wasserdampf raschen Durchgang zu gestatten und zu große Temperaturdifferenzen an der Kühlspirale zu vermeiden. Die wassergekühlte Vorlage b) nahm die Hauptmenge des Wassers auf, die Vorlage c) wurde mit Aceton-Kohlensäure gekühlt, d) mit flüssigem Stickstoff, um etwa durch Spaltung entstehende Kohlensäure hier festzuhalten. In der Leitung zur Wasserstrahlpumpe lag das Manometer sowie der Druckregler e), der aus einer einseitig geschlossenen Glasfritteröhre und Quecksilber als Sperrflüssigkeit aufgebaut war und den Druck auf 1-2 mm konstant hielt.

Das Verhalten des Gesamtoxydationsprodukts beim Erhitzen.

Die Ergebnisse der beiden Versuche gehen aus der Tabelle 2 hervor. Bei 200 bzw. 250° ging die V.Z. um 20, die S.Z. um 15-20 Einheiten zurück, die Esterzahl (E.Z.)¹⁾ blieb also etwa gleich.

1) Es wird hier und im folgenden unter E.Z. immer die Differenz zwischen S.Z. und V.Z. verstanden. Darin sind wahrscheinlich echte Ester, Laktone, Laktolide und wohl auch Ketolaktone enthalten, weiterhin kann die E.Z. auch durch Neubildung von Carboxylgruppen während der Verseifung, z.B. durch Säurespaltung von Ketosäuren mitbeeinflusst werden.

OH als wertvolle Anzeichen die OH-Zahl, die durch Verseifung
 entsteht, wenn die D.Z. von 4 auf 30 ansteigt, was durch
 die Erhöhung der OH-Zahl von 8 auf 28 zu sehen ist, was
 die Erhöhung der OH-Zahl von 8 auf 28 zu sehen ist, was
 die Erhöhung der OH-Zahl von 8 auf 28 zu sehen ist, was

Die Erhöhung der OH-Zahl von 8 auf 28 zu sehen ist, was
 die Erhöhung der OH-Zahl von 8 auf 28 zu sehen ist, was
 die Erhöhung der OH-Zahl von 8 auf 28 zu sehen ist, was
 die Erhöhung der OH-Zahl von 8 auf 28 zu sehen ist, was
 die Erhöhung der OH-Zahl von 8 auf 28 zu sehen ist, was

Die Erhöhung der OH-Zahl von 8 auf 28 zu sehen ist, was
 die Erhöhung der OH-Zahl von 8 auf 28 zu sehen ist, was
 die Erhöhung der OH-Zahl von 8 auf 28 zu sehen ist, was
 die Erhöhung der OH-Zahl von 8 auf 28 zu sehen ist, was
 die Erhöhung der OH-Zahl von 8 auf 28 zu sehen ist, was

Die Erhöhung der OH-Zahl von 8 auf 28 zu sehen ist, was
 die Erhöhung der OH-Zahl von 8 auf 28 zu sehen ist, was
 die Erhöhung der OH-Zahl von 8 auf 28 zu sehen ist, was
 die Erhöhung der OH-Zahl von 8 auf 28 zu sehen ist, was
 die Erhöhung der OH-Zahl von 8 auf 28 zu sehen ist, was

Da natürlich vor allem die Änderung der Säuren wichtig ist, so wurden in jedem Fall auch die freien Kohensäuren und die Ester daraus dargestellt. Aus der Analyse der Kohensäuren geht nun hervor, daß auch die V.Z. der Säuren selbst fast gleich geblieben ist. Der Rückgang der V.Z. im Gesamtprodukt ist mindestens teilweise auf die Neubildung von Unverseifbarem zurückzuführen. Dabei muß berücksichtigt werden, daß die Methode zur Bestimmung des U.V. besonders bei Kohprodukten mit viel U.V. nicht sehr genau ist, sodaß eine geringe Erhöhung nicht erfaßt werden kann.

Bei der Betrachtung der Hydroxylzahl ist zu beachten, daß diese schon beim Ausgangsmaterial in Ester der Kohensäuren fast doppelt so hoch gefunden wird, wie im Ester des Gesamtprodukts, d.h. also, daß die Hydroxylgruppen zum größten Teil in Verbindungen mit Säurecharakter gebunden sind. Im U.V. wird in Übereinstimmung damit auch eine recht geringe OH-Zahl gefunden. Ferner ist zu beachten, daß in den Estern der Gesamtprodukte die OH-Zahlen auch deshalb geringer sind wie in den Estern der Kohensäuren, weil durch die Verseifung ein Teil der in Laktonen gebundenen Hydroxylgruppen frei wird ohne beim Ansäuern wieder laktonisiert zu werden. Wie aus Methoxylzahlbestimmungen¹⁾ hervorgeht, werden bei der Veresterung so gut wie ausschließlich freie Carboxylgruppen verestert, Umesterung von Laktonen tritt nicht in nachweisbarem Maße ein. Mit diesen Überlegungen steht es auch im Einklang, daß in den Fällen, die eine stärkere Abnahme der B.Z. durch die Verseifung ergaben, auch eine entsprechende Erhöhung der OH-Zahl (Reakter gegen Ester der Kohensäuren) festzustellen ist.

