

Gewöhnl. Lignin: 4.535 mg Sbst.: 10.145 mg CO<sub>2</sub>, 2.445 mg H<sub>2</sub>O. — 4.200 mg Sbst.: 4.570 mg AgJ. — Oxydiert. Lignin: 4.610 mg Sbst.: 9.990 mg CO<sub>2</sub>, 2.430 mg H<sub>2</sub>O. — 3.830 mg Sbst.: 3.895 mg AgJ<sup>12)</sup>.

Gewöhnl. Lignin: 61.01 % C, 6.05 % H, 14.5 % OCH<sub>3</sub>.

Oxydiert. „ : 59.23 % C, 5.90 % H, 13.4 % OCH<sub>3</sub>.

Zur Bestimmung der Protocatechusäure<sup>13)</sup> schmilzt man 2 g Kali mit wenig Wasser in einem im Zinnbad befindlichen Nickeltiegel und trägt in die Schmelze, bei etwa 250° beginnend, 0.2 g Lignin ein. Zur Beendigung der Schmelze hält man die Temperatur 45 Min. auf 270—290°. Man nimmt mit Wasser auf, säuert mit Salzsäure an, digeriert kurze Zeit auf dem Wasserbade, filtriert und engt ein. Hiernach neutralisiert man möglichst genau mit etwas Ammoniak und füllt auf 50 ccm auf.

Zur Bestimmung dient die Eisenchlorid-Reaktion der Protocatechusäure bei Gegenwart von etwas Ammoniak, als Vergleichslösung eine Lösung reiner Protocatechusäure von 0.1% Gehalt. Man entnimmt der Stammlösung 1—5 ccm, füllt in einem kalibrierten Reagenrohre, wie man sie zur Colorimetrie verwendet, auf 10 ccm mit Wasser auf und bringt die Vergleichslösung durch Zusatz von etwas Caramel auf denselben gelblichen Farbton wie die Stammlösung. Sodann fügt man zu den abgemessenen Volumina beider Lösungen einige Tropfen Eisenchlorid-Lösung von 4% und 3—4 Tropfen Ammoniak. Die Farbtöne beider Lösungen sind dann schön violett mit rötlichem Stich. Sollte jedoch der Ton der Vergleichslösung etwas violetter sein als der der Lösung der Lignin-Schmelze, so fügt man der Vergleichsprobe noch einige Körnchen Chlorkalium zu. In den kalibrierten Reagenröhren von 25 ccm Inhalt kann man bei stärkerer Verdünnung den Farbton beider Lösungen sehr schön vergleichen.

Das Salzsäure-Lignin nach Willstätter und Kalb lieferte bei 2 Bestimmungen 16 und 16.5% Protocatechusäure, das Lignin des eigenen Oxydationsganges 25.0 und 25.2%.

Die Untersuchung wird nach verschiedenen Richtungen fortgesetzt.

### 239. Franz Fischer und Hans Tropsch: Über die Synthese hochmolekularer Paraffin-Kohlenwasserstoffe aus Kohlenoxyd. (Nach Versuchen von Walther Ter-Nedden.)

[Aus d. Kaiser-Wilhelm-Institut für Kohlenforschung, Mülheim-Ruhr.]

(Eingegangen am 7. Mai 1927.)

Bei Versuchen, die bezweckten, die katalytische Behandlung von Wassergas in dem Bereich zwischen einer Atmosphäre und Hochdruck zu untersuchen, wurde die auffallende Beobachtung gemacht, daß aus Kohlenoxyd hochmolekulare Paraffin-Kohlenwasserstoffe entstehen. In unseren Veröffentlichungen<sup>1)</sup> über die Synthese von Erdöl-Kohlenwasserstoffen wurde schon erwähnt, daß sich in den benutzten Kontaktsubstanzen feste Paraffin-Kohlenwasserstoffe fanden. Als wir nun einen der

<sup>12)</sup> Analysen von Dr. H. Weil-München. — Hochoxydierte Lignine enthalten mehr C, weniger OCH<sub>3</sub>.

<sup>13)</sup> Nach nicht publizierten Untersuchungen von Ing. E. Nunwar, Brünn, dem ich für seine Mitwirkung bestens danke.

