

Studien über die Oxydation von n-Alkanen bei niederen Temperaturen (100°-130° C) mit Luft zu vorwiegend Fettsäuren. II¹⁾

Zur Charakterisierung von technischen Paraffinen.

Ein Beitrag zur Ermittlung des Kettenlängendiagramms mit einfachen Schnellmethoden²⁾

VON E. LEIBNITZ, W. HAGER, G. HEINZE, W. HERRMANN, R. KAISER,
O. MITTELSTAEDT, H. MOLL und H. SCHLIEF

Mit 1 Abbildung

Inhaltsübersicht

Im Gegensatz zu den bisherigen Möglichkeiten der Kennzeichnung technischer Paraffine, die für laufende Untersuchungen im Betrieb viel zu zeitraubend sind, wird eine neue Schnellmethode angegeben, mit der eine genügende Charakterisierung innerhalb von 24 Stunden möglich ist. Die Methode erlaubt, die Kettenlängendiagramme der n-Anteile ausreichend anzugeben, so wie dies in der Technik u. a. für die Paraffinoxydation notwendig ist. Gleichzeitig wird die Trennung in n- und iso-Paraffine mittels der Harnstoff-Methode nach SCHLIEF gestreift, die in einer späteren Veröffentlichung noch eingehend beschrieben wird. Die Resultate, die die Methode erzielt, werden an Hand einiger technischer Paraffine dargestellt.

Es wurde eine Methode entwickelt, die es gestattet, ein Paraffin in möglichst kurzer Zeit in bezug auf n- und iso-Anteil und Kettenlängendiagramm der n-Paraffine zu charakterisieren. Dies ist besonders für die industrielle Paraffinoxydation von Bedeutung, da das Kettenlängendiagramm des Einsatzmaterials mitbestimmend ist für das Kettenlängendiagramm der bei der Oxydation entstehenden Fettsäuren. Auch für andere technische Anwendungen, wie u. a. als Kerzen- und Imprägnierungsmaterial ist für die Qualität ebenfalls das Kettenlängendiagramm entscheidend. Die üblichen Kennzahlen von Paraffinen ganz verschiedener Zusammensetzung können bei entsprechenden Mischungsverhältnissen auch unge-

¹⁾ I. Mitteilung vgl. E. LEIBNITZ u. Mitarbeiter, J. prakt. Chem. 1 (1955).

²⁾ Dem Inhalt dieser Veröffentlichung liegt die Dissertation von W. HAGER, Leipzig 1955, zugrunde.

fähr die gleichen Werte haben. Die bisherigen Methoden^{3) 4)} geben keinen ausreichenden Überblick über die Zusammensetzung der Paraffine.

Für die Oxydation der Alkane werden meist folgende Paraffinsorten verwendet:

1. Gereinigtes Paraffin der Braunkohlenteerdestillation,
2. gereinigter Erdölgatsch,
3. TTH-Paraffin,
4. FISCHER-Gatsch.

Großtechnisch wird häufig ein Gemisch von $\frac{2}{3}$ TTH-Paraffin und $\frac{1}{3}$ FISCHER-Gatsch⁵⁾ eingesetzt.

An Stelle von FISCHER-Gatsch kann auch Erdölgatsch verwendet werden. Erwünscht ist ein möglichst geringer Gehalt an Anteilen über $C_{27/28}$ und unter C_{16} sowie von cyclischen Produkten und iso-Paraffinen. Letztere verschlechtern die Qualität der Fettsäuren, während zu hohe bzw. zu niedere Paraffinanteile vermindern auf die Ausbeute an Fettsäuren zwischen C_{10} und C_{20} , den sogenannten Seifenfettsäuren, wirken. Wie wir in späteren Veröffentlichungen noch genauer zeigen werden, ist die Zusammensetzung des Ausgangsmaterials sowohl für die qualitative als auch für die quantitative Ausbeute mit von ausschlaggebender Bedeutung.

1. Trennung der Paraffine in n- und iso-Anteile

Nach den von H. GROSS und K. H. GRODDE⁶⁾ an Hand der Abhängigkeit der physikalischen Konstanten wie Refraktion, Erstarrungspunkt, Dichte usw. vom Molekulargewicht und von der Struktur aufgestellten empirischen Formeln ist ersichtlich, ob ein Paraffin iso-Anteile und/oder gesättigte cyclische Produkte enthält. Eine quantitative Untersuchungsmethode ist uns erst seit der Entdeckung von F. BENGEN⁷⁾ gegeben dadurch, daß Harnstoff mit n-Paraffinen Additionsverbindungen bildet. Diese wurden durch die grundlegenden Arbeiten von W. SCHLENK jr.^{8) 9)} aufgeklärt.

³⁾ L. IVANOVSKY, Ozokerit und verwandte Stoffe, Wien-Leipzig 1935.

⁴⁾ E. TERRES, K. FISCHER u. E. SASSE, Brennstoff Chemie **31**, 193 (1950).

