

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

Zur Messung der Reaktionsenthalpie bei der Paraffinoxydation¹⁾

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

Mit 9 Abbildungen

Inhaltsübersicht

Nachfolgend wird die Notwendigkeit einer exakten Kontrolle des Reaktionsablaufs bei der Paraffinoxydation begründet und der Aufbau einer Apparatur zur Messung der bei der Oxydation auftretenden Reaktionsenthalpie beschrieben. Nach Erläuterung der Auswertung und Diskussion der erreichbaren Genauigkeit der Messungen wird gezeigt, wie man an Hand der erhaltenen Energieaufnahmekurven in Verbindung mit den analytischen Daten am Endprodukt zu Aussagen über das Reaktionsgeschehen bei der Paraffinoxydation gelangt.

1. Die Forderung zur Erarbeitung einer verbesserten Oxydationsmethode

Für unsere Arbeiten über die PO war es notwendig, eine Methode zur Kontrolle des Reaktionsablaufes zu schaffen und damit Kenngrößen für den gleichförmigen Ablauf mehrerer Oxydationen bei gleichen Ausgangsbedingungen festzulegen, da die meisten bisherigen Autoren keine ausreichenden Beweise für die eindeutige Reproduzierbarkeit des Ablaufs ihrer Oxydationen erbringen. In fast allen Arbeiten fehlen ausreichende Angaben über die Konstanz der Versuchsbedingungen. Ohne diese wichtige Voraussetzung können aber verschiedene Oxydationen nicht miteinander verglichen werden.

So wurden z. B. verschiedene Gesichtspunkte, die bei der Verwendung von Katalysatoren zu beachten sind, mitunter übersehen bzw. nicht genau angeführt. In der Arbeit von PARDUN und KUCHINKA²⁾ bezieht sich z. B. die Prozent-Angabe der Katalysatorkonzentration auf das gesamte fettsaure Salz; es ist nichts gesagt über den tatsäch-

¹⁾ Dem Inhalt der vorliegenden Veröffentlichung liegt die Inauguraldissertation von G. HEINZE, Leipzig 1955, zugrunde.

²⁾ PARDUN u. KUCHINKA, Erdöl u. Kohle **3**, 109 (1950).

lichen Metallgehalt des Katalysators. Bei der Verwendung von Katalysatoren mit unterschiedlichem Metallgehalt gelangen so wechselnde Mengen des wirksamen Kations bei gleicher Gesamtkatalysatorkonzentration in das Einsatzmaterial.

Wenig Angaben findet man auch über den Reinheitsgrad der Ausgangsprodukte. Nach WHIBAUT und STRANG³⁾ oxydieren, wie wir bestätigen können, ultrareine Alkane überhaupt nicht bzw. erst nach sehr langen Inkubationsperioden. Es ist sicher, daß unterschiedliche Beobachtungen in der Dauer der Inkubationsperiode teilweise auf unterschiedlichen Reinheitsgrad zurückzuführen sind. Aus diesem Grunde wurde von uns eine ausreichende Menge des Ausgangsproduktes im Großansatz gereinigt und homogenisiert. Unsere gesamten Untersuchungen konnten so an ein- und demselben, völlig gleichem Ausgangsprodukt durchgeführt werden.

Wie die Arbeiten von ZERNER⁴⁾ und anderen zeigten, ist die Oxydationsgeschwindigkeit vom Feuchtigkeitsgehalt des Oxydates abhängig. Auch hierüber findet man sonst selten Angaben. Es ist teilweise nicht einmal gesagt, ob die Oxydationen mit gewöhnlicher Zimmerluft oder mit Preßluft durchgeführt wurden. Unsere Untersuchungen zeigten, daß die Dauer der Inkubationsperiode vom Feuchtigkeitsgehalt der Oxydationsluft sehr stark abhängig ist. Wasserzusatz zum Oxydat stoppt anscheinend die Alkanoxydation bei fortlaufender Fettsäureoxydation.

Entscheidend ist die Konstanz der Oxydationstemperatur. Bei fast allen Oxydationsapparaturen, die, soweit beschrieben, meist freistehend ohne thermischen Schutz den Umweltbedingungen (z. B. Zugwirkung der Zimmerluft usw.) unterworfen waren, scheint aber diese Konstanz zu wenig gewährleistet. So beschreibt z. B. ZERNER seine Apparatur lediglich als „schmales, hohes, unten geschlossenes Rohr, in welches ein bis zum Boden geführtes Gaseinleitungsrohr, ein Gasableitungsrohr und ein Thermometer eingesetzt waren“. Über die Art der Beheizung und die Temperaturregelung findet man keine Angaben.

Es scheint gewagt, bei derartigen Angaben einen exakten Vergleich zwischen mehreren Oxydationen vorzunehmen. Wir stellten fest, daß die Oxydationsgeschwindigkeit bei den Temperaturen 100°, 115° und 130° C im Verhältnis 1:3:5 zunimmt. Man erkennt, daß bereits geringe Temperaturschwankungen von Einfluß auf die Oxydationsgeschwindigkeit

³⁾ WHIBAUT u. STRANG, *Proceedings* **55**, 207 (1952).

⁴⁾ ZERNER, *Chem.-Ztg.* **54**, 257, 279 (1930); *Österr. Seifen-Fachblatt* **2**, 141. 156 (1930).

keit sind und die Apparaturen deshalb eine hohe Temperaturkonstanz gewährleisten müssen.

In allen bisherigen Arbeiten wird als Maßzahl für den Oxydationsgrad (Zustand des Oxydats), neben der sicher verschiedenen, mehr oder weniger quantitativen Erfassung der verseifbaren und unverseifbaren Produkte die Säurezahl (SZ) benutzt. Ganz abgesehen von den Ausagemöglichkeiten mit Hilfe von Kennzahlen⁵⁾ ist es unmöglich, unter verschiedenen Versuchsbedingungen aus dem Erreichen gleicher SZ auf das Entstehen von Oxydaten gleichen Charakters zu schließen, d. h. die SZ als Maß für die Reproduzierbarkeit verschiedener Versuche einzusetzen. Alle in der Literatur beschriebenen Apparaturen besitzen zwischen der Oxydatoberfläche und der Kondensatabnahmestelle einen mehr oder weniger großen toten Raum, in dem sich leichtflüchtige Oxydationsprodukte bereits niederschlagen und in das Oxydat zurücklaufen können, während andere mit dem Abgas abgetrieben werden. So besitzt z. B. die von PARDUN und KUCHINKA⁶⁾ beschriebene Apparatur kurz über der Oberfläche des Oxydats eine kugelförmige Erweiterung zur Vermeidung von Verstopfungen im Abgasweg bei eventueller Schaumbildung. Das bei verschiedenen Arbeitstemperaturen in verschieden starkem Maße zurücklaufende Kondensat beeinflusst die Messung der SZ natürlich ganz besonders, da es sich hierbei vorwiegend um Ameisen- und Essigsäure mit entsprechend hoher SZ handelt. Es wird so durch das unkontrollierbare Verhältnis zwischen zurückgeflossener und abgetriebener niederer Fettsäure ein Oxydationszustand vorgetäuscht, der in Wirklichkeit gar nicht vorhanden ist.

Wir sind der Auffassung, daß nur Angaben der SZ in Verbindung mit den Mengen an aboxydiertem Alkan, den überoxydierten Produkten und der restlosen Erfassung von Abgas und Kondensat neben einer einwandfreien Kontrolle des allgemeinen Reaktionsablaufs mit Hilfe exakter phys.-chem. Methoden als Maß für den Reaktionsablauf und die Gleichwertigkeit mehrerer Oxydationen untereinander angesehen werden können. Eine rein chemische Methode zur Kontrolle des Reaktionsablaufs war schon deshalb nicht erstrebenswert, weil sie mehr oder weniger starker Eingriffe in das Reaktionsgeschehen (Probeentnahme usw.) bedurft hätte. Diese Eingriffe können aber gerade die von uns verlangte Reproduzierbarkeit der Versuche in Frage stellen.

Bedenkt man, daß die PO eine langsame Verbrennung des Paraffins darstellt und während der Oxydation eine deutliche exotherme Wärme-

⁵⁾ E. LEIBNITZ u. Mitarb., J. prakt. Chem., Die techn. PO im Spiegel der Kennzahlen (z. Z. im Druck).