<sup>1)</sup> Brennstoff-Chemie 7, 97, 299 [1926]; B. 59, 830, 832, 923 [1926].

üblichen Kontakte mit Wassergas unter 10 Atm. Druck längere Zeit behandelt hatten, waren neben den gebildeten flüssigen und festen, mit dem Wassergas-Strom abdestillierenden Stoffen beträchtliche Mengen von nicht flüchtigen Verbindungen entstanden, die im Kontakt blieben. Wurde der Versuch längere Zeit durchgeführt, so nahm schließlich der Kontakt ganz beträchtlich an Gewicht zu, und nach Öffnen des Kontaktrohres fand sich in diesem eine bei Zimmer-Temperatur harte Masse, die beim Erwärmen halbflüssig wurde<sup>2)</sup>. Durch Destillation im Vakuum konnten große Mengen von festem Paraffin herausdestilliert werden. Ein Teil der synthetisch erhaltenen Kohlenwasserstoffe war jedoch so schwer flüchtig, daß er im Hochvakuum überhaupt nicht oder nur unter starker Zersetzung destillierbar war. Wir haben deshalb die Abtrennung der gebildeten Kohlenwasserstoffe vom Kontakt durch Lösungsmittel vorgenommen und benutzten zu diesem Zweck Benzol und für die schwerstlöslichen Anteile Xylol.

Obwohl wir keine einheitlichen Kohlenwasserstoffe isolieren konnten, wurde doch eine gewisse Trennung in einzelne Fraktionen erzielt. Die schwerstlösliche schmolz von 104–117<sup>0</sup> und zeigte dann einen verhältnismäßig scharfen Erstarrungspunkt bei 109<sup>0</sup>. Durch Erstarrungspunkt, Molekulargewichts-Bestimmung und Elementaranalyse ist einwandfrei nachgewiesen, daß es sich um hochmolekulare Paraffin-Kohlenwasserstoffe handelt.

Dieselben hochmolekularen Kohlenwasserstoffe sind auch bei Atmosphärendruck zu erhalten, wie durch Extraktion von Katalysatoren festgestellt wurde, die längere Zeit für die Herstellung von synthetischem Erdöl benutzt worden waren; jedoch traten sie hier gegenüber den Versuchen unter Druck sehr stark zurück.

Synthesen von hochmolekularen Paraffin-Kohlenwasserstoffen sind in der Literatur vereinzelt beschrieben. Am bekanntesten ist die eines Kohlenwasserstoffes  $C_{60}H_{122}$  durch Hell und Hägele<sup>3)</sup> mittels der Wurtzschien Synthese aus Myrcyljodid und Kalium. Da nach neueren Untersuchungen von Gascard<sup>4)</sup> das Myrcyljodid 31 Kohlenstoffatome enthält, so gibt Gascard dem Hellschen Kohlenwasserstoff die Formel  $C_{62}H_{126}$ . Von demselben Autor wurde nach der Wurtzschien Synthese auch ein Kohlenwasserstoff  $C_{64}H_{130}$  dargestellt. Hier wird jedoch bereits von hochgliedrigen Kohlenwasserstoff-Derivaten ausgegangen und durch die Synthese bloß eine Verdoppelung des Moleküls erreicht, während wir bei unserer Synthese von dem ein Kohlenstoffatom enthaltenden Kohlenoxyd direkt in einer einzigen Operation zu Kohlenstoff-Ketten von etwa 70 Atomen gelangen.

Diese Kohlenstoffzahl ergibt sich nicht nur aus dem Molekulargewicht, das nach verschiedenen Methoden um 1000 herum gefunden wurde, sondern kann auch aus den Schmelzpunkten geschlossen werden. Für den Kohlenwasserstoff  $C_{60}H_{122}$  bzw.  $C_{62}H_{126}$  wird in der Literatur ein Schmelzpunkt von 101–102<sup>0</sup> angegeben. Gascard findet 100.5<sup>0</sup> und für  $C_{64}H_{130}$  102<sup>0</sup>. Die Extrapolation der Gascardschen Werte ergibt für einen Kohlenwasserstoff

<sup>2)</sup> Daraus geht übrigens hervor, daß die Kontaktmasse auch im Reaktionsrohr halbflüssig gewesen sein muß, so daß sich die Möglichkeit ergibt, hochsiedende Paraffin-Kohlenwasserstoffe dadurch herzustellen, daß ähnlich wie bei der Fetthärtung der Kontakt mit oder ohne Lösungsmittel in einem Druckgefäß in Bewegung gehalten wird, während Wassergas in das Druckgefäß einströmt.