⁵⁾ H. PRÜCKNER, Chem. Technik **4**, 196 (1952).

⁶⁾ H. GROSS u. K. H. GRODDE, Öl und Kohle **16**, 419 (1942).

⁷⁾ F. BENGEN, Angew. Chem. **63**, 207 (1951).

⁸⁾ W. SCHLENK jr., Liebigs Ann. Chem. **565**, 204 (1949).

⁹⁾ W. SCHLENK jr., Fortschr. Chem. Forsch. **2**, 92 (1951).

Wir arbeiteten nach dem von H. SCHLIEF angewandten Verfahren. Die Arbeitsvorschrift ist daselbst zu entnehmen (siehe spätere Veröffentlichung).

1.1. Reproduzierbarkeit der Bestimmung des Iso-Gehaltes

Die Reproduzierbarkeit beträgt bei uns $\pm 0,5\%$, ist also erheblich besser als bei HESSLER und MEINHARDT¹⁰⁾. Es wurden von uns jeweils drei Parallelbestimmungen gemacht, von denen der Mittelwert angegeben ist.

Im Gegensatz zu HESSLER und MEINHARDT werden bei der zweiten Addition nur noch geringe Mengen iso-Paraffine isoliert. Die erste Fällung ist schon fast vollständig. Der Grund wird darin zu suchen sein, daß Benzol sich besser als Lösungsmittel eignet als Tetrachlorkohlenstoff.

2. Trennung der n-Paraffine in einzelne Fraktionen

Die hierfür möglichen Methoden wurden unter Berücksichtigung der Trennwirkung und der Zeitdauer der Trennung untersucht.

2.1. Fraktionierende Fällung

Durch Zusatz von einem Fällungsmittel lassen sich die Paraffine aus ihren Lösungen ausfällen.

Eine Reproduzierbarkeit war hier bei Parallelversuchen trotz genauer Einhaltung der Versuchsbedingungen nicht gegeben. Da außerdem der Zeitaufwand groß ist, wurde diese Methode als nicht geeignet angesehen.

2.2. Fraktionierende Kristallisation

Bekanntlich sind in homologen Reihen die höheren Glieder schwerer löslich als die niedrigen. Hierauf fußt die fraktionierende Kristallisation und das fraktionierende Lösen. Es zeigten sich die niederen aliphatischen Alkohole als geeignetste Lösungsmittel.

Diese Methode läßt sich für die Untersuchungen von Hartparaffinen gut verwenden. Der erhebliche Zeitaufwand ist nachteilig.

2.3. Fraktionierendes Lösen

Die Umkehrung der fraktionierenden Fällung ist das fraktionierende Lösen.

Von unserer Modellsubstanz, einem homogenisierten Rositzer Hartparaffin, entisoliert, erhielten wir bei einer Lösung von 10 g Paraffin in 90 g sec. Propanol folgende Werte:

¹⁰⁾ W. HESSLER u. G. MEINHARDT, Fette u. Seifen **11**, 786 (1953).

Fraktion	Gew. in g	E_{Prot}	n_D^{20}	C-Zahl nach E_{Prot}
bis 5°	0,350	38,1°	1,4280	$C_{20/21}$
5—10°	0,360	42,0°	1,4283	$C_{21/22}$
10—15°	0,437	44,7°	1,4285	$C_{22/23}$
15—20°	0,495	48,5°	1,4288	$C_{23/24}$
20—25°	0,850	48,8°	1,4292	$C_{23/24}$
25—30°	0,736	49,2°	1,4300	$C_{23/24}$
30—35°	1,230	52,1°	1,4305	$C_{24/25}$
35—40°	1,170	53,9°	1,4310	$C_{25/26}$
40—45°	1,415	56,5°	1,4320	$C_{25/26}$
45—50°	1,900	59,0°	1,4330	$C_{26/27}$
über 50°	1,000	63,2°	1,4344	$C_{28/29}$

Die Abweichungen bei Parallelversuchen betragen höchstens $\pm 7\%$ des Gewichtes der einzelnen Fraktionen. Es ist hier eine bessere Trennung besonders der höheren Fraktionen als bei der fraktionierenden Kristallisation zu erreichen. Das Kettenlängendiagramm entspricht auch dem bei der Destillation erhaltenen.

Auch das fraktionierende Lösen erfordert erheblichen Zeitaufwand und wurde deshalb von uns nicht angewandt.

