

688. F. Krafft: Über fraktionierte Destillation der höheren Normalparaffine aus Braunkohle im Vakuum des Kathodenlichts.

(Eingegangen am 23. November 1907.)

Wie früher von mir gezeigt wurde, beruht die praktisch so wichtige Vakuumdestillation darauf, daß Sieden bei bestimmten Temperaturen auch im Vakuum, mit allen Begleiterscheinungen des Siedens unter gewöhnlichem Druck, für schwerer flüchtige Substanzen leicht zu beobachten ist. Es ist das eine Folge davon, daß die Moleküle einer siedenden Substanz nicht nur den Luftdruck, sondern ebensogut auch, indem sie sich von der Erdoberfläche erheben, die Schwerkraft zu überwinden haben, und daß dann der Dampf im Vakuum schließlich in Bezug auf die Schwere gesättigt ist bei einer bestimmten Temperatur, wodurch eine scharfe Temperatureinstellung für die Dämpfe im Vakuum, genau so wie für das bei entsprechend höherer Temperatur erfolgende Sieden unter meßbaren Drucken, eintritt¹⁾.

Der Einfluß, welchen die über einer im Vakuum siedenden Substanz, in Apparaten mit größerer Steighöhe, geschichteten Dämpfe auf den Siedepunkt ausüben, kann bei Körpern mit großem Molekulargewicht zwar beträchtlich sein, ist jedoch nur eine sekundäre Folgeerscheinung des Siedens im Vakuum. So siedet beispielsweise Zink, dessen Dampf das Molekulargewicht 65.4 hat, und das unter 0 mm bereits bei 184° zu verdampfen beginnt, im Vakuum unter einer Schicht seines eigenen Dampfes von ca. 45 mm Höhe bei 548°, und unter einer solchen von 145 mm bei ca. 553°; Cadmium, Mol.-Gew. 112, das im Vakuum bei 156° zu verdampfen beginnt, siedet unter einer Dampfsäule von ca. 25 mm Höhe bei 433°, unter einer solchen von 105 mm bei 438°; diese, durch sich auflagernde Dampfschichten auch im Vakuum eintretende Siedepunktserhöhung ist also für Körper mit kleinem Molekulargewicht relativ unbedeutend und außerdem, wie gezeigt worden ist, proportional dem Molekulargewicht. Die Erhöhung kann daher nach den mitgeteilten Daten²⁾ für jede Substanz und jeden Vakuumapparat sofort berechnet werden. Für organische Verbindungen mit hohem Molekulargewicht, wie es die höheren Paraffine haben, ist die Erhöhung bedeutend und deshalb deren Berechnung beim Destillieren oder Fraktionieren solcher Gemische durchaus erforderlich.

¹⁾ Diese Berichte **38**, 262 [1905].

²⁾ Diese Berichte **32**, 1623 [1899]; **38**, 242 [1905].

Ich habe nun die von mir vor geraumer Zeit¹⁾ durch glatt verlaufende Synthesen dargestellten Normalparaffine $C_n H_{2n+2}$ auch im Braunkohlenparaffin als dessen nahezu ausschließlichen Bestandteile nachgewiesen und aus einer Fraktion dieses Paraffins, dem tiefschmelzenden sogen. »Schuppenparaffin«, die Homologen $C_{17} H_{36}$ bis $C_{22} H_{44}$ durch fraktionierte Destillation unter 15 mm isoliert²⁾; der höchste unter jenen Kohlenwasserstoffen siedet unter 15 mm bereits bei 234° , so daß eine Fraktionierung bei diesem Druck für noch höhere Glieder der Reihe kaum mehr ohne störende Zersetzungserscheinungen möglich ist. Später aber wurde die Vakuumdestillation von mir zu einer leicht ausführbaren Operation gestaltet und auch für die Normalparaffine die Siedepunkte im Vakuum, sowohl für größere Steighöhen der Dämpfe, wie sie in der Praxis in Betracht kommen³⁾, wie für verschwindende Steighöhen⁴⁾, genau angegeben. Aus diesen Daten ergibt sich, daß die Grenze, bis zu welcher hinauf Gemische homologer Paraffine durch fraktionierte Destillation trennbar sind, bei konsequenter Anwendung des großen Vakuums ganz beträchtlich hinaufgeschoben wird.

Alle diese Erfahrungen habe ich nun in Gemeinschaft mit Dr. O. Dalmbert verwertet zur Zerlegung eines sächsischen Hartparaffins aus Braunkohlen, das wohl eines der kompliziertesten Gemische ist, die bisher in zuverlässiger Weise nur durch fraktionierte Destillation in ihre Komponenten getrennt worden sind. Die große Anzahl dieser letzteren wurde übrigens durch das schon bei Zimmertemperatur beginnende Erweichen des untersuchten Paraffins angedeutet, das erst bei 80° vollständig verflüssigt war, jedoch bei der Elementaranalyse Zahlen gab, wie sie nur von den höheren Gliedern der Reihe $C_n H_{2n+2}$ verlangt werden.