<sup>3)</sup> B. 22, 502 [1889]; Struve, A. 362, 123 [1908].

<sup>4)</sup> Ann. Chim. [9] 15, 345 [1921].

mit 70 Kohlenstoffatomen einen Schmelzpunkt von ungefähr  $110^{\circ}$ . Die schwerstlösliche Fraktion unserer Kohlenwasserstoffe weist durchschnittlich diesen Schmelzpunkt auf. Da wir es hier nur mit Durchschnittswerten zu tun haben, werden auch noch Kohlenwasserstoffe mit mehr als 70 Kohlenstoffatomen entstanden sein.

Unsere synthetisch erhaltenen hochmolekularen Kohlenwasserstoffe sind den von Hell und Gascard beschriebenen in ihren Eigenschaften sehr ähnlich. Aus Benzol fielen sie als feines, krystallinisches Pulver aus, das nach dem Absaugen und Verdunsten des Lösungsmittels zu Stückchen von stärkeartigem Aussehen eintrocknete.

Was nun die Theorie dieses überraschend einfachen Aufbaues von hochmolekularen Paraffin-Kohlenwasserstoffen mit etwa 70 Kohlenstoffatomen anbelangt, so glauben wir, im Prinzip bei der Auffassung bleiben zu können, zu der wir uns in unserer früheren Mitteilung bekannt haben. Wir nahmen damals an, daß zunächst mehr oder weniger kohlenstoff-reiche Carbide, beispielsweise von Eisen und Kobalt, entstehen, aus denen der Wasserstoff in Gegenwart des Kohlenoxyds den Kohlenstoff in Form von Kohlenwasserstoffen herausnimmt. Eine andere Auffassung, die wir seinerzeit auch diskutiert haben, ist die, daß sich aus den angenommenen Carbiden zuerst  $\text{CH}_2$  bildet, das sich dann zu höheren Kohlenwasserstoffen polymerisiert, wobei die evtl. noch freien Valenzen durch Wasserstoff abgesättigt werden. Nach letzterem Reaktionsverlauf würde sich auch das Auftreten von vollständig hydrierten cyclischen Kohlenwasserstoffen erklären lassen.

Gleichgültig welcher Anschauung man den Vorzug geben will, führen energetische Betrachtungen zu dem Schluß, daß für die Bildung von hochmolekularen Paraffin-Kohlenwasserstoffen eine gewisse Bevorzugung besteht. Die Reaktion zwischen Kohlenoxyd und Wasserstoff verläuft stark exotherm. Auf die Gewichtseinheit gebildeter Kohlenwasserstoffe gerechnet, werden ungefähr 22% des Energie-Inhaltes der Ausgangsstoffe als Wärme frei, wobei es ziemlich gleichgültig ist, welcher Paraffin-Kohlenwasserstoff gebildet wird; daraus geht hervor, daß, auf das Molekül gerechnet, die Wärmetönung mit dem Molekulargewicht zunimmt<sup>5)</sup>. So versteht man, daß sich eine Tendenz zur Bildung möglichst großer Moleküle zeigt, soweit solche noch bei der Reaktions-Temperatur beständig sind.

### Beschreibung der Versuche.

Die Versuche wurden in einem horizontal liegenden, druckfesten Rohr von 13 mm lichter Weite und 500 mm Länge durchgeführt, das in einem Ofen gleichmäßig auf konstante Temperatur gehalten werden konnte. Die Kontaktschicht hatte eine Länge von etwa 30 cm. Auf der einen Seite war das Kontaktrohr durch Capillaranschluß und Reduzierventil mit einer Stahlflasche verbunden, die schwefel-freies Wassergas enthielt. Die Reaktionsprodukte, soweit sie flüchtig waren, sammelten sich in einer Vorlage, die unter Zwischenschaltung eines Kühlers mit dem Kontaktrohr in Verbindung stand. Durch ein Entspannungsventil konnten die gasförmigen Reaktionsprodukte auf Atmosphärendruck gebracht und durch eine Gas-Uhr gemessen