3. Über die destillative Trennung von n-Paraffinen

Die n-Paraffine bilden eine homologe Reihe, deren Dämpfe mit sehr großer Näherung idealen Gasen entsprechen, da in die Moleküle keine polaren Gruppen eingebaut sind. Für die Berechnung der Trennung durch Rektifikation ist es notwendig, die Dampfdruckkurven genau zu kennen. Die in der Literatur angegebenen Werte weichen oft voneinander ab. In den Dampfdrucktabellen von D. R. STULL¹¹⁾ sind auch eine Reihe bekannter Werte für n-Paraffine gesammelt. Diese wurden von uns durch graphische Interpolation korrigiert. Die Trennfaktoren für die einzelnen benachbarten Gemische wurden für die höheren Paraffine aus den Dampfdruckkurven bestimmt. Sie lagen im Bereich von 1—40 Torr am günstigsten bei 3 Torr. Der Trennfaktor α liegt für die Paraffine C_{20} bis C_{30} zwischen 1,64 und 1,60. Bei unseren Berechnungen verwendeten wir den Wert von 1,60, denn damit ist die Gewähr gegeben, daß eine für diesen α -Wert berechnete Kolonne für alle übrigen Gemische ausreichend ist. Man spricht hier auch vom bestimmenden Paar.

¹¹⁾ D. R. STULL, Ind. Engng. Chem. **39**, 518 (1947).

3.1. Methoden der Destillation

Eine völlige Auftrennung der n-Anteile eines technischen Paraffins, das im allgemeinen ein Vielstoffgemisch von ungefähr 10 Komponenten darstellt, würde eine relativ lange Zeit erfordern, die bei der Betriebskontrolle in den seltensten Fällen zur Verfügung stehen dürfte. Es müßte nämlich zuerst eine größere Menge in enge Schnitte vorgetrennt werden, die in der Hauptmenge je eine Komponente enthalten. Diese müßten dann einzeln in einer Kolonne mit einer Trennstufenzahl von ungefähr 14 theoretischen Böden bei einem Rücklauf von 1:10 feindestilliert werden. Diese umfangreichen Arbeiten sind zu zeitraubend.

Im Produktionsbetrieb ist aber wichtig zu wissen, wie das ungefähre Gesamtkettenlängendiagramm und seine Maxima liegen. Eine hohe Genauigkeit ist weniger interessant.

3.2. Entwicklung einer geeigneten Destillationsapparatur

3.2.1. Die einfache Kolbendestillation

Zur Bestimmung des Siedebereichs benutzt man in der Mineralölindustrie das ENGLER-Destilliergerät. Hier kann von einer Trennung praktisch nicht gesprochen werden, denn dieses hat nur einen theoretischen Boden. Es wird mit einer bestimmten Geschwindigkeit destilliert, wobei Abnahmetemperatur und Menge des Destillats bestimmt werden. Die Temperatur, bei der der erste Tropfen in das Sammelgefäß fällt, wird mit Siedebeginn und die höchste erreichte Temperatur am Ende der Destillation mit Siedeende bezeichnet. Während man das ENGLER-Gerät nur bei Normaldruck verwenden kann, arbeitet man bei hochsiedenden, sich bei Siedetemperatur unter Atmosphärendruck zersetzenden Substanzen unter Vakuum mit dem CLAISENKOLBEN-Destilliergerät.

Beide Geräte haben den Nachteil, daß man mit ihnen nicht die wahren Siedekurven bestimmen kann. Bei der ENGLER-Destillation beginnt man z. B. erst mit der Temperaturablesung, wenn der erste Tropfen Destillat in die Vorlage fällt. Da außerdem noch höhersiedende Anteile mitgerissen werden können, erscheint der Siedebeginn höher als er wirklich liegt. Entsprechend erhält man ein Siedeende unterhalb des wahren. Da bei diesen Methoden nur 100 g eingesetzt werden, wirken sich die Fehler auf die Siedekurve stark aus.

3.2.2. Destillationsapparatur zur Bestimmung des Kettenlängendiagramms von n-Paraffinen (Zeichnung 1)

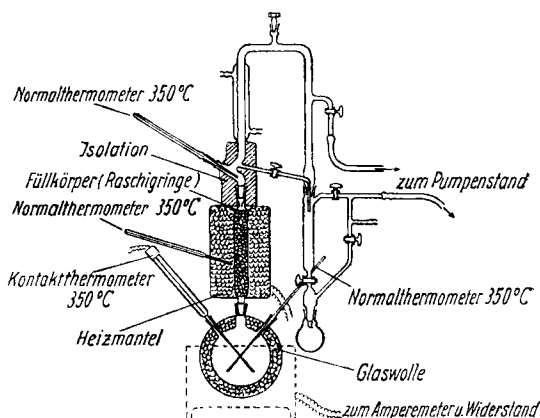
Eine Apparatur, die die Nachteile der obigen vermeiden soll, muß für Vakuum geeignet sein, da Paraffine bis ungefähr 300° beständig sind,

Hartparaffine unter Atmosphärendruck aber einen Siedepunkt von über 400° aufweisen. Wie oben gezeigt wurde, liegen die Destillationsdrücke bei bzw. unter 3 Torr am günstigsten, da bei diesem Druck die relative Flüchtigkeit für die Destillation am günstigsten ist. α beträgt hier für das ungünstigste Paar 1,60.