Die Versuche 1 und 2 zeigen nun eine Abnahme der OH-Zahl von 8 bzw. 28, der eine Erhöhung der D.Z. von 4 bzw. 30 gegenübersteht. wie

1) Siehe Labor-Bericht Dr. Schiller Nr. 1446 vom 13.10.36, Seite 2.

unsicher diese letzteren Kennzahlen vor allem sind, erhellt aus der Gegenüberstellung der in den Rohprodukten und in den Estern bestimmten D.Z., wobei jedoch die Jodzahlen für jede einzelne Substanz durchaus reproduzierbar sind.¹⁾

Die für die Gesamtheit der sogenannten "Oxysäuren" sehr wichtigen Säuren mit Ketogruppen, die vermutlich hauptsächlich für die Braunfärbung beim Verseifen verantwortlich sind, erfahren nun nicht nur - wie im Voraus zu erwarten - keine Verminderung, sondern eine beträchtliche Vermehrung. In U.V. bleibt dagegen die CO-Zahl etwa gleich.

Als Gesamtergebnis der Versuche R 1 und R 2 kann gesagt werden: Beim trockenen Erhitzen des Kohoxydationsprodukts (auf 250°) können sämtliche nach der Essigsäureanhydrid-Iyridin-Methode erfassbaren OH-Gruppen verschwinden, sie treten jedoch nach dem Verseifen zum Teil wieder auf und in den Estern der Kohsäuren tritt auch keine wesentliche Erhöhung der Zahl der Doppelbindungen ein. Die Zahl der Ketosäuren nimmt deutlich zu.

Das Verhalten der freien Kohsäuren.

Für die Erhitzung der freien Kohsäuren, die in diesem Fall (ältere Probe eines halotechnischen Produkts) noch 9,7 % Unverseifbares enthielten, gilt im Ganzen etwa das Gleiche wie für das Gesamtoxydationsprodukt. Im einzelnen ist noch folgendes zu bemerken:

Die in den Rohprodukten bestimmte Esterzahl steigt im Gegensatz zum Verhältnis des Gesamtoxydationsproduktes stärker an, in

1) Siehe auch Labor.-Bericht von Dr. B. Weiß Nr. 653 vom 13.11.33 und den Anhang dieses Berichts.

den Rohsäuren sind dagegen nur Schwankungen zu bemerken.

Die OH-Zahl geht bei genügend hoher Erhitzung im Ester des Rohprodukts nahezu auf 0, im Ester der Rohsäuren auf rund den 7. Teil (= 6) zurück.

Die D.Z. steigt beim Erhitzen der Rohsäure auf 250° etwa ebenso stark an wie beim Gesamt oxydationsprodukt, geht jedoch bei 300° noch wesentlich höher, von 8,4 auf 63. Auch hier ist wieder die D.Z. im Ester des Produkts niedriger, nämlich 41,8. Aus der Abnahme der OH-Zahl in den Estern der Rohsäuren wäre eine Zunahme der D.Z. um höchstens 36 zu erwarten, so daß die niedrigere D.Z. (~41,8) wesentlich wahrscheinlicher ist. Es wäre also höchstens etwa 1/5 der vorhandene Säuren in ungesättigte verwandelt.

Die CO-Zahlen steigen sowohl in den Estern der Gesamtprodukte wie in den Estern der Rohsäuren etwa auf das Doppelte an. Dieser Befund ist insofern nicht recht verständlich, als es unklar erscheint, aus was für Gruppen die neugebildeten CO-Gruppen entstehen.

Sehr wesentlich ist, daß das U.V. von etwa 10 auf 24 ansteigt, also eine Zunahme von 14 % erfährt. Die Erstarrungspunkte der Rohsäuren (am in freier Luft rotierenden Thermometer gemessen) zeigen fast keine Änderung, sodaß das Auftreten von Carbonsäuren vom Oelsäuretyp ausgeschlossen werden kann. Das Ziel der trockenen Destillation, nämlich eben die Verwandlung von Oxyssäuren in Säuren vom Oelsäuretyp, ist also bei Temperaturen zwischen 200-300° nicht erreichbar. Dazu ist zu bedenken, daß der Schmelzpunkt von ungesättigten Säuren nicht nur von der Lage der Doppelbindung ($\Delta^{\alpha-\beta}$ Oelsäure Smp. 60°), sondern auch vom sterischen Bau abhängt und dabei wahrscheinlich jeweils die höherschmelzende Form stabil ist.