<sup>5)</sup> vergl. Eucken, Grundriß d. physikal. Chemie, 2. Aufl., S. 468. Hier sind die Bildungswärmen verschiedener Paraffin-Kohlenwasserstoffe aus den Elementen angeführt.

werden. Uns interessierten bei diesen Versuchen nur die festen Reaktionsprodukte, soweit sie nicht flüchtig waren und daher im Kontakt blieben. Die Untersuchung der flüchtigen, teilweise sauerstoff-haltigen Reaktionsprodukte wird an einer anderen Stelle veröffentlicht.

Der Apparat wurde mit 30 g Kontaksubstanz beschickt. Diese bestand aus feinverteiltem Eisen und Kupfer im Verhältnis 4:1 und wurde durch Glühen eines Nitrat-Gemisches der erwähnten Metalle erhalten. Meist wurde sie mit  $\frac{1}{2}$  % Kaliumcarbonat imprägniert, da dadurch eine bessere Wirksamkeit zu erzielen war. Qualitativ führten jedoch auch die Versuche ohne Alkali zu denselben Resultaten.

Die Reaktions-Temperatur betrug  $280^{\circ}$ , der Wassergas-Druck meist 15, in einigen Fällen auch nur 10 Atm. Auch hier konnten keine qualitativen Unterschiede im Reaktionsverlauf beobachtet werden. Solange der Kontakt frisch war, entstanden größere Mengen öligem und wäßriger Reaktionsprodukte.

Bei längerer Versuchsdauer entstanden immer mehr feste, paraffin-artige Reaktionsprodukte. Der Versuch wurde nun so lange fortgesetzt, bis die Wirksamkeit des Katalysators stark zurückgegangen war, worauf wir den Apparat erkalten ließen und den Katalysator aus dem Rohr entfernten. Dies mußte mit Hilfe eines Stahlbohrers geschehen, da das Kontaktrohr mit einer festen, zusammengebackenen Masse erfüllt war. Günstigstenfalls hatte der Katalysator um etwa 100 % an Gewicht zugenommen, bezogen auf die angewandte Metallmenge. Die bei verschiedenen Versuchen erhaltenen, mit Paraffin durchtränkten Katalysatoren wurden vereinigt und extrahiert. Bei den ersten Versuchen geschah dies mit Petroläther; es stellte sich jedoch heraus, daß auf diese Weise von den entstandenen Verbindungen nur die niedrigschmelzenden in Lösung gingen. Deshalb wurde bei späteren Versuchen Benzol als Extraktionsmittel angewendet, bzw. die mit Petroläther behandelten Katalysatoren nochmals mit Benzol extrahiert. Die letzten Paraffin-Mengen wurden dem Kontakt mit Xylol entzogen.

Die aus dem Kontakt herausgelösten, festen Reaktionsprodukte stellten eine paraffin-artige Masse dar. Sie wurden aus Benzol nach dem Behandeln mit Sorboid rein weiß erhalten. Der Schmelzpunkt lag zwischen  $90^{\circ}$  und  $108^{\circ}$ .

0.0942 g Sbst.: 0.2957 g  $\text{CO}_2$ , 0.1233 g  $\text{H}_2\text{O}$ ; gef.: 85.64 % C, 14.65 % H; C : H = 1 : 2.04.

20 g dieses Paraffins versuchten wir auf folgende Weise fraktioniert zu krystallisieren: Wir lösten es in 800 ccm kochendem Xylol und filtrierten die in der Kälte ausgefallenen Anteile ab. Diese Operation wurde 8-mal wiederholt und schließlich 8 g Paraffin erhalten, das von  $101-115^{\circ}$  schmolz und einen Erstarrungspunkt von  $106.5-105^{\circ}$  aufwies.

0.1140 g Sbst.: 0.3567 g  $\text{CO}_2$ , 0.1474 g  $\text{H}_2\text{O}$ ; gef.: 85.36 % C, 14.47 % H; C : H = 1 : 2.02.