Da die Destillation für betriebliche Prüfungen möglichst nur einige Stunden dauern soll, muß die Einsatzmenge klein sein. Dies setzt aber dem Betriebsinhalt und damit der Größe der Kolonne bestimmte Grenzen, wenn man praktisch über 95% Destillat erhalten will. Die Apparatur soll möglichst leicht zu steuern und leicht zu reinigen sein. Deshalb wurde folgender Aufbau gewählt:

Als Destillationskolben wird ein 500-cm^3 -2-Halsrundkolben verwendet. Dieser wird durch einen Rundkolben-erhitzer beheizt, der oben mit einer Blechhaube, gefüttert mit Glaswolle, wärmeisoliert ist. Die Heizung wird über einen Widerstand reguliert.

Die Temperatur im Kolben kann man mittels Kontaktthermometer einstellen. Es ist zweckmäßig, die Heizung zu unterteilen, so daß nur ein Teil über Kontakt gesteuert wird. Dadurch wird ein zu starkes Absinken der Temperatur im Kolbeninnern und eine damit verbundene Unterbrechung der Destillation verhindert. Die Kolonne hat eine Länge von 30 cm und einen inneren Durchmesser von 3,0 cm, und ist mit 4 mm RASCHIGRingen gefüllt, ebenfalls geeignet sind 4 mm Sattelfüllkörper. Infolge dieser an sich geringen Kolonnenhöhe liegt der Druckabfall bei ~ 3 mm, so daß Paraffine bis zu einer Kettenlänge von C_{30} noch destilliert werden können. Um einen zu großen Wärmeaustausch mit der Umgebung zu verhindern, wird die Kolonne mit einem 85-Watt-Heizmantel geheizt. Die Heizung über ein Kontaktthermometer zu steuern ist ungünstig, da dabei eine Störung des Gleichgewichts hervorgerufen würde. Deshalb wurde der Heizmantel getestet und die Temperatur mittels Schiebewiderstand nach der Stromstärke eingestellt. Als Kolonnenkopf dient ein Aufsatz



Destillationsapparatur

Abb. 1

nach Dr. JUNGE. Er hat den Vorteil, daß er sehr stabil ist und das Destillat nur einen kurzen Weg zurückzulegen hat, was bei den hochsiedenden Paraffinen besonders wichtig ist. Außerdem enthält er nur wenig Hähne und Schiffe, die leicht eine Verschlechterung des Vakuums zur Folge haben können. Eine genaue Rücklaufmessung ist nicht möglich. Jedoch hat bei einer Kolonne mit einer relativ geringen Trennwirkung eine Änderung des Rücklaufverhältnisses keine große Bedeutung, wenn es nur nicht unter einen Minimalwert absinkt. Der Teil des Aufsatzes, durch den der Dampf strömt, wurde mit Glasfaserband gegen Wärmeabstrahlung gut isoliert. Zur Abnahme der Fraktionen dient ein ANSCHÜTZ-TIELE-Vorstoß. Die Apparatur wurde über eine Vorlage direkt an eine Vakuumpumpe angeschlossen. Das bedeutet, daß die Destillationen beim Endvakuum der Pumpe, das zwischen 1 und 4 Torr liegt, durchgeführt werden mußten. In alle zu regelnden Stromkreise sind Amperemeter eingebaut, um immer unter gleichen Bedingungen zu arbeiten. Alle nichtummantelten Teile wurden mittels Strahlern auf einer bestimmten Temperatur gehalten, um ein Erstarren des Paraffins zu verhindern. Die Kolonne wurde mit einem Gemisch von 1 Mol Benzol und 1 Mol n-Heptan bei unendlichem Rücklauf getestet. Es ließ sich aus den Werten der Refraktion eine theoretische Bodenzahl von 4,2 errechnen bei einer Belastung von 1000 cm^3 .

3.3. Beschreibung einer Destillation

Nachdem das entsprechende Vakuum erreicht ist, werden Kolben und Heizmantel hochgeheizt. Die Temperatur des Heizmantels soll möglichst 5° unter der der Kolonne liegen. Um die Belastungsgrenze zu ermitteln, läßt man die Kolonne stauen. Vor dem Staupunkt liegt die günstigste Belastung der Kolonne für die praktische Destillation. Wenn sich das Gleichgewicht eingestellt hat, was nach ungefähr einer halben Stunde der Fall ist, wird mit der Destillatabnahme begonnen. Sie beträgt $50 \text{ cm}^3/\text{h}$ und wird in 5-g-Fractionen durchgeführt, so daß man bei einer Destillation 29 bzw. 30 Fraktionen und etwas Rückstand erhält. Das Rücklaufverhältnis liegt zwischen 5 und 10. Es läßt sich in diesen Grenzen durch das Konstanthalten der Temperaturdifferenz zwischen Kolben und Kopf regeln. Gegen Ende der Destillation werden sowohl Kolben als auch Kolonne stärker geheizt, um möglichst 100% Destillat zu erhalten. Praktisch liegen die Werte bei 97% im Durchschnitt.