Einen bequemen Fraktionierapparat für das Vakuum lieferte die Firma C. Desaga. Die Vorlage desselben besteht aus einem sehr vollkommen zentrierten System von fünf bis acht geräumigen säbelförmigen Vorlagen, die genau um eine schräg geneigte Achse herum gelagert sind, in ebenwelcher sich auch der obere und untere Schliff befinden, die dieses System zu drehen gestatten. Zum Fraktionieren des Paraffins dienten Kolben, die um so kleiner gewählt werden mußten, als das untersuchte Material beim fortgesetzten Fraktionieren

¹⁾ Diese Berichte **15**, 1687—1727 [1882].

²⁾ Diese Berichte **21**, 2256—2265 [1888].

³⁾ Diese Berichte **29**, 1323 [1896]; **32**, 1629 [1899].

⁴⁾ Diese Berichte **38**, 248 ff. [1905].

sich in kleinere Teile spaltete, so daß diese Kolben die Größe von 300, 150 und 75 cm hatten. Die Steighöhe vom Boden des größeren Kolbens bis zum Abflußrohr der Destillate war 110 mm, in beiden kleineren Kolben betrug sie nur 65 mm. In den langen Hals dieser Fraktionierkolben werden die Thermometer so an die eingeschliffenen, mit Haken versehenen Stöpsel gehängt, daß ihre Quecksilbergefäße gerade in die Kugel eintauchen. Die Abflußrohre für die teilweise hochsiedenden und leicht erstarrenden Destillate wurden zur Vermeidung von Verstopfung sehr weit gewählt und waren mit einer eiförmigen Erweiterung versehen, in welcher sich die Fraktionen zunächst ansammeln konnten, worauf man sie über den oberen Schliff, der Fraktionierkolben und Vorlage verbindet, hinwegschmolz.

Es schien von vornherein kaum tunlich, die in der muldenförmigen Erweiterung des Abflußrohres angesammelten und erstarrten Destillate zeitweilig über den gedichteten Schliff in die drehbare Vorlage hineinzuschmelzen, ohne daß hierbei die zur Dichtung dieses Schliffs benutzte Mischung von Wachs und Wollfett durch die Wärme ganz dünnflüssig und der Apparat undicht würde. Glücklicherweise zeigte sich aber, daß diese von mir vorgeschlagene und jetzt überall benutzte Mischung auch bei etwas höheren Temperaturen in Folge der bedeutenden Molekulargröße ihrer Bestandteile noch sehr zähflüssig ist und daher selbst in der Wärme aus dem Schliff nicht leicht herausfließt. Um indessen jede Verunreinigung der zentrierten säbelförmigen Vorlagen durch die Wachsmischung zu vermeiden, hatte man den Hals der Vorlage dicht unterhalb des oberen Schliffs ein wenig kugelförmig erweitert, so daß aus dem Schliff etwa herausmelzende Mischung sich in dieser Erweiterung sammeln mußte: das den innern Teil des Schliffs bildende Abflußrohr der Fraktionierkolben war dann über die Erweiterung bis an den Anfang der bündelartig zentrierten Vorlage weitergeführt. So ließen sich größere oder kleinere Paraffinmengen aus ihrer provisorischen Ansammlung im Abflußrohr über den Schliff in die jedesmalige Einzelvorlage des Drehapparates hinüberschmelzen, ohne daß das Vakuum bei etwa 150 Fraktionen auch nur einmal eine Verschlechterung des verschwindenden grünen Kathodenlichts gezeigt hätte: und durch diese außerordentliche Konstanz der Bedingungen, völlige Ausschaltung des Drucks, war ein sehr bequemes Fraktionieren ohne Störung möglich.