Das Paraffin wurde wiederum in derselben Weise 5-mal mit 800 ccm Xylol behandelt, wobei der Schmelzpunkt anstieg. Die Substanz schmolz von  $104-117^{\circ}$ . Auch der Erstarrungspunkt wurde höher gefunden; er betrug  $109.8-107.6^{\circ}$ .

0.1045 g Sbst.: 0.3285 g  $\text{CO}_2$ , 0.1344 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{70}\text{H}_{144}$ . Ber. C 85.44, H 14.56. Gef. C 85.76, H 14.39. C : H = 1 : 2.00.

Von dieser Paraffin-Fraktion wurden Molekulargewichts-Bestimmungen nach verschiedenen Methoden ausgeführt.

Ebullioskopisch nach Beckmann: 0.5054 g Sbst. in 12, 14, 16, 18 ccm Benzol:  $\Delta T = 0.139, 0.118, 0.105, 0.091^{\circ}$ . Mol.-Gew. 970, 979, 963, 987. — 0.5577 g Sbst. in 12, 14, 16 ccm Benzol:  $\Delta T = 0.141, 0.121, 0.105^{\circ}$ . Mol.-Gew. 1055, 1056, 1060.

Nach der Campher-Methode von Rast: 0.06320 g Sbst. in 0.1183 g Campher:  $\Delta T = 22^{\circ}$ . Mol.-Gew. 971. — 0.0611 g Sbst. in 0.1212 g Campher:  $\Delta T = 19.7^{\circ}$ . Mol.-Gew. 1020.

Aus den Molekulargewichts-Bestimmungen ergibt sich somit ein Durchschnittswert von 1000. Dies würde einem Paraffin-Kohlenwasserstoff mit 71 Kohlenstoffatomen entsprechen, ein Wert, der mit den gefundenen Schmelzpunkten sehr gut übereinstimmt.

Die synthetischen, hochmolekularen Paraffin-Kohlenwasserstoffe sind in Benzol, Xylol und Chloroform in der Hitze leicht, in der Kälte jedoch schwer löslich. Aus Benzol krystallisiert, besitzen sie stärke-artiges Aussehen. Das Krystallpulver zeigt unter dem Mikroskop bei gekreuzten Nicols Aufhellung des Gesichtsfeldes.

Von den Mutterlaugen der ersten 8 Krystallisationen wurden die von Fraktion 3—8 und Fraktion 1 und 2 vereinigt und aus Benzol umkrystallisiert. Das Paraffin von Fraktion 3—8 schmolz dann zwischen  $88^{\circ}$  und  $101.5^{\circ}$ , von Fraktion 1 und 2 zwischen  $72^{\circ}$  und  $76^{\circ}$ ; der Erstarrungspunkt lag bei  $98-92^{\circ}$  bzw.  $75-74^{\circ}$ .

Die letzten, im Kontakt verbliebenen Paraffin-Reste, die durch Xylol-Extraktion gewonnen worden waren, ergaben bei dem Umkrystallisieren aus Benzol unter gleichzeitiger Behandlung mit Sorboid Paraffin vom Schmp.  $98-113^{\circ}$  und vom Erstarrungspunkt  $105-102^{\circ}$ .

0.1174 g Sbst.: 0.3671 g  $\text{CO}_2$ , 0.1528 g  $\text{H}_2\text{O}$ ; gef.: 85.30% C, 14.56% H.

#### Schlußbemerkung.

Aus den Versuchen bei Drucken von 10—15 Atm. geht hervor, daß sie eine Zwischenstellung zwischen denen bei hohen Drucken und denen bei Atmosphärendruck einnehmen. Sie liefern weder ausschließlich sauerstoffhaltige Verbindungen wie bei Hochdruck, noch ausschließlich Kohlenwasserstoffe wie die Versuche bei Atmosphärendruck. Die Arbeitsweise bei niederen Drucken zeigt gegenüber der bei Atmosphärendruck den Nachteil, daß die Kohlenwasserstoffe in dem Kontakt besonders stark festgehalten werden, so daß das Arbeiten bei niederen Drucken höchstens unter besonderen Bedingungen in Frage käme.

Unter den erzeugten hochsiedenden Paraffin-Kohlenwasserstoffen fanden sich solche mit einem Molekulargewicht von etwa 1000.

Mülheim-Ruhr, den 6. Mai 1927.