Die Belastung beträgt im Mittel $57 \text{ cm}^3/\text{cm}^2 \cdot \text{h}$. Das entspricht einer Dampfgeschwindigkeit von $3,0 \text{ m/s}$ ($R = 7$, $\bar{M} = 250$). Sie liegt also noch etwas unter der maximal möglichen von $3,5 \text{ m/s}$.

3.4. Auswertung der Destillationsergebnisse

Es wurden mit der beschriebenen Destillationsanlage n-Paraffine unserer Modellsubstanz in Parallelversuchen destilliert. Die Übereinstimmung des n_D^{70} und $E_{p_{rot}}$ ist gut und für den gewünschten Zweck völlig ausreichend. Fast alle Differenzen der Werte liegen innerhalb der Fehlergrenzen der Bestimmungsmethoden. Nur die Temperaturkurven lassen sich nicht miteinander vergleichen, da das Vakuum immer etwas verschieden ist. Die Refraktionen weisen etwas höhere C-Zahlen aus, als sich aus den Erstarrungspunkten errechnen. Wie von anderer Seite gefunden wurde (SCHLIEF, Diss. 1955), liegt das daran, daß durch einen unter 5% liegenden ungesättigten Anteil die Refraktion erhöht wird. Nach der Hydrierung lassen sich aus den verschiedenen Kennzahlen gleicher Fraktionen die gleichen C-Zahlen errechnen.

Der Trennfaktor α steigt bei einer Differenz von 2 C auf 2,61 und bei 3 C auf 3,60 an. Eine Destillation von 150 g Paraffin gleicher Fraktionen von Parallelversuchen, von denen das mittlere Molekulargewicht zu $C_{25}H_{52}$ bestimmt worden war, ergab unter 10% $C_{24}H_{50}$ und $C_{26}H_{54}$.

Zur Auswertung wird nun die Schmelzpunktkurve verwendet. Wenn man nur die Prozente für bestimmte n-Paraffine angeben würde, so müßte man die Differenzen zwischen je zwei Paraffinen, die sich um ein C-Atom unterscheiden, teilen. Das ist ungünstig, da die Differenzen alternieren. Deshalb werden zweckmäßig die Fraktionen, deren Schmelzpunkte zwischen denen für zwei benachbarte Paraffine lagen, zu einer Fraktion C_n bis C_{n+1} zusammenzufassen.

4. Möglichkeiten zur Bestimmung eines Kettenlängendiagramms

4.1. Molekulargewichtsbestimmung nach der kryoskopischen Methode

Nach dem RAOULTSchen Gesetz ist die Erniedrigung des Gefrierpunktes bzw. die Erhöhung des Siedepunktes verdünnter Lösungen gegenüber dem des reinen Lösungsmittels

$$t = \frac{K \cdot G}{L \cdot M}$$

Dabei bedeuten

- t = Gefrierpunktserniedrigung bzw. Siedepunktserhöhung
- K = molare Depressionskonstante des Lösungsmittels
- G = Gewicht des Gelösten in g
- L = Gewicht des Lösungsmittels in g
- M = Molekulargewicht der Substanz.

Hieraus berechnet sich $M = \frac{K \cdot G}{L \cdot t}$.

Versuchsbeschreibung siehe ZERBE¹²⁾.

¹²⁾ C. ZERBE, Mineralöle u. verw. Produkte, S. 100 (1952).

4.2. Molekulargewichtsbestimmung nach der Lösungsviskosität

Zwischen den spezifischen Viskositäten verschiedener Stoffe in Lösung bestehen einfache Beziehungen. Die spezifischen Viskositäten gleichkonzentrierter Lösungen polymerhomologer Stoffe sind vom Molekulargewicht abhängig. Dies gilt sowohl für Hochmolekulare als auch für n-Paraffine von höherem Molekulargewicht. STAUDINGER¹³⁾ gab dieser Beziehung in folgender Formel Ausdruck:

$$\frac{\eta_{\text{spez.}}}{c} = K_m \cdot M.$$

Dabei ist

- c = Konzentration in Grundmolen/l
 $\eta_{\text{spez.}}$ = spezifische Viskosität
 K_m = Stoffkonstante
 M = Molekulargewicht des gelösten Stoffes.

Die normalen Paraffine werden dabei als Polymere des Methylens aufgefaßt. Eine grundmolare Lösung enthält also 14 g Paraffin im Liter.