Es wurden nun 450 g des bei ca. 80° völlig geschmolzenen Braunkohlenparaffins, welches nach der Schmelzung das spezifische Gewicht 0.7807 hatte, in drei Teilen zu je 150 g in einem 300 cm fassenden Rundkolben der systematischen Fraktionierung unterworfen. Zwischen

Vorlage und der kontinuierlich wirkenden von Baboschen Quecksilberpumpe befanden sich U-Röhren, die beständig durch festes Kohlendioxyd und Äther gekühlt wurden, wodurch das vorerwähnte völlig konstante Vakuum gesichert ist. Folgende Fraktionen resultierten:

Fraktion	I	II	III	IV	V
Siedepunkte bei 0 mm Steighöhe ca. 110 mm	bis 170°	170—200°	200—230°	230—260°	über 260°
Schmelztemperatur ungefähr	18—47°	47—52.5°	53—65°	65—69.5°	70—86°
Gesamtgewicht 448.7 g	47.2 g	87.2 g	111.5 g	76.1 g	126.7 g
Einzelne Fraktion in %	10.5 %	19.4 %	24.8 %	16.9 %	28.2 %

Bei der zweiten Fraktionierung, in kleineren Rundkolben mit ca. 65 mm Steighöhe für die Dämpfe, wurden 445.4 g in 13 Fraktionen aufgefangen; alsdann wurde aber beim fortgesetzten Fraktionieren auf quantitatives Arbeiten — wozu jedesmaliges Ausspülen der einzelnen Vorlagen mit erwärmtem Isobutylalkohol, als gutem Lösungsmittel der Paraffine, und nachheriges zeitraubendes Verjagen dieses Alkohols erforderlich gewesen wäre — verzichtet. Schon beim vierten Fraktionieren zeigte das Thermometer durch die lange Reihe der Kohlenwasserstoffe hindurch Neigung, bei bestimmten Temperaturen stationär zu bleiben, indem sich die homologe Reihe, die im verarbeiteten Material lückenlos vorhanden war, zu 18 Fraktionen aus einander gerollt hatte; zu diesen kam noch ein teilweise wesentlich flüchtigerer Vorlauf, sowie ein beträchtlicher, höher und zwar teilweise noch bedeutend höher, und selbst im Vakuum nicht mehr völlig unzersetzt siedender Rückstand, der indessen gleichfalls noch genau die Elementarzusammensetzung sehr hochmolekularer Paraffine hatte (s. u.). Bei der 5. Fraktionierungsreihe, die bis zuletzt ohne jeden Zwischenfall verlief, lagen endlich — vorwiegend aus den obigen Fraktionen II—IV — in 18 Fraktionen insgesamt 193.5 g von Paraffinpräparaten vor, deren jedes einzelne beim näheren Zusehen den Eindruck eines sehr annähernd reinen chemischen Individuums machte. In der beifolgenden Tabelle sind die so isolierten Paraffine mit Schmelz- und Siedepunkten, sowie spezifischen Gewichten zusammengestellt und für die einzelnen (analysenreinen) Fraktionen Formel und Namen einem Vergleich mit den synthetischen Normalparaffinen entnommen.

Formel	Benennung	Gewicht g	Sdp. 0 mm o	Schmelztemp. o	Spez. Gew. eben flüssig
C ₁₉ H ₄₀	Nonadecan	2	109	31.8—32	—
C ₂₀ H ₄₂	Eikosan	3.5	117.5	36.3—36.6	0.7775
C ₂₁ H ₄₄	Heneikosan	6.2	125.5	39.9—40.2	0.7778
C ₂₂ H ₄₆	Dokosan	9.5	130.5	44.0—44.5	0.7776
C ₂₃ H ₄₈	Trikosan	11.5	138	47.2—47.5	0.7799
C ₂₄ H ₅₀	Tetrakosan	16	145.5	50.7—51.3	0.7781
C ₂₅ H ₅₂	Pentakosan	17.5	152.5	53.8—54	0.7785
C ₂₆ H ₅₄	Hexakosan	18	160	56.8—57	0.7787
C ₂₇ H ₅₆	Heptakosan	21	167	ca. 59.4	0.7789
C ₂₈ H ₅₈	Octakosan	15.4	173.5	ca. 61.6	0.7792
C ₂₉ H ₆₀	Nonakosan	16.8	179	63.6—64.1	0.7797
C ₃₀ H ₆₂	Triakontan	13.8	186	65.6	0.7797
C ₃₁ H ₆₄	Hentriakontan	10.9	193.5	68.4	0.7799
C ₃₂ H ₆₆	Dotriakontan	8.7	201	69.8	0.7798
C ₃₃ H ₆₈	Tritriakontan	9.5	208	71.8	0.7801
C ₃₄ H ₇₀	Tetratriakontan	5.8	215	ca. 73	0.7806
C ₃₅ H ₇₂	Pentatriakontan	4.2	222	ca. 74	0.7813
C ₃₆ H ₇₄	Hexatriakontan	3.2	ca. 230	ca. 76	0.7819

Um die Resultate der vorliegenden Untersuchung jedoch von meinen Synthesen der höheren Normalparaffine ganz unabhängig zu machen, hat Hr. Dr. Hans Steiner das Molekulargewicht der 15 Kohlenwasserstoffe vom Heneikosan C₂₁H₄₄ bis zum Pentatriakontan C₃₅H₇₂ in siedendem Benzol bestimmt. Dabei erwiesen sich Platin-tetraeder (20—24 g) als wertvolles Hilfsmittel für scharfe Thermometereinstellung. Überall wurden die erwarteten Molekulargewichte gefunden.