Die Farbe der Produkte wird sowohl beim Erhitzen unter Rückfluß

wie auch bei der eigentlichen Destillation wesentlich dunkler, bei hohen Temperaturen (300-350°) bereits schwarzbraun. Nur die bis etwa 225° übergehenden Fraktionen (etwa 40 %) zeigen eine helle Farbe.

Der Geruch ist ebenfalls mit Ausnahme der niederen Fraktionen (etwa bis 50 %) ausgesprochen unangenehm brenzlich. Auf Herstellung von Seifenproben wurde verzichtet, da die Frage vorerst nur von der rein chemischen Seite aus geklärt werden sollte.

Die Menge der abgespaltenen Kohlensäure kann außer Betracht bleiben, da aus 250 g Produkt nur 1,05-1,33 g CO₂ entstanden, was einer Aenderung der V.Z. von 6-8- entspricht.

Zusammenfassung.

Durch trockenes Erhitzen von Paraffinoxydationsprodukt (115°) bzw. von Rohsäuren daraus kann die Hydroxylzahl der Produkte bei genügend hoher Temperatur (300°) fast auf 0 heruntergedrückt werden. Die Jodzahl steigt dabei soweit an, daß etwa 1/5 der Säuren ungesättigt sein könnten. Gleichzeitig steigt jedoch auch die CO-Zahl und die Produkte nehmen unangenehmen Geruch sowie tiefbraune Farbe an. Der Erstarrungspunkt der Rohsäuren ändert sich praktisch nicht.

Das Ziel: die "Oxysäuren" in Säuren vom Oelsäuretyp zu verwandeln, ist demnach weder durch Destillation noch durch trockenes Erhitzen zu erreichen.

Im Zusammenhang mit dieser Arbeit wurde die Jodzahl-Methode nach Wijs mit einer Ozon-Methode verglichen und der frühere Befund bezüglich der Unsicherheit der Jodzahl für die komplizierten Ge-

mische, die in den Paraffinoxydationsprodukten vorliegen, bestätigt.

Eitel.
v. Wietzel

Die Versuche wurden mit Unterbrechungen neben anderen Arbeiten in der Zeit von Februar bis September 1936 in der Gruppe Dr. Wietzel ausgeführt.

Anhang.Versuche zur Kontrolle der Jodzahlmethode nach Wijs.

Da die exakte Bestimmung der Zahl der Doppelbindungen für den Hauptteil dieses Berichts besonders wichtig erschien wurde versucht, die Wijs'sche Methode, über deren Unsicherheit dort näheres ausgeführt ist, mit Hilfe der Ozon-Methode zu kontrollieren.

Die Apparatur bestand aus einem Siemens-Ozonisator mit 5 Röhren, der durch Glasfedern und Glasschliffe mit einer Fritterwaschflasche zur Aufnahme der Substanz und zwei Spiralwaschflaschen zur Absorption des überschüssigen Ozons verbunden war. Der Ozonisator wurde mit Sauerstoff betrieben und jeweils solange vor Beginn eines Versuchs eingeschaltet bis der Ozongehalt des entweichenden Gases konstant war. Die Kontrollmessungen wurden mit Hilfe der beiden in diesem Fall direkt an den Apparat angeschlossenen Spiralwaschflaschen ausgeführt. Zur Absorption diente 5 %ige Jodkalilösung, die mit dem gleichen Volumen gesättigter Borsäurelösung angesäuert wurde. Während der Versuche wurden die Kontrollbestimmungen etwa alle halbe Stunde wiederholt. Zur Vernichtung des während der Anlaufzeit und der Versuchspausen ausströmenden Ozons wurde statt der Waschflaschen ein mit gekörntem Braunstein gefülltes U-Röhrchen angehängt, das nach dem durch Selbsterhitzung bemerkbaren raschen Anspringen kein Ozon mehr durchläßt. Als geeignetes Lösungsmittel kam wegen der verhältnismäßig geringen Löslichkeit der Paraffinoxydationsprodukte in dem an sich gegen Ozon stabileren Tetrachlorkohlenstoff nur Cyclohexan in Betracht. Als Arbeitstemperatur mußte (ebenfalls wegen der geringen Löslichkeit bei tieferen Temperaturen) 20° gewählt werden. Bei-

der war deshalb von vornherein mit nicht ganz befriedigend spezifischer Reaktion des Ozons zu rechnen.