Voraussetzung für die Viskositätsmessungen ist, daß die absolute Viskosität der Lösung im Vergleich zum Lösungsmittel sehr groß ist. Das ist bei einer Lösung von Paraffin über C_{18} in Tetrachlorkohlenstoff der Fall. Die iso-Paraffine müssen vor derartigen Viskositätsmessungen entfernt werden, da für sie ein anderer K_m -Wert gilt. Nach STAUDINGER¹⁴⁾ sollte sich K_m innerhalb einer polymerhomologen Reihe nicht ändern. Nach den Präzisionsmessungen von H. MEYER und A. VAN DER WYK¹⁵⁾ verändert sich aber K_m in dem von ihnen untersuchten Bereich der Paraffine von $C_{18}H_{38}$ bis $C_{30}H_{62}$ von 0,088 bis $0,105 \cdot 10^{-3}$, während STAUDINGER $0,114 \cdot 10^{-3}$ für n-Paraffine angibt.

Versuchsbeschreibung

Als Lösungsmittel wird Tetrachlorkohlenstoff p. a., der getrocknet und unter Feuchtigkeitsausschluß nochmals destilliert wurde, verwendet. Als Viskosimeter eignete sich am besten ein UBBELOHDE-Viskosimeter mit hängendem Niveau von der Firma Schott mit der engsten Kapillare Nr. 0, wobei die Durchlaufzeiten über 120 Sekunden betragen. Das Viskosimeter hängt in einem Glaszylinder, der mit einem HÖPLER-Thermostaten verbunden ist.

Die Temperatur ist bei allen Messungen $20,000^\circ$ bei einem mittleren Fehler von $\pm 0,016^\circ$. Die größte Abweichung betrug $0,008^\circ$. Die Durchlaufzeit wird mit einer auf $1/100$ sec ablesbaren Stoppuhr gemessen.

¹³⁾ H. STAUDINGER u. W. HEUER, Ber. dtsch. chem. Ges. **63**, 222 (1930).

¹⁴⁾ H. STAUDINGER u. W. NODZU, Ber. dtsch. chem. Ges. **63**, 721 (1930).

¹⁵⁾ H. MEYER u. A. VAN DER WYK, Z. Elektrochem. **40**, 446 (1934).

Für die Berechnung der spezifischen Viskositäten wurde der Mittelwert der Dichten der Lösungen verwendet ($d^{20} = 1,5807$), da die Unterschiede der Werte zwischen den einzelnen Fraktionen innerhalb der Meßfehler liegen. Als Km-Werte wurden die von K. H. MEYER und A. VAN DER WYK bestimmten verwendet. Die fehlenden Werte wurden interpoliert.

4.3. Molekulargewichtsbestimmungen nach den physikalischen Daten

Über die Gesetzmäßigkeiten der physikalischen Eigenschaften der homologen Reihe der n-Paraffine, vor allem bis C_{20} , ist in den letzten Jahrzehnten viel bekannt geworden. Auch auf dem Gebiet der Bestimmung technischer Paraffine mit vorwiegend geradkettigen Paraffinen von C_{20} bis C_{30} ist besonders von GROSS und GRODDE⁶⁾ gearbeitet worden. Diese stellten eine Reihe von Formeln auf, die es gestatten, fast alle physikalischen Daten aus der Angabe einer von der Molekülgröße abhängigen Eigenschaft zu berechnen. Diese Formeln gelten für alle über Zimmertemperatur erstarrenden n-Paraffine. Da Molekülverzweigungen eine starke Erniedrigung des Erstarrungspunktes und Ringparaffine zusätzlich eine Erhöhung der Refraktion hervorrufen, läßt sich an Hand einiger physikalischer Daten sagen, ob es sich um reine n-Paraffine handelt oder nicht. Die 1950 durchgeführten Versuche von GRODDE¹⁶⁾ zur Trennung von Festparaffinen in möglichst definierte molekulareinheitliche Fraktionen konnten wie bei TERRES und Mitarbeiter⁴⁾ keine befriedigenden Ergebnisse bringen, obwohl Destillation und mehrmalige Kristallisation zur Trennung angewandt wurden, da beiden die Harnstoffextraktion noch nicht bekannt war, die z. Z. die einzige geeignete Methode zur Trennung der n-Paraffine von cyclischen und iso-Paraffinen darstellt.

4.31. Berechnung des Molekulargewichts nach dem Erstarrungspunkt

Der Erstarrungspunkt ist sowohl bei reinen als auch bei Gemischen von n-Paraffinen die wichtigste Kennzahl. Die Additivität ist begrenzt. Bei binären Gemischen ist sie nicht mehr mit Sicherheit vorhanden, wenn sich die Erstarrungspunkte der Komponenten mehr als 15° unterscheiden. Haben in einem binären Gemisch die beiden n-Paraffine in der Molekülgröße einen Unterschied von 10 C-Atomen, so treten eutektische Gemische auf. Wenn bei Vielstoffgemischen die Erstarrungs-

¹⁶⁾ K. H. GRODDE, Erdöl und Kohle **3**, 61 (1950).

punkte einen Bereich von nicht mehr als 30° überdecken, gilt noch die Additivität.