⁶⁾ PARDUN u. KUCHINKA, Fette u. Seifen **49**, 442 (1942).

tönung auftritt, so muß es möglich sein, durch laufende Messung der Reaktionsenthalpie zu eindeutigen Aussagen über die Identität verschiedener Reaktionsabläufe zu kommen. Die Energieänderung des Systems stellt in diesem Falle ein Maß für die im System erfolgten Veränderungen dar. Hierbei ist es nach dem HESSschen Satze nicht maßgebend, daß die gemessene Wärmetönung die Summe einer ganzen Anzahl von Zwischenreaktionen darstellt. Bei genauer Kenntnis der bei der PO auftretenden Reaktionsenthalpie und der Zusammensetzung des Ausgangs- und Endproduktes erscheint es sogar aussichtsreich, zu Aussagen über den wahrscheinlichsten Reaktionsablauf zu gelangen.

Man kann die Wärmetönung bestimmen:

a) durch Verbrennung von Anfangs- und Endprodukt in der BERTHELOTESchen Bombe neben zwischenzeitlichen Verbrennungen zur Kontrolle des Reaktionsablaufes oder

b) durch direkte Messung während der Oxydation in einer geeigneten, den besonderen Bedingungen angepaßten Kalorimeteranordnung.

Auf den ersten Blick erscheint die unter a) genannte Methode am einfachsten, zumal die Methode b) nicht ohne komplizierte Meßanordnung zu bewältigen ist. Bei näherer Prüfung erweist sich aber die Methode a) als ungeeignet. Selbst bei noch so raschem Arbeiten gut angelernter Kräfte ist es unmöglich, in kurzen Abständen Kontrollverbrennungen durchzuführen, wenn man nicht mit mehreren Verbrennungsbomben gleichzeitig arbeiten will. Bei unserem Streben nach kontinuierlicher Messung der auftretenden Wärmetönung war dieses Verfahren, abgesehen vom notwendigen Mehraufwand an Arbeitskräften, jedoch unbefriedigend. Hinzu kommt, daß die Genauigkeit des Ergebnisses durch eine ganze Anzahl von Korrekturgliedern für die sich der Verbrennung entziehenden Anteile des Kondensats und des Abgases verringert werden muß.

Trotz der notwendigen komplizierten Apparatur erweist sich also die direkte kalorimetrische Messung der im Verlaufe der Reaktion auftretenden Enthalpie als die bessere Methode, zumal damit gleichzeitig die Herstellung der für unsere anderen Arbeiten sowieso notwendigen Paraffinoxydate gesichert war.

2. Die Apparatur

2.1 Allgemeine Forderungen

Die Wärmeabgabe des Oxydatoren bleibt während des Versuchsablaufes konstant, da die Arbeitstemperatur konstant gehalten wird. Die aufgebrauchte Heizleistung plus der auftretenden Wärmetönung muß gleich sein der Energiemenge, die notwendig ist, um das Oxydationsgut, trotz der Wärmeabgabe des Oxydatoren an die Umgebung, auf konstanter Arbeitstemperatur zu erhalten.

Es besteht die Forderung, daß sich die Konstanten für den Wärmeübergang, es gilt hier⁷⁾

$$Q = k \cdot F (T_1 - T_2) h$$

$$\frac{1}{K} = \frac{1}{\alpha_1} + \frac{b}{\lambda} + \frac{1}{\alpha_2}$$

und für die Wärmestrahlung, hier gilt⁷⁾

$$Q = \frac{C_s}{\frac{1}{\varepsilon_1} + \frac{1}{\varepsilon_2} - 1} \cdot \left[\left(\frac{T_1}{100} \right)^4 - \left(\frac{T_2}{100} \right)^4 \right] \cdot F \cdot h$$

nicht ändern dürfen.

Q = Wärmeverlust,

k = Wärmedurchgangszahl,

F = Fläche des Oxydators,

T₁ = Temperatur des Oxydators,

T₂ = Temperatur des umhüllenden Cu-Mantels,

α = Wärmeübergangszahl, (in unserem Falle: α₁ = α₂)

b = Durchmesser des Oxydators,

λ = Wärmeleitzahl,

ε₁ = Emissionsverhältnis (Oxydator),

ε₂ = Emissionsverhältnis (Cu-Mantel),

C_s = Strahlungszahl des schwarzen Körpers.

Der Hauptwärmeverlust unserer Apparatur entsteht durch die Wärmestrahlung, sie transportiert 75% der vom Oxydator abgegebenen Wärmemenge.

Es bestehen nun zwei Möglichkeiten der Änderung der für unsere Betrachtungen apparativen Konstanten (siehe obige Gleichungen), die es zu verhindern gilt.

a) Unterschiedliche Temperaturverteilung im Oxydator. Es würde dann die von dem Regler angezeigte Temperatur falsch sein bzw. schwanken.

b) Veränderungen der Stellung des Oxydators innerhalb der Anlage, denn die Abstrahlung ändert sich mit der räumlichen Stellung des Oxydators, wobei noch Rückstrahleffekte eine Rolle spielen.

Durch geeignete experimentelle Maßnahmen konnten diese Fehlerquellen vermieden werden.

Rechnungen ergaben, daß für den Fall der Paraffinoxydation die Fehler des Meßresultats durch Änderung der Wärmekapazität des Oxydationsgutes nicht ins Gewicht fallen. Der durch den Unterschied der spezifischen Wärmen des Ausgangsmaterials und der neu entstehenden Stoffe im Oxydat auftretende Fehler liegt innerhalb der Fehlergrenze. Außerdem werden die Oxydationen nur bis zu etwa 30proz. Umsatz des Ausgangsmaterials zu verwertbaren Fettsäuren gefahren.

Die durch die Bildung flüchtiger und gasförmiger Oxydationsprodukte entstehende Gewichtsverringerung des Einsatzmaterials kann vernachlässigt werden, da diese durch die Aufnahme von Luftsauerstoff weitgehend kompensiert wird.

Auch der Wärmeabtransport durch die mit Zimmertemperatur eingeblasene Oxydationsluft ist unerheblich, pro Stunde werden etwa 0,1% der zugeführten Wärmemenge durch die Luft abtransportiert. Die angeführten Fehlermöglichkeiten liegen mit ihrem Absolutwert innerhalb des noch zu besprechenden Gesamtfehlers der Messung.

⁷⁾ ECKERT, Einführung in den Wärme- u. Stoffaustausch, Springer-Verlag 1959, S. 7 u. 153.

2.2 Beschreibung der Apparatur

Die benutzte Apparatur wurde bereits beschrieben⁸⁾. Zur Steigerung der Meßgenauigkeit wurden noch folgende Abänderungen getroffen:

Die Abführung der Abgase erfolgt innerhalb des Oxydators durch ein Rohr, welches knapp oberhalb der zur Verteilung der Oxydationsluft dienenden Fritte aus dem Oxydator austritt und in seiner Verlängerung zum Kühler führt. Das Rohr ragt mit seiner Öffnung nur kurz über die Oberfläche des Paraffin-oxydats hinaus und ermöglicht, da es innerhalb des auf der Oxydationstemperatur befindlichen Oxydats verläuft und außerhalb des Oxydators abisoliert ist, eine Abführung der Abgase ohne jegliche Kondensation (Abb. 1).

Der Oxydator kann mittels einer einfachen Aufhängevorrichtung zur Vermeidung unterschiedlicher Wärmeabstrahlung immer an der gleichen Stelle und in genau fixierter Lage innerhalb des ihn umhüllenden Cu-Mantels befestigt werden.

Die gesamte Oxydationsanlage wurde in einem Raum mit konstanter Temperatur untergebracht. Eine über Kontaktthermometer und Relais gesteuerte elektrische Heizung ermöglichte eine Konstanz der Raumtemperatur von $\pm 0,3^\circ\text{C}$.

Die optische Abtastung der beschriebenen Elektrizitätszähler⁸⁾ geschah wie folgt: Die Zähler-scheibe wurde rechts und links ihres Mittelpunktes in gleichen Abständen durchbohrt und ausgewuchtet, unterhalb der Scheibe eine kleine Glühbirne und oberhalb eine Photozelle angebracht. Bei der Drehung der Scheibe löst der durch die Löcher fallende Lichtstrahl in der Photozelle einen Photostrom aus, der durch Verstärker verstärkt einen Gesprächszähler betreibt. Bei jeder Umdrehung der Scheibe werden so zwei Zählungen durchgeführt. Bei 48000 U/kWh werden so von dem Gesprächszähler 96000 Zählungen durchgeführt.