Formel	Substanz g	Angew. C ₆ H ₆ g	Sdp.-Erh. o	Gef. Mol.-Gew.	Ber. Mol.-Gew.
C ₂₁ H ₄₄	0.4380	19.5	0.198	294.1	296.44
C ₂₂ H ₄₆	1.2070	22.2	0.453	312.0	310.46
C ₂₃ H ₄₈	1.6220	23	0.568	322.8	324.48
C ₂₄ H ₅₀	1.2265	19	0.485	345.9	338.50
C ₂₅ H ₅₂	1.0310	19.4	0.389	355	352.52
C ₂₆ H ₅₄	1.8220	20.35	0.617	377	366.54
C ₂₇ H ₅₆	0.6750	20.1	0.230	379.5	380.56
C ₂₈ H ₅₈	1.2865	20.15	0.422	393.3	394.58
C ₂₉ H ₆₀	0.6620	19.25	0.220	406.4	408.60
C ₃₀ H ₆₂	1.1120	18.9	0.362	422.5	422.62
C ₃₁ H ₆₄	2.3340	20.5	0.673	439.8	436.64
C ₃₂ H ₆₆	1.5265	20.3	0.436	448.4	450.66
C ₃₃ H ₆₈	1.5660	19.9	0.438	467.1	464.68
C ₃₄ H ₇₀	1.5340	20.6	0.401	482.7	478.70
C ₃₅ H ₇₂	0.9140	19.6	0.245	494.5	492.72

Von den obigen 18 Kohlenwasserstoffen C_nH_{2n+2} sind mehrere, wie die Zusammenstellung zeigt, zum ersten Male in einer Reinheit,

die ihre Eigenschaften genauer zu konstatieren gestattet, isoliert worden. Das untersuchte Hartparaffin enthält jedoch, wie angegeben, eine Reihe von noch höheren Homologen, die indessen bei der Rektifikation bereits eine spurenweise Zersetzung zu erleiden scheinen. Aus einem Teil des Rückstandes wurden noch unter ca. 0 mm, bei einem jedoch nicht mehr ganz einwandfreien Prüfungslicht, drei Fraktionen von je ca. 3 g herausfraktioniert, deren jede noch 2—3 Homologe enthalten dürfte.

Sdp. ca. 0 mm	Schmelztemperatur	Spez. Gew. eben flüssig	Zusammensetzung
250—260°	78—80.5°	0.7827	C 85.40, H 14.59
260—275°	81—83°	0.7836	C 85.42, H 14.65
275—290°	83—86°	0.7837	C 85.47, H 14.52

Endlich war noch ein im Vakuum gegen 300° und darüber siedender Rückstand von ca. 10 g Hartparaffin vorhanden, der nach einer Krystallisation aus der zwanzigfachen Menge Isobutylalkohol bei 85—93° schmolz, wonach die Zahl der Kohlenstoffatome in den höchsten Homologen des untersuchten Paraffins nicht weniger als 48—50 beträgt.

In dem beiseite gestellten flüchtigsten Vorlauf des Paraffins waren kleine Mengen von $C_{15}H_{32}$, $C_{16}H_{34}$, $C_{17}H_{36}$, $C_{18}H_{38}$ vorhanden, mit Spuren von Olefinen. Das Paraffin enthielt also nicht weniger als etwa 35 Homologe C_nH_{2n+2} .

Heidelberg, Laboratorium des Prof. F. Krafft.

689. Richard Schaal: Über hochschmelzende Säuren des Japanwaxes, insbesondere über Nonadecamethylen-dicarbonensäure.

[Mitgeteilt von F. Krafft.]

(Eingegangen am 23. November 1907.)

Bei der Untersuchung hochmolekularer Substanzen der aliphatischen Reihe ist die Überführung in Normalparaffine eines der zuverlässigsten Hilfsmittel. Das Studium der sehr hoch siedenden Säuren des hauptsächlich aus Palmitin bestehenden Japanwaxes hat derart gezeigt, daß dieselben aus einer Gruppe von Dicarbonensäuren, $C_nH_{2n-2}O_4$, bestehen, welche mit den durch Oxydation der gewöhnlichen Fettsäuren mittels Salpetersäure resultierenden Abbaugruppen, in denen Sebacinsäure, Azelainsäure, Korksäure und andere Glieder der Oxal-