In den Fraktionen unserer Destillate sind nur wenige Komponenten enthalten, davon eine im allgemeinen in großem Überschuß, so daß hinreichende Additivität unterstellt werden kann. Es gibt nun zwei Möglichkeiten, um die Molekulargewichte der Paraffine aus dem Erstarrungspunkt zu berechnen (über dessen Bestimmung siehe 5.1), die beide auf obiger Annahme beruhen.

Wenn man die Erstarrungspunkte der Fraktionen bestimmt hat, so kann man diesen beim Vergleich mit den Literaturwerten bestimmte C-Bereiche zuordnen. Hat z. B. eine Fraktion den Ep $48,0^\circ$, so hat sie eine Kettenlänge von C_{23} bis C_{24} und ein Molekulargewicht zwischen 224,6 und 238,6. Diese Bestimmung dürfte im allgemeinen bereits genügen, da die Fraktionen keine reinen Kohlenwasserstoffe darstellen.

Für den Erstarrungspunkt Ep in $^\circ\text{C}$ besteht für n-Paraffine von C_{18} an aufwärts nach ETTESSAM und SAWYER¹⁷⁾ die Gleichung

$$E_p = 415 \cdot \frac{M}{M + 95} - 273.$$

Durch Umformen dieser Gleichung erhält man

$$M = 95 \cdot \frac{E_p + 273}{142 - E_p}.$$

Bei Kenntnis des Erstarrungspunktes läßt sich hier durch eine einfache Rechnung das Molekulargewicht genau bestimmen.

Ähnliche Zusammenhänge bestehen zwischen den meisten physikalischen Größen⁶⁾.

Bei Gegenüberstellung der Werte für die Molekulargewichte, die nach verschiedenen Methoden berechnet wurden, ist zu ersehen, daß die Werte aller Methoden innerhalb der Fehlergrenzen übereinstimmen. Für die Charakterisierung von Fraktionen technischen Paraffins reicht die Angabe des Molekulargewichts nach dem Erstarrungspunkt aus. Die Werte für die Molekulargewichte der untersuchten Paraffine sind danach berechnet.

5. Bestimmung der physikalischen und chemischen Kennzahlen

An den zu untersuchenden Paraffinen wurden einige wichtige Kennzahlen bestimmt, deren Ausführung im folgenden beschrieben ist.

¹⁷⁾ A. H. ETTESSAM u. M. F. SAWYER, J. Instnt. Petrol. Technologists **25**, 253 (1939).

5.1. Erstarrungspunkt am rotierenden Thermometer

Es gibt mehrere Methoden zur Bestimmung des Erstarrungspunktes. GRAFE¹⁸⁾ verglich die Werte nach den Methoden von SHUKOFF, in der Kapillare nach der HALLESchen Methode und am rotierenden Thermometer (sog. galizische Methode)¹⁹⁾. Außer den Werten nach der HALLESchen Methode, die als sehr ungenau abzulehnen ist, stimmen die übrigen Methoden gut überein.

Da die Bestimmung des Erstarrungspunktes am rotierenden Thermometer sehr gut reproduzierbare Werte liefert und schnell und einfach auszuführen ist, wurde sie von uns bei allen Untersuchungen angewendet. Der Arbeitsgang ist folgender:

Man taucht das Quecksilbergefäß eines in $\frac{1}{10}$ Grade geteilten Thermometers in das geschmolzene Paraffin, so daß ein Tropfen hängenbleibt. In einem schräggestellten ERLÉNMEYER-Kolben, gegen Luftzug geschützt, läßt man das Thermometer unter dauerndem Drehen abkühlen. Die Temperatur, bei der der Tropfen fest wird und sich mitzudrehen beginnt, ist die Erstarrungstemperatur.

Der $E_{p_{rot}}$ wurde so auf $\pm 0,2^\circ$ genau ausgeführt. Bei verschiedenen Beobachtern bestehen ebenfalls keine größeren Differenzen als $\pm 0,2^\circ$.

Anschließend wurden die $E_{p_{rot}}$ mit den Schmelzpunkten, auf dem Mikroheiztisch nach BOETIUS ermittelt, verglichen. Die Abweichungen betragen im Mittel $0,2^\circ$ bei einer größten Abweichung von $0,6^\circ$.

5.2. Refraktion

Die Brechungsindices werden mit einem ABBE-Refraktometer mit einer Genauigkeit von $\pm 0,0001$ bei 70° bzw. 90° bestimmt. Sie steigen mit zunehmender Kettenlänge sowohl der n- als auch der iso-Paraffine. Die Bestimmungen lassen sich gut durchführen bis auf den Rückstand, der dunkel gefärbt ist und deshalb keine genauen Werte ergibt. Die Brechungsexponenten der Fraktionen liegen im allgemeinen etwas höher als nach den anderen physikalischen Kennzahlen zu erwarten ist. Die Erhöhung wird durch einen Anteil an ungesättigten Paraffinen hervorgerufen, der an der Jodzahl erkenntlich ist.