Mit Hilfe dieser Gesprächszähler sind noch 0,01 Wh mit Sicherheit abzulesen, während die handelsüblichen Zähler bestenfalls mit einer Genauigkeit von $\pm 2,5$ Wh ablesbar sind.

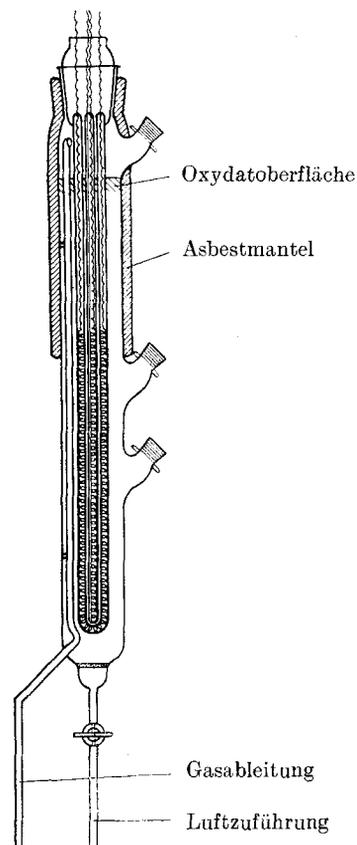


Abb. 1. Oxydator

Bei der Steuerung der Oxydationstemperatur mit Kontaktthermometern ist bei Dauerversuchen im Höchstfalle eine Konstanz von $\pm 1,0^\circ\text{C}$ zu erreichen, da an der Kontaktstelle leicht Verschmorungen eintreten. Um den Einbau von Doppelrelais zu vermeiden und die Wärmeübergangsverhältnisse von der Heizspirale zum Temperaturregler günstiger zu gestalten, wurde das Kontaktthermometer durch ein Eisen-Konstantan-Thermoelement ersetzt. Die zweite Lötstelle lag, auf $\pm 0,1^\circ\text{C}$ konstant, in einem mit Mepasin gefüllten HÖPPLER-Thermostaten.

⁸⁾ Eröffnungs- u. Vortragstagung der Chem. Ges. der DDR, Leipzig, Okt. 1953

Die im Thermoelement infolge der Temperaturschwankungen auftretenden Spannungsschwankungen werden von einem Multiflex-Galvanometer angezeigt. Bei einem Eingangswiderstand von 1300 Ohm besaß das Galvanometer pro mm Skalenteil eine Empfindlichkeit von $4 \cdot 10^{-9}$ Amp. Eine am Galvanometer angebrachte Photozelle registriert die vom Galvanometer angezeigte Temperaturschwankung. Der hierbei auftretende Photostrom wird über Verstärker und Relais zur Schaltung der variablen Heizung benutzt.

Die Regleranordnung läßt sich auf jede beliebige Temperatur einstellen und ermöglicht bei entsprechend exakter Ausführung eine Konstanz der Oxydationstemperatur von $\pm 0,1^\circ \text{C}$.

Mit Hilfe dieser Anordnung konnte auch die Zeitdauer einer Heiz- und Abkühlungsperiode wesentlich verringert werden. Es wurde so die Anzahl der Schaltstöße in der Zeiteinheit erheblich vergrößert und eine höhere Genauigkeit des Meßresultats erzielt.

Die Ablesung der Gesprächszähler für die konstante Heizung, die variable Heizung und die Anzahl der Schaltstöße erfolgte viertelstündlich durch den Beobachter zur Betriebskontrolle. Zur Vermeidung von Ablesefehlern wurde eine vollautomatische, photographische Registrieranlage erstellt. Der Auswertung der Energieaufnahmekurven liegen jeweils nur die Photowerte der Gesprächszähler zugrunde.

Die Kontrolle der Luftströmungsgeschwindigkeit erfolgte mit Rotamessern von VEB Prüfgerätewerk Medingen/Dresden. Es wurde mit einer relativen Luftfeuchtigkeit von 2% gearbeitet.

Die Abscheidung des Kühlerwassers und Kühleröls erfolgte in einem Intensivkühler. Zur vollkommenen Abscheidung befanden sich hinter dem Kühler zwei Kühlfallen auf einer Temperatur von $-50,0^\circ \text{C}$.

Die Messung des CO_2 - und CO -Gehaltes des Abgases geschah mit Ultrarotabsorptionsschreibern (Uras), welche auch die Erfassung von Konzentrationen unterhalb 1,0% mit $\pm 0,1\%$ Genauigkeit gestatten.

Zur Messung des O_2 -Gehaltes wurde ein magnetischer Sauerstoffschreiber benutzt. Die Genauigkeit dieses Gerätes war nicht so groß, wie die der Uras', mit $\pm 0,5\%$ aber immer noch ausreichend.

3. Die Auswertung der Messungen

3.1 Die Energieaufnahmekurve

An Hand einer Energieaufnahmekurve sei die Auswertung der Messungen erklärt. Die Oxydation wurde mit 750 g Rositzer Hartparaffin und 0,05% Mn in Form von Mn-Stearat als Katalysator durchgeführt. Die Oxydationstemperatur betrug $115 \pm 0,1^\circ \text{C}$, die Luftströmungsgeschwindigkeit $35,5 \pm 0,5$ Ltr./h und die relative Luftfeuchtigkeit 2%.

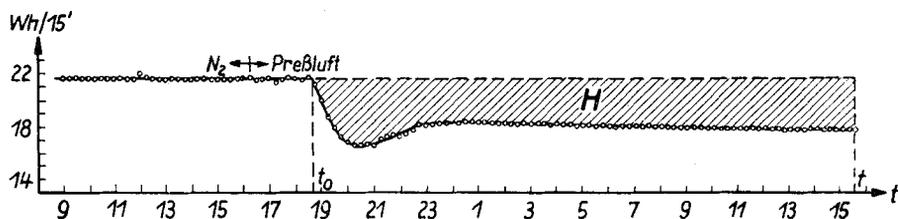


Abb. 2. Energieaufnahmekurve: Versuch D₁₁, Oxydations-Temperatur: $115^\circ \pm 0,1^\circ \text{C}$.
Luftstr.-Geschwindigkeit: $35,5 \pm 0,5$ Ltr./h, $H = 273,58 \pm 6,66$ kcal

Die bei der Auswertung des Films erhaltene Energieaufnahmekurve zeigt Abb. 2. Auf der Ordinate ist die Energieaufnahme in Wh/15' und auf der Abszisse die Zeit in Stunden aufgetragen.

Zur besseren Festlegung der während der Inkubationsperiode zur Aufrechterhaltung der Arbeitstemperatur notwendigen Energiemenge wurde zu Beginn des Versuches während 7,5 Stunden N₂ geblasen, es waren 21,6 Wh/15' notwendig.

An die N₂-Periode schließt sich nach Umschaltung auf Preßluft die eigentliche Inkubationsperiode von 2,25 Stunden an. Man sieht, daß beim Übergang von N₂ auf Preßluft keine Änderung der viertelstündlichen Energieaufnahme eintritt. Da der Unterschied der spezifischen Wärmen von Luft und N₂ bei 1 Atm. und 115° C nur 0,006 cal · g⁻¹ · Grad⁻¹ beträgt, würde dies bei 35,5 Ltr/h lediglich einer Verringerung um 0,01 cal/15' = 1,2 · 10⁻⁶ Wh/15' entsprechen. Derartig geringe Änderungen sind mit unserer Anordnung nicht mehr meßbar.

Das Ende der Inkubationsperiode macht sich als deutlich meßbare Verringerung der viertelstündlichen Energieaufnahme bemerkbar. Während der gesamten, über 21,25 Stunden fortgeführten Oxydation sind infolge der exothermen Reaktionsenthalpie nur noch rund 18,0 Wh/15' zur Aufrechterhaltung von 115° C notwendig.