Wie aus Tabelle 3 hervorgeht, verbrauchte sowohl Cyclohexan allein als auch Palmitinsäure gelöst in Cyclohexan in der Tat ziemlich viel Ozon. Es wurden jeweils, soweit nicht anders angegeben, 4 g Substanz oder Substanzgemisch in 50 ccm Cyclohexan gelöst angewandt und bis zur mehr oder weniger starken Gelbfärbung der Vorlage ozonisiert. Die Tabelle zeigt, daß für Oelsäure einigermaßen befriedigende Ergebnisse erreicht werden können, wenn man darauf achtet, daß nur etwa solange Ozon eingeleitet wird, bis in der Vorlage (nach Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure) etwa 5-7 ccm $\frac{n}{10}$ Thiosulfat verbraucht werden. Mit einiger Übung läßt sich dieser Punkt nach der Farbe der Vorlage abschätzen. Wie die Mischungen von Oelsäure mit Palmitinsäure zeigen, wird auch hier in allen Fällen zuviel Ozon verbraucht, die Werte bleiben jedoch bis zu einem berechneten Verbrauch von etwa 30 ccm $\frac{n}{10}$ Jod großordnungsmäßig richtig, erst darunter treten bedeutende Fehler auf.

Auf Grund dieser Vorversuche wurden in den in Tabelle 4 enthaltenen Fällen die jodmetrisch gefundenen Werte für Paraffinoxidationsprodukte mit Hilfe der Ozonmethode nachgeprüft. Das Auffallendste dabei ist, daß bei Rückflußdestillat 2 und bei Fraktion 4 der Destillation 5 bedeutend weniger Ozon verbraucht wurde als berechnet war. Doch konnte dieser Befund durch Wiederholung der Ozonversuche und der Titration nach Wijs völlig sichergestellt werden. In einigen anderen Fällen wird zwar kein solch widersprechendes Ergebnis gefunden, doch übersteigt der Ozonverbrauch den berechneten Wert bei weitem nicht soviel, wie aus den Modellversuchen mit Gemischen von wenig Oelsäure mit viel Palmitinsäure unbedingt zu erwarten wäre. Der erwartete Effekt des

starken Ozonmeherverbrauchs stellte sich nur an Beispiel 3, 6 und 8 ein.

Selbst wenn man in Betracht zieht, daß die Geschwindigkeit der Ozonaufnahme von der Lage der Doppelbindung im Molekül abhängig ist, muß doch wohl vor allem in Anbetracht der Ähnlichkeit der untersuchten Produkte aus diesen Ergebnissen geschlossen werden, daß die Jodzahlen nach Wijs nur mit äußerster Vorsicht zur Zahl der Doppelbindungen in den Paraffinoxydationsprodukten in Beziehung gesetzt werden dürfen.

Bevor diese Untersuchung wegen dringenden anderen Arbeiten abgebrochen werden mußte, konnte leider nur ein Versuch zur präparativen Aufarbeitung eines ozonisierten Paraffinoxydationsproduktes durchgeführt werden. Obgleich er noch keine weitgehenden Schlüsse erlaubt, soll das Ergebnis doch hier angeführt werden, da es immerhin geeignet ist, die Bedeutung der Jodzahl mit zu beleuchten.

10 g von Fraktion 3 der 5. Destillation wurden in 100 ccm Cyclohexan gelöst und 9 Minuten ozonisiert. (Siehe Tabelle 4, Nr. 8.) Die Lösung wurde mit 25 ccm Cyclohexan in einen Schliffkolben übergespült und mit 50 ccm Bisulfittlösung, 50 ccm Alkohol und 5 ccm verdünnter Schwefelsäure zur Reduktion der Ozonide und Peroxyde eine Stunde am Rückfluß erhitzt. Danach wurde mit 30 ccm 50 %iger Schwefelsäure versetzt und nochmals eine Stunde erhitzt. Nach dem Abkühlen wird die Lösung im Scheidetrichter mit verdünnter Natronlauge gegen Kongorot neutralisiert und abgetrennt. Die wässrige Lösung wurde noch zweimal mit Aether nachgewaschen, Aether und Hauptmenge vereinigt, mit Wasser ausgewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abdestillieren der Lösungsmittel wurde ein Rückstand von 8 g erhalten, der wie üblich mit der dreifachen Menge Methanol und

0,5 % konz. Schwefelsäure verestert wurde. Wie aus den unten angeführten Kennzahlen der Ester der Substanz vor und nach dem Ozonisieren hervorgeht, ist die CO-Zahl durch die Ozonisation stark gestiegen, die Hydroxylzahl nicht ganz so stark gefallen. Bemerkenswert ist jedoch vor allem, daß trotz einem Ozonverbrauch der nahezu das Doppelte des Berechneten ausmacht, die Jodzahl noch nicht auf ein Drittel zurückgegangen ist.