5.3. Dichte

Die Dichte der n-Paraffine steigt mit der Kettenlänge an. Sie wurde in flüssigem Zustand bei 70° im 5-cm³-Pyknometer bestimmt, da die

¹⁸⁾ C. ZERBE, Mineralöle u. verw. Produkte, S. 384 (1952).

¹⁹⁾ C. ZERBE, Mineralöle u. verw. Produkte, S. 383 (1952).

Werte im festen Zustand im allgemeinen wegen Lufteinschlüssen zu tief liegen.

Die Säure-, Verseifungs- und Jodzahl wurden nach APJ bestimmt, da diese Methoden bei Paraffinen angewandt werden konnten, im Gegensatz zu den leichtveränderlichen Paraffin-Oxydaten, für deren Bestimmung neue Methoden entwickelt werden mußten. An der Jodzahl der einzelnen Fraktionen der Destillate der Paraffine ist ersichtlich, daß die ungesättigten Verbindungen in jeder Fraktion fast gleichmäßig enthalten sind.

Überblick über die Zusammensetzung technischer Paraffine

	Hartparaff. a. d. Braunkohlen- teer-Destillat.	TTH-Paraff.	Erdölparaffin (Balkan)	Weichparaff. a. d. Braunkohlen- teer-Destillat.	Erdölgatsch (Asien)	Fischer-Gatsch
SZ	0,1	0,1	0,2	0,0	0,0	0,1
VZ	0,3	0,5	1,2	2,0	0,8	0,4
JZ	4,2	5,4	6,4	9,2	9,9	5,8
ρ^{20}	0,7782	0,7897	0,7784	0,7792	0,7785	0,7765
n_D^{20}	1,4234	1,4258	1,4248	1,4217	1,4195	1,4197
E_{Prot}	52,8	54,4	51,4	44,5	34,7	34,4
% n-Paraffine . . .	96,1	95,5	94,9	96,3	90,8	70,8
% iso-Paraffine . .	3,8	3,7	2,6	3,3	8,7	27,7
Farbe d. Ausgangsp.	weiß	gelbl.	weiß	weiß	bräunl.	gelbl.
Farbe d. n-Anteile .	weiß	weiß	weiß	weiß	gelbl.	gelbl.
Farbe d. iso-Anteile .	gelb	dunkel	bräunl.	gelbl.	bräunl.	bräunl.
% bis C_{17}	—	—	—	—	—	6,8
% $C_{17}-C_{18}$	—	—	—	—	13,2	10,2
% $C_{18}-C_{19}$	—	—	—	3,4	9,9	10,2
% $C_{19}-C_{20}$	—	—	3,4	3,4	16,5	10,2
% $C_{20}-C_{21}$	3,3	3,3	3,4	13,6	23,1	13,6
% $C_{21}-C_{22}$	3,3	3,3	13,6	17,0	16,5	13,6
% $C_{22}-C_{23}$	9,9	6,6	10,2	13,6	6,6	13,6
% $C_{23}-C_{24}$	13,2	9,9	13,6	17,0	9,9	6,8
% $C_{24}-C_{25}$	13,2	9,9	10,2	10,2	1,0	6,8
% $C_{25}-C_{26}$	16,5	16,5	13,6	10,2	—	8,2
% $C_{26}-C_{27}$	16,5	13,2	13,6	10,2	—	—
% $C_{27}-C_{28}$	6,6	6,6	6,8	—	—	—
% $C_{28}-C_{29}$	9,9	16,5	6,8	—	—	—
% $C_{29}-C_{30}$	3,3	9,9	1,5	—	—	—
% über C_{30}	—	2,0	—	—	—	—

6. Zusammensetzung einer Anzahl technischer Paraffine

Nachdem die Methoden zur Kennzeichnung von Paraffinen erarbeitet worden waren, wurde ein Anzahl technischer Paraffine untersucht. Diese Untersuchungen hatten gleichzeitig den Zweck, Kenntnis über den Einfluß der verschiedenen Arbeitsgänge bei der Reinigung von Paraffinen besonders hinsichtlich des Gehaltes an n- und iso-Anteilen und des Kettenlängendiagramms zu erhalten.

Der Gang der Arbeiten ist folgender:

Im Ausgangsparaffin werden die chemischen und physikalischen Kennzahlen wie SZ, VZ, JZ, ρ^{70} , n_D^{70} und $E_{p_{rot}}$ nach den unter 5.1 bis 5.3 beschriebenen Methoden bestimmt. Daneben wird die Trennung in n- und iso-Anteile für die Destillation durchgeführt. In den Fraktionen der Destillation werden die Kennzahlen n_D^{70} und $E_{p_{rot}}$ bestimmt, und nach dem $E_{p_{rot}}$ werden die Molakulargewichte errechnet und das Kettenlängendiagramm aufgestellt.

Leipzig, Institut für organisch-chemische Industrie.

Bei der Redaktion eingegangen am 19. Juli 1955.