Die E-Kurven aller von uns durchgeführten Oxydationen zeigen grundsätzlich das gleiche Erscheinungsbild. Bei Variation der Arbeitsbedingungen ändert sich lediglich die Dauer der Inkubationsperiode und das Verhältnis des abfallenden Astes bei Beginn der Oxydation zu dem kurzen Wiederanstieg der Kurve bis zum stationären Zustand der Oxydation. Bei unter gleichen Ausgangsbedingungen durchgeführten Oxydationen konnte beim Vorliegen gleicher E-Kurven auf einen vollkommen gleichen Charakter der entstandenen Oxydate geschlossen und diese mit Recht untereinander verglichen werden.

3.2 Die Bestimmung der aufgetretenen Reaktionsenthalpie

Betrachtet man Abb. 2, so ergibt sich für die während der Oxydation auftretende Enthalpie H der Ausdruck

$$H = (\text{Wh}/15')_{\text{r.l.z.}} \cdot (t - t_0) - \int_{t_0}^t (\text{Wh}/15')_{\text{r.z.}} \cdot dt$$

Wh/15'_{r.l.z.} = viertelstündliche Energieaufnahme im reaktionslosen Zustand (Inkubationsperiode);

Wh/15'_{r.z.} = viertelstündliche Energieaufnahme im reagierenden Zustand (d. h. vom Ansprung bis zum Abbruch der Oxydation).

3.3 Zur Fehlerrechnung der Messungen

Den tatsächlichen Verlauf der E-Kurve stellt sicher nicht die unregelmäßig zackige Linie dar, wie sie sich ergibt, wenn man die Punkte aller Einzelablesungen miteinander verbindet, sondern eine gleichmäßig fortlaufende Linie, von der alle Einzelmeßpunkte die geringste Abweichung besitzen. Je größer die Meßgenauigkeit der Apparatur ist, um so mehr werden sich die Meßpunkte dieser Linie anschmiegen, d. h. um so kleiner wird die jeweilige Abweichung der Meßpunkte sein.

Die Abweichung unserer Meßpunkte von der im folgenden als „gedachter Linie“ bezeichneten „wahren“ E-Kurve wird im wesentlichen von der Anzahl der viertelstündlich von der variablen Heizung durchgeführten Schaltstöße bestimmt. Es ist also eine mittlere Abweichung von der Größe

$$\pm \frac{\text{Energieaufnahme der variablen Heizung pro } 15'}{\text{Schaltstoßzahl pro } 15'}$$

zu erwarten. Der Idealfall für unsere Apparatur wäre also dann erreicht, wenn unter Verwendung einer kontinuierlichen Heizung die Verbindung der Meßpunkte eine vollkommen gleichmäßige Linie ergibt.

Durch eine geeignete Versuchsführung war es also notwendig eine möglichst große Schaltstoßzahl/15' zu erreichen. Abb. 3 zeigt die Verbesserung der Meßgenauigkeit beim Übergang von 16 Schaltstößen/15' (Kurve A) auf 36 Schaltstöße/15' (Kurve B).

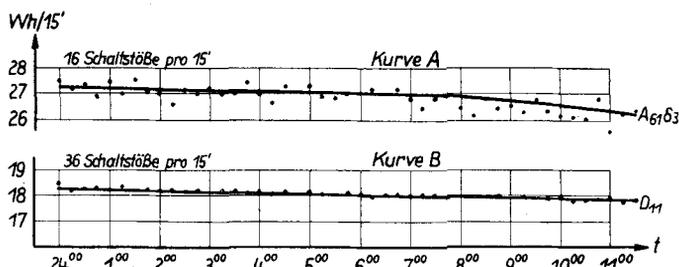


Abb. 3. Der Einfluß der Schaltstoßzahl auf den Kurvenverlauf

3.31 Der mittlere Fehler der Einzelablesung

Die Abschätzung des mittleren Fehlers der Einzelablesung wurde in Anlehnung an die Methode der kleinsten Quadrate durchgeführt. Es gilt:

$$\bar{m} = \pm \sqrt{\frac{\sum \Delta^2}{n-1}}$$

\bar{m} = mittlerer Fehler der Einzelablesung,

n = Anzahl der Ablesungen,

Δ = Abweichung vom Mittelwert.

Die Errechnung des Mittelwertes kann aber nicht durch Summierung aller Einzelablesungen und Division durch die Anzahl der Ablesungen erfolgen, da ja während der gesamten Oxydation eine größenmäßige Veränderung des Absolutwertes der Einzelmessung erfolgt.

Den Mittelwert stellt aber die oben besprochene gedachte Linie dar. Es ist somit für jede Einzelablesung eine Abweichung von ihrem Wert, dargestellt durch die gedachte Linie, feststellbar. Erst diese Abweichungen dürfen nun im GAUSSschen Sinne behandelt und in obige Beziehung eingesetzt werden. Dieses Verfahren ist zwar sehr zeitraubend und mühevoll, bietet aber den einzigen Anhalt für eine einwandfreie Fehlerabschätzung.

Die Auswertung erfolgte für die Inkubationsperiode und die eigentliche Oxydationszeit getrennt, da der mittlere Fehler der Einzelablesung in der Inkubationsperiode immer etwas größer als während der Oxydation ist. Zu Beginn des Versuchs ist verständlicherweise eine größere Unruhe der Meßpunkte zu verzeichnen, da bis zur endgültigen Stabilisierung der Wärmeverhältnisse erst eine gewisse Zeit verstreichen muß.

3.32 Der Fehler des Gesamtergebnisses

Der Berechnung der Reaktionsenthalpie liegt die Beziehung

$$H = (Wh/15')_{\text{f.l. z.}} \cdot (t - t_0) - \int_{t_0}^t (Wh/15')_{\text{r. z.}} \cdot dt$$

zugrunde.

3.321 Fehlerabschätzung für das erste Glied (Inkubationsperiode)

Die wahren Werte der Inkubationsperiode bilden offenbar eine Gerade parallel zur Abszisse (s. Abb. 4). Ihre Lage ist innerhalb der Streuung der Meßpunkte zu suchen.

Eine kritische Betrachtung der entsprechenden Meßpunkte an über 200 Kurven zeigt, daß man die Punkte nach Zahl und Lage während der Inkubationsperiode nicht als echtes Kollektiv auffassen kann. Nach dem Einschalten der Anlage vergeht eine gewisse Zeit, ehe die Stabilisierung aller Größen soweit fortgeschritten ist, daß visuell eine Punktfolge zu erkennen ist, die als Streuung der auf einer Geraden liegenden, wahren Werte angesehen werden kann.

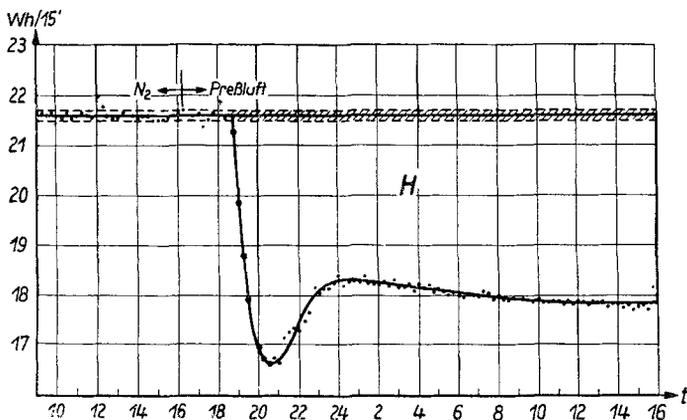


Abb. 4. Auswertung Versuch D_{11} zur Fehlerrechnung. Mittl. Fehler der Einzelablesung während Ink.-Periode: $\bar{m}_{IP} = \pm 0,09$ Wh. Mittl. Fehler der Einzelablesung während Ox.-Zeit: $\bar{m}_{OZ} = \pm 0,06$ Wh. Fehler der ermittelten Wärmetönung: $\Delta F = m = \pm 7,74$ Wh. $H = 317,97 \pm 7,74$ Wh - $273,58 \pm 6,66$ kcal

Es zeigte sich, daß man dann visuell ohne weiteres eine parallel zur Abszissenachse verlaufende Gerade finden kann, die der wahren Linie am nächsten kommt. Diese gedachte Linie muß nun durch eine Fehlerabschätzung gegenüber der wahren Linie in Beziehung gebracht werden.

Hierzu erscheinen uns die Ordinatendifferenzen der Meßpunkte gegen die gedachte Linie geeignet, wenn man sie ähnlich wie bei der Methode der kleinsten Quadrate zur Bildung eines dem mittleren Fehler der Einzelmessung entsprechendem Werte heranzieht.

Dieser so errechnete „mittlere Fehler“ stellt während der Inkubationsperiode einen Fehlerstreifen dar. Der Fehlerstreifen wird also durch zufällige Schwankungen (Einflüsse auf das Kalorimetersystem von außen) und durch apparativ bedingte Schwankungen (Schaltstoßfehler) hervorgerufen. Der Schaltstoßfehler kann, da er sich hier zu

$$\pm \frac{\text{Energiezufuhr durch variable Heizung pro } 15'}{\text{Schaltstoßzahl pro } 15'}$$

ergibt, bis zu 0,5% des Absolutwertes der Energieaufnahme pro 15' betragen. Beide Ursachen (zufällige und apparativ bedingte Schwankungen) überlagern sich natürlich und ergeben den oben angeführten „mittleren Fehler“ \bar{m}_{IP} der Meßpunkte von der gedachten Linie während der Inkubationsperiode.

Bei der für die Berechnung des Ausdrucks

$$(Wh/15')_{IP} \cdot (t - t_0)$$

notwendigen Interpolation auf t wird der Fehlerstreifen einfach weiterzuzeichnen sein. Damit ist der Fehler des ersten Gliedes unserer Gleichung (Fehlerstreifen zwischen den Zeiten t_0 und t , Abb. 4) durch den Ausdruck

$$m = \Delta F = \text{Fehlerfläche} = \bar{m}_{IP} \cdot n_{OZ}$$

gegeben.

\bar{m}_{IP} = mittlere Abweichung der Meßpunkte von der gedachten Linie während der Inkubationsperiode,

n_{OZ} = Anzahl der Ablesungen während der Oxydationszeit.

Errechnet man hingegen durch Summierung der einzelnen Meßwerte einen Mittelwert, so erhält man nach der Methode der kleinsten Quadrate einen „mittleren Fehler der Einzelablesung“ \bar{m}_{IP} , der für die Fehlerfläche ΔF einen etwas kleineren Wert ergibt. Der Fehler verringert sich von 2,5% auf rund 2,2% der gemessenen Reaktionsenthalpie. Wir glauben aber, daß diese Art der Berechnung nicht statthaft ist, da es sich keineswegs um ein echtes Kollektiv im Sinne der Methode der kleinsten Quadrate handelt und haben deshalb die eingangs beschriebene visuelle Methode angewandt. Aus diesem Grunde möchten wir auch die Frage, ob man in Analogie zur Methode der kleinsten Quadrate eine Art mittleren Fehler des Resultats bilden darf und damit den obigen Fehler von

$$m = \bar{m}_{IP} \cdot n_{OZ}$$

durch Division durch $\sqrt{n_{IP}}$ entsprechend verkleinern kann, verneinen.

3.322 Fehlerabschätzung für das zweite Glied (Oxydationsperiode)

Gegenüber der Fehlerbetrachtung bei der Inkubationsperiode liegen die Werte während der Oxydationsperiode in Zahl und Verteilung offenbar so günstig, daß man von einem echten Kollektiv sprechen kann. Wir verwenden hier deshalb die Zählerablesung selbst (Differenz des Zählerstandes bei t und bei t_0) zur Bestimmung des Wertes des Integralgliedes. Die Genauigkeit der Zählerablesung beträgt bei unserer optischen Methode $\pm 0,005\%$.

Die Kurvenfläche, die von der durch die Meßpunkte gelegten, gedachten Linie begrenzt wird, ist also nicht planimetrisch ausgewertet worden.

Selbstverständlich hat die Messung außerdem noch Fehlerschwankungen im Ablauf mit den verschiedensten, eben zufälligen Ursachen. Die Schwankungen kommen sicherlich zum Ausdruck in einer Abweichung der Meßpunkte von der stetigen, gedachten Linie. Wir haben deshalb diese gedachte Linie während der Oxydationszeit genau wie bei der Inkubationsperiode zur Berechnung eines entsprechenden „mittleren Fehlers der Einzelablesung“ \bar{m}_{OZ} benutzt und diesen als Fehler des Integrals angegeben. Dieser Fehler kann aber gegenüber dem Fehler ΔF des ersten Gliedes vollkommen vernachlässigt werden (s. Abb. 4).

Wir glauben damit die Frage der Genauigkeit unserer Werte mit der notwendigen Sorgfalt geprüft zu haben. Die von uns vorgenommenen Fehlerabschätzungen sind unseres Erachtens so vorsichtig, daß auch die daraus gezogenen Folgerungen keinesfalls durch ein Bezweifeln der Fehlergrenzen angegriffen werden können.

Der Fehler der Reaktionsenthalpie H ist also dominierend bestimmt durch den Fehler während der Inkubationsperiode, der über die gesamte Oxydationszeit multipliziert wird.

4. Die Energieaufnahmekurve bei der Untersuchung des Reaktionsgeschehens

4.1 Einführung

Es wird gezeigt, welche Möglichkeiten bestehen, um mit Hilfe der Energieaufnahmekurve zu Aussagen über den Reaktionsablauf zu gelangen. Teilweise nur durch komplizierte analytische Untersuchungen mögliche Aussagen lassen sich bereits durch Auswertung der während der Oxydation aufgenommenen Energieaufnahmekurve treffen. (Siehe hierzu (8)).

Soweit keine anderen Angaben gemacht werden, erfolgten die Oxydationen unter unseren sogenannten „Normalbedingungen“, d. h. mit 750 g Rositzer Hartparaffin bei 115° C unter Verwendung von 0,05% Mn-II als Katalysator in Form von Mn-Stearat. Es wurde mit 35,5 n-Ltr. Luft/h/750 g Paraffin gearbeitet, die mit einer relativen Feuchtigkeit von 2% bei 20° C in das Oxydationsgut eintrat.

Zum besseren Verständnis der Energieaufnahmekurven seien einige Ausdrücke etwas genauer definiert:

4.11 Steilast = abfallender Teil der Energieaufnahmekurven beim Ansprung der Oxydation am Ende der Inkubationsperiode.

4.12 Steilastwinkel ψ = Winkel zwischen der Energieaufnahmekurve während der Inkubationsperiode und dem Steilast.

4.13 Minimum = Teil der Kurve mit der geringsten Energieaufnahme während der gesamten Oxydation.

4.14 Flachast = geradliniger, langsam abfallender Teil der Energieaufnahmekurve, beginnend nach dem kurzen Wiederanstieg nach dem Minimum. (Weitgehend stationärer Zustand der Oxydation.)

4.15 Abbaurrate = durchschnittliche Differenz zwischen dem Energieniveau der Inkubationsperiode und dem des Flachastes, ausgedrückt in Wh/15' als Maß für die Oxydationsgeschwindigkeit.

4.2 Einfluß des Katalysators auf Reaktionsablauf und Inkubationsperiode

4.21 Die Inkubationsperiode

Für die Abhängigkeit der Dauer der Inkubationsperiode von der Katalysator-konzentration ergaben sich folgende Durchschnittswerte:

Konzentration	Dauer der Inkubationsperiode
0,005% Mn als Mn-Stearat	1,0 Stunden
0,01 % Mn als Mn-Stearat	2,25 Stunden
0,05 % Mn als Mn-Stearat	4,5 Stunden

Konzentrationen von 0,05–0,1% verlängern die Inkubationsperiode nicht, man muß unter Normalbedingungen (s. oben) mit rund 5 Stunden rechnen.

Höhere Konzentrationen mußten als Überdosis angesehen werden. Sie verlängern die Inkubationsperiode und wirken hemmend auf die Oxydationsgeschwindigkeit. Als Grund hierfür wird in einer nachfolgenden Mitteilung (5) das Überschreiten der Löslichkeitsgrenze der Mn-Salze in der flüssigen Alkanphase und der dadurch ausgelöste Grenz-

flächenzerfall der Zwischenradikale in Erwägung gezogen. Wie z. B. Abb. 5 zeigt, ist bei einer Konzentration von 0,5% Mn die Inkubationsperiode nach 8 Stunden beendet und das Niveau des Flachastes erst nach etwa 14 Stunden erreicht.

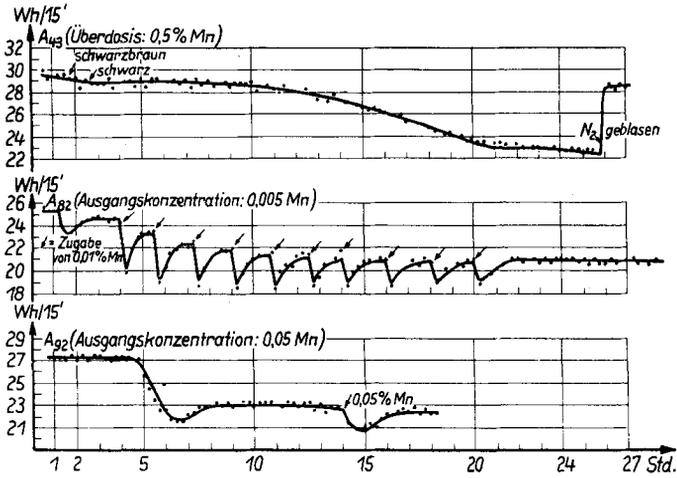


Abb. 5. Der Einfluß verschiedener Katalysatorkonzentrationen auf den Reaktionsverlauf

4.22 Die Oxydationsperiode

Es gilt grundsätzlich: Je geringer die Katalysatorkonzentration, um so geringer die Abbaurrate.

Das Optimum der wirksamen Katalysatorkonzentration lag bei unseren Versuchen bei 0,07–0,1% Mn.

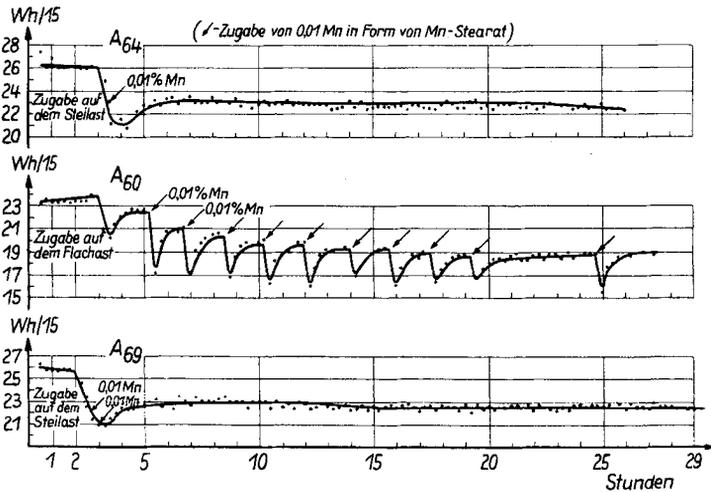


Abb. 6. Der Einfluß der Katalysatorzugabe auf den Reaktionsablauf (Zugabe von 0,01 Mn in Form von Mn-Stearat)

Als Maß für den Oxydationsgrad dient neben den Aussagen, die auf Grund des allgemeinen Verlaufs der Energieaufnahmekurve möglich sind, der Wert von H/h , d. h. die im Verlauf der Oxydation pro Stunde freiwerdende Wärmetönung. H/h ist lediglich ein Maß für die Reaktionsgeschwindigkeit, macht aber keinerlei Aussagen darüber, ob eine Oxydation zur Bildung einer größeren Menge verwertbarer Fettsäuren oder zur Vergrößerung der überoxydierten Anteile im Oxydat geführt hat.

Es lag die Annahme nahe, daß weitere Zugaben von Mn-Katalysator nach dem Ansprung der Oxydation das Niveau des Flachastes zu größeren Abbauraten hin verschieben würden und so bei einer relativen Verkürzung der Inkubationsperiode eine Ausbeutelerhöhung auftritt. Wie die Abb. 5 und 6 zeigen, ist dies nur möglich, wenn man von einer Katalysatorausgangskonzentration ausgeht, die niedriger als 0,05% Mn ist. Ausgehend von einer Konzentration von 0,01% Mn bewirkt jede weitere Zugabe von 0,01%, nach einem plötzlichen Wärmestoß eine Erhöhung der Abbauraten. Nach dem Erreichen einer Gesamtkonzentration von etwa 0,07% Mn tritt keine weitere Erhöhung der Abbauraten ein. Die von Mal zu Mal zunehmende Wirkungslosigkeit der Zugabe wird möglicherweise dadurch hervorgerufen, daß ein gewisser Teil des zugesetzten Mn sofort in Form von Mn-Salzen niederer Fettsäuren weggefangen wird.

Es ergibt sich zwischen Katalysatorkonzentration und der pro Stunde freiwerdenden Wärmetönung unter Normalbedingungen folgender Zusammenhang:

Konzentration	H/h
0,01% Mn	8,0 kcal/h
0,02% Mn	11,7 kcal/h
0,05% Mn	16,0 kcal/h
0,1 % Mn	21,0 kcal/h

4.3 Untersuchungen über das Reaktionsgeschehen während der Inkubationsperiode

Auf Grund einer großen Anzahl von Untersuchungen mit Rückparaffin und Gemischen von Rückparaffin mit handelsüblichem Einsatzparaffin durch Vorblasen mit N_2 und Luft bei verspäteter Katalysatorzugabe lassen sich folgende Aussagen machen:

4.31 Unter Mitwirkung des Katalysators, Übergang von Mn^{2+} zu einer höheren Wertigkeit, und des Luftsauerstoffs beginnt die Bildung reaktionseinleitender, sauerstoffhaltiger Verbindungen (Peroxyde) in geringen Spuren bereits während der Inkubationsperiode.

4.32 Beim Erreichen einer bestimmten, äußerst geringen Ausgangskonzentration, die möglicherweise von der Katalysatorkonzentration abhängt, setzt diese Reaktion schlagartig und verstärkt ein (Beginn des Steilastes).

4.33 Im Verlauf der weiteren Reaktion zerfallen diese Verbindungen mit zunehmender Konzentration unter Einleitung von weiteren Kettenreaktionen und Übergang des Mn aus der höherwertigen Stufe zu Mn^{2+} .

4.34 Die beiden Teilreaktionen überlagern sich und führen im Endeffekt zu einem Gleichgewichtszustand, welcher mit Beginn des Flachastes erreicht wird.

4.35 Die Dauer der Inkubationsperiode wird außerdem noch durch Faktoren wie Katalysatoreigenschaften (Feuchtigkeit, Reinheit usw.) teils durch andere Umstände (Luftfeuchtigkeit, -zusammensetzung, Inhibitoren usw.) bestimmt.

4.4 Der Einfluß von Wasser bzw. Feuchtigkeit auf die Inkubationsperiode bzw. den Reaktionsablauf

Wie oben bereits erwähnt (s. 4.35) ist die Dauer der Inkubationsperiode auch vom Feuchtigkeitsgehalt des Katalysators abhängig. Wir erhielten folgende Ergebnisse:

3% H ₂ O im Mn-Stearat-Katalysator	Inkubationsperiode: 1,0 Std.
6% H ₂ O im Mn-Stearat-Katalysator	Inkubationsperiode: 1,5 Std.
12% H ₂ O im Mn-Stearat-Katalysator	Inkubationsperiode: 2,0 Std.
14% H ₂ O im Mn-Stearat-Katalysator	Inkubationsperiode: 3,0–4,0 Std.

Auf Grund dieser Abhängigkeit mußten auch Veränderungen der relativen Feuchtigkeit φ der Oxydationsluft von Einfluß auf die Dauer der Inkubationsperiode sein. Wie Abb. 7 zeigt, ergaben sich folgende Zusammenhänge:

$\varphi = 0\%$	Inkubationsperiode: 1,5 Stunden
$\varphi = 2\%$	Inkubationsperiode: 2,0–2,5 Stunden
$\varphi = 40\%$	Inkubationsperiode: 7,25 Stunden
$\varphi = 50\%$	Inkubationsperiode: 7,75 Stunden
$\varphi = 75\%$	Inkubationsperiode: 9,0 Stunden
$\varphi = 100\%$	Inkubationsperiode: 10,25 Stunden.

Die übrigen Ausgangsbedingungen entsprachen bei allen Versuchen unseren Normalbedingungen.

Über den Einfluß von Feuchtigkeit auf die eigentliche Oxydationsperiode läßt sich zusammenfassend sagen:

4.41 Wasser wirkt als Inhibitor auf die Peroxydbildung sicher in Form einer hydrolytischen Spaltung. Diese Wirkung ist im Anfangsstadium der Oxydation, d. h. während der Inkubationsperiode, größer als nach dem Ansprung der eigentlichen Oxydation im stationärem Zustand (Flachast).

4.42 Eine ganz geringe Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit erfolgt, wenn man von absolut trockener zu feuchter Luft übergeht.

4.43 Bei bereits feuchter Luft bewirkt eine Erhöhung des Feuchtigkeitsgehalts nur eine äußerst geringe, kaum merkbare Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit.

4.44 Der Übergang von feuchter zu trockener Luft hat keinen Einfluß.

4.45 Eine Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit wurde in keinem Falle beobachtet.

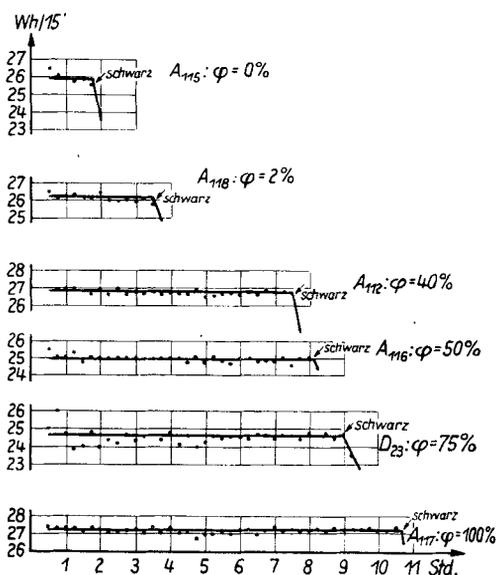


Abb. 7. Der Einfluß der relat. Feuchtigkeit φ der Oxydationsluft auf die Dauer der Inkub.-Periode

4.5 Der Einfluß der Luftströmungsgeschwindigkeit

Eine Erhöhung der Luftströmungsgeschwindigkeit bis auf das Vierfache unseres Normalwertes von 38 Ltr./h/750 g Einsatzmaterial hatte keinen Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit. Noch höhere Strömungsgeschwindigkeiten behinderten die Weiterführung des Versuchs durch starkes Schäumen. Dieser Effekt tritt bei unseren Oxydationen bei 120–150 Ltr./h auf.

Verringerungen der Strömungsgeschwindigkeit bis auf ein Minimum verzögern natürlich die Oxydation und lassen die Energieaufnahmekurve allmählich wieder das Niveau des reaktionslosen Zustandes erreichen.

4.6 Der Einfluß der Reaktionstemperatur auf den Reaktionsablauf

Es ist eine deutliche Zunahme der Wärmetönung bei Erhöhung der Arbeitstemperatur und eine Abnahme bei Erniedrigung der Arbeitstemperatur zu beobachten.

Während sich unter sonstigen Normalbedingungen bei 101° C ein Mittelwert für H/h von 4,6 kcal errechnet, ergibt sich für 115° C ein Wert von 14,5 kcal und für 130° C ein Wert von 23,25 kcal.

Die Reaktionsgeschwindigkeit steigt also bei Erhöhung der Arbeitstemperatur von 101° über 115° auf 130° C im Verhältnis von rund 1:3:5

Die Erhöhung der Arbeitstemperatur bedingt eine Verkürzung der Dauer der Inkubationsperiode von durchschnittlich 4,5 Stunden bei 115°, auf 1,75 Stunden bei 130° C.

Es ist ersichtlich, daß unsere eingangs erhobene Forderung nach unbedingter Konstanz der Versuchsbedingungen dringend notwendig ist, wenn die Reproduzierbarkeit der einzelnen Versuche untereinander gewährleistet sein soll.

4.7 Über die Oxydationsfähigkeit der Fettsäuren

Als Beispiel seien 2 Oxydationen (A_{96} und A_{98}) angeführt; es gelangte technische Stearinsäure zum Einsatz. Die nähere Untersuchung ergab ein Säuregemisch der Kettenlängen C_{16} – C_{22} mit dem Schwerpunkt bei C_{18} . Die Versuchsbedingungen entsprachen unseren Normalbedingungen. Bei A_{98} wurden 10 Gew.-% Oxydat einer vorangegangenen Normaloxydation zugesetzt. Bei beiden Oxydationen wurde zur Bestimmung der Nullperiode am Anfang etwa 3,0 Stunden lang N_2 geblasen (Abb. 8). Nach dem Umschalten auf Luft sprangen beide Oxydationen sofort an.

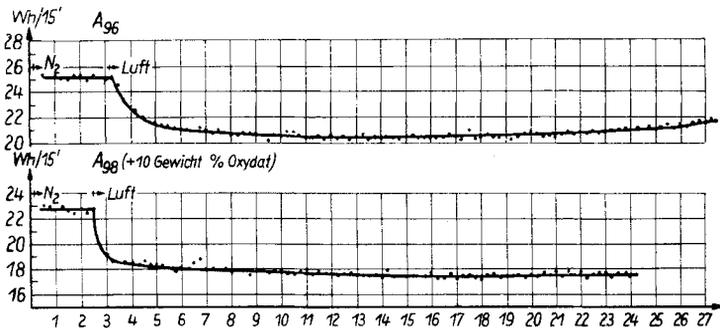


Abb. 8. Oxydation der Fettsäuren

Die bei den angeführten Oxydationen ermittelten Kennzahlen waren:

a) vor der Oxydation:

SZ = 193,9, VZ = 194,6, UVP = 0,3, \bar{M} = 296,9, \bar{C} = 18,2.

b) nach der Oxydation:

A_{96} (ohne zugesetztes Oxydat):

SZ = 231,5, VZ = 286,5, EZ = 55,0, UVP = 2,1, \bar{M} = 191,8, \bar{C} = 11,4,

H = 378,68 kcal, H/h = 15,46 kcal.

A_{98} (+ 10 Gew.-% Oxydat):

SZ = 221,5, VZ = 282,8, EZ = 61,3,

H = 276,3 kcal, H/h = 17,3 kcal.

Obwohl die Kennzahlen infolge des Oxydatzusatzes bei A_{98} niedriger als bei A_{96} liegen, kann man bei Betrachtung gleicher Oxydationszeiten feststellen, daß bei Gegenwart von Oxydat die Oxydation der Fettsäuren, d. h. ihr Abbau rascher von statten geht. A_{98} wurde um 2,5 Stunden kürzer oxydiert als A_{96} , und es ist maßgebend, daß der Wert für H/h um 2,0 kcal höher liegt als bei A_{96} .

Ein weiteres Merkmal für die größere Reaktionsgeschwindigkeit bei A_{98} läßt sich bei Betrachtung der Energieaufnahmekurven feststellen. Als Maß für die Stärke des Anspruchs der Oxydation ist der Steilastwinkel ψ zu betrachten. Er beträgt für A_{96} $\psi = 117^\circ$ und für A_{98} $\psi = 98^\circ$. Da der Idealfall des spontanen Anspruchs einen Winkel von 90° zeigen müßte, spricht dies ganz klar für die größere Oxydationsbereitschaft bei A_{98} .

Berechnet man ferner die Wärmetönung für die ersten 2 Stunden beider Oxydationen, so ergibt sich für A_{96} H = 18,93 kcal und für A_{98} H = 28,19 kcal, das sind reichlich 50% mehr als bei A_{96} .

Auf Grund dieser Versuche muß man annehmen, daß unter den Bedingungen der PO entstehende Fettsäuren mit dem Schwerpunkt um C_{18} auf jeden Fall zu kürzerkettigen Fettsäuren abgebaut werden. Eine Bestätigung und eingehende Klärung dieser Frage ist inzwischen mit Hilfe chromatographischer und allgemein analytischer Methoden geschehen (5).

5. Die Auswertung der Messungen der Reaktionsenthalpie der PO

5.1 Testversuche über die Anzeigenauigkeit der Oxydationsapparatur

Zur exakten Bestimmung der Wirkung unserer Apparatur bei der Messung auftretender Wärmetönungen wurde in Anlehnung an die Eichung von Verbrennungskalorimetern eine elektrische Eichung vorgenommen. Der Oxydator wurde mit Paraffin ohne Katalysator beschickt und mit N_2 geblasen. Die Eichung konnte dann mit unserer zweigeteilten Heizung (s. (8)) vorgenommen werden. Es wurde für die eine Heizung die Energieaufnahmekurve aufgenommen, während die andere mit geringer Leistung später eingeschaltet und so eine Art „positiver Wärmetönung“ am Hand der Energieaufnahmekurve registriert wurde. Ein Vergleich der aus der Energieaufnahmekurve berechneten Wärmetönung mit der am zweiten Zähler ja tatsächlich gemessenen, zusätzlich aufgebrauchten Heizleistung gab so Aufschluß über die Genauigkeit der Messung.

Zusammengefaßt ergibt sich folgendes:

5.11 Der mittlere Fehler der Einzelablesung beträgt im Gebiet unserer Normalbedingungen $\pm 0,5\%$; der Gesamtfehler der gemessenen Wärmetönung liegt bei $\pm 2,5$ bis $\pm 3,0\%$.

Tabelle I
Die Genauigkeiten der gemessenen Wärmetönungen

Nr.	$\bar{m}_{\text{Ink-Per.}}$	$\bar{m}_{\text{Ox-Zeit}}$	Wärmetönung	Versuchsdauer	H Ox.-Z. \times Mole Eins.	T	\bar{m}_p
1	2	3	4	5	6	7	8
D ₈	$\pm 0,19$ Wh	$\pm 0,10$ Wh	374,61 \pm 15,53 kcal ($\pm 4,1\%$)	23,74 h	7,44 kcal	115° C	353
D ₁₀	$\pm 0,17$ Wh	$\pm 0,11$ Wh	284,18 \pm 9,95 kcal ($\pm 3,5\%$)	20,5 h	6,54 kcal	115° C	353
D ₁₁	$\pm 0,09$ Wh	$\pm 0,06$ Wh	273,58 \pm 6,66 kcal ($\pm 2,4\%$)	21,5 h	6,03 kcal	115° C	353
D ₁₂	$\pm 0,21$ Wh	$\pm 0,12$ Wh	361,46 \pm 15,34 kcal ($\pm 4,2\%$)	21,25 h	8,14 kcal	115° C	353
D ₁₃	$\pm 0,12$ Wh	$\pm 0,10$ Wh	334,77 \pm 8,78 kcal ($\pm 2,6\%$)	21,25 h	7,43 kcal	115° C	353
D ₁₄	$\pm 0,11$ Wh	$\pm 0,07$ Wh	327,33 \pm 8,23 kcal ($\pm 2,5\%$)	21,0 h	7,42 kcal	115° C	353
D ₁₅	$\pm 0,13$ Wh	$\pm 0,06$ Wh	318,85 \pm 9,40 kcal ($\pm 2,9\%$)	21,0 h	7,23 kcal	115° C	353
D ₁₇	$\pm 0,13$ Wh	$\pm 0,06$ Wh	327,08 \pm 9,40 kcal ($\pm 2,9\%$)	21,0 h	7,23 kcal	115° C	288
D ₁₈	$\pm 0,10$ Wh	$\pm 0,06$ Wh	320,91 \pm 7,23 kcal ($\pm 2,3\%$)	21,0 h	5,93 kcal	115° C	280
D ₁₉	$\pm 0,15$ Wh	$\pm 0,11$ Wh	561,04 \pm 10,97 kcal ($\pm 2,0\%$)	21,25 h	6,06 kcal	115° C	353
D ₂₀	$\pm 0,15$ Wh	$\pm 0,07$ Wh	107,37 \pm 10,28 kcal ($\pm 10,1\%$)	21,0 h	12,45 kcal	150° C	353
D ₂₁	$\pm 0,09$ Wh	$\pm 0,05$ Wh	477,91 \pm 6,50 kcal ($\pm 1,4\%$)	21,0 h	2,41 kcal	100° C	353
					10,94 kcal	130° C	353

5.12 Die zugeführte zusätzliche Wärmemenge (Wärmetönung) stimmt mit der von der Energieaufnahmekurve angezeigten Wärmetönung überein.

5.13 Die Anzeige der auftretenden Wärmetönung geschieht praktisch momentan.

5.2 Die Meßergebnisse

Bei der Durchführung der Versuche wurden alle oben erwähnten Vorsichtsmaßregeln zur Gewährleistung eines einwandfreien Verlaufes der Messung beachtet. Die Oxydationen erfolgten unter unseren Normalbedingungen, wo dies nicht der Fall war, ist das in den folgenden Tabellen gesondert vermerkt.

Die Berechnung der auftretenden Reaktionsenthalpie und die Abschätzung der Meßfehler geschah in der im Abschnitt 3.3 erläuterten Weise. Abgesehen von den so ermittelten Fehlern kann einigen Oxydationen je nach Maßgabe ihres reibungslosen Ablaufs noch ein besonderes Gewicht für die Güte ihres Aussagewertes erteilt werden. Bei der Be-

sprechung der Ergebnisse wird deshalb auf eventuelle Ursachen einer geringeren Bewertung gesondert hingewiesen.

Eine Übersicht über die gemessenen Wärmetönungen und die ermittelten Fehler gibt Tab. 1.

Die Messungen D_{10} und D_{12} besitzen ein geringeres Maß an Genauigkeit. Bei D_{10} bestanden Zählwerksschwierigkeiten, die Energieaufnahmekurve wurde teilweise interpoliert. Die Temperaturkonstanz war jedoch gewährleistet. Bei D_{12} waren Paraffinverstopfungen aufgetreten. Soweit möglich, wurden die aufgetretenen Fehler berücksichtigt.

Die Spalten 2 und 3 enthalten die mittleren Fehler der Einzelablesungen während der Inkubationsperiode und der Oxydationszeit. Auf Grund der unter 3.31 angeführten Umstände liegen die \bar{m} der Inkubationsperiode durchweg höher als die der Oxydationszeit. Die Genauigkeit der Einzelmessungen beträgt während der Inkubationsperiode rund 0,5% und während der Oxydationszeit rund 0,3% des Absolutwertes der Messung. Wie Abb. 9 zeigt, ist bereits eine weitgehende Annäherung der Meßpunkte an die Idealform der Energieaufnahmekurven erreicht.

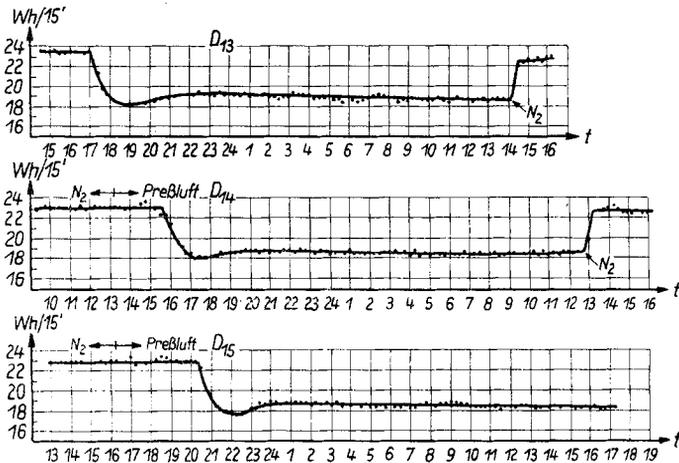


Abb. 9. Energieaufnahmekurven zur Ermittlung der Reaktionsenthalpie

Spalte 4 enthält die gemessenen Wärmetönungen. Bis auf die oben angeführten Oxydationen ergibt sich bei den Normalversuchen bei 115°C ein Gesamtfehler von rund 2,6%.

Der hohe prozentuale Fehler bei D_{20} ergibt sich auf Grund der geringeren Oxydationsgeschwindigkeit bei 100°C . Da die auftretende Wärmetönung nur etwa 33% der Wärmetönung einer 115°C -Oxydation

ausmacht, der Absolutwert des auftretenden Fehlers sich hingegen nicht ändert, bedeutet dieser hohe Fehler keineswegs eine schlechtere Versuchsführung gegenüber den anderen Oxydationen. Gerade das umgekehrte Bild