Bei gelegentlicher weiterer Bearbeitung der Methode soll durch Reduktion der Ozonide und Peroxyde mit Hilfe des Hydrierungsverfahrens möglichst jeder Verlust vermieden werden, um unter Umständen entstehende Spaltstücke der Moleküle fassen und vielleicht identifizieren zu können.

Kennzahlen von Ester der Fraktion 3
der 5. Destillation

	Vor der Ozonisation	Nach der Ozonisation
S.Z.	0	0
V.Z.	51	48
OH.Z.	22	8
CO.Z.	25	42
J.Z.	31,2	13,7

Zusammenfassend kann zu den Ozonversuchen gesagt werden, daß der Ozonverbrauch von Paraffinoxydationsprodukten nicht in regelmäßiger Weise mit der Jodzahl übereinstimmt. In mehreren Fällen bleibt der Ozonverbrauch hinter den berechneten Werten zurück, obwohl nach Modellversuchen sogar ein bedeutender Mehrverbrauch zu erwarten wäre. In einem näher untersuchten präparativen Versuch hatte eine Destillationsfraktion nach der Ozonisierung, die hier wirklich den erwarteten Mehrverbrauch ergab, noch eine beträchtliche Jodzahl. Der frühere Befund der Mitteilung Nr. 653 von Dr. E. Weiss, daß der Jodverbrauch von Paraffinoxydationsprodukten zum Teil durch andere Gruppen als Doppelbindungen verursacht wird, muß demnach auch für Destillate mit wesentlich höheren Jodzahlen als gesichert gelten.

Tabelle 1.

Destillation 4.

Beispiel einer Fraktionierung von Tieftemperaturoxydations-
produkt bei 12 - 13 mm.

Fraktion	Druck mm	Temperatur im Dampf	Menge g	Zeit Min.	S.Z.	V.Z.	E.Z.	J.Z.	D.Z.
1	13	72-200°	70,8	75	214	320	106	7,1	15,
2	12	200-213°	61,9	125	101	129	28	6,1	13,
3	12	218-260°	120,4	180	51	76	25	8,6	18,
4	12-13	260-275°	114,5	205	48	65	17	23,6	52
5	13-14	275-277°	62,4	240	79	118	39	38,1	84
Rückstand	-	350° Innen	49	240	23	96	73	28,1	62
Gesamtertrag			478,0	-	81	124	43	17,5	38,
Ausgangsprodukt			500	-	82	149	67	13,4	29,

Tabelle 2.

Modellversuche zur trockenen Destillation von Paraffin-Oxydationsprodukten.

1191

Vers. Nr.	Versuchsbedingungen				Kennzahlen					Kernzahlen der Ester				freie Rohsäuren				Ester d. Rohsäuren				Unverarbeitbares					
	Menge g	Temp. C	p mm	Zeit Std.	S.Z.	V.Z.	D.Z.	E.Z.	U.V.	S.Z.	V.Z.	OH-Z	CO-Z	D.Z.	S.Z.	V.Z.	E.Z.	E.P.	S.Z.	V.Z.	OH-Z	CO-Z	%	S.Z.	V.Z.	OH-Z	CO-Z
Gasantioxydationsprodukt Nr. 2470																											
					62	140	13,7	67	85,7	3	110	20	65	28,2	163	203	45	39°	8	203	51	45	53,7	0	8	11	48
R I	500	200	100	2,5	67	129	10	62	64,0	3	98	20	56	21,2	157	216	59	39°	3	211	22	62	64,0	0	11	11	42
R II	250	250	150	1,0	62	127	43	67	61,0	5	105	0	59	29,7	163	203	40	28°	8	208	17	79	61,0	0	20	5	53
Rohsäure II																											
					172	211	8,4	32	9,7	6	185	59	17	0,3	177	202	25	41°	2	217	42	17	9,7	0	9		6
R III	250	250	150	1	135	200	14,6	65	14,5	0	197	12	54	14,5	163	222	38	40,5°	6	216	20	55	14,5	0	50	11	13
R IV	250	350	750	1	145	202	63,0	55	24,0	6	183	3	33	41,0	191	232	41	41,5°	6	211	6	20	24,0	0	10	14	20
R V	250	300	750	1	149	203	—	56	—	6	185	0	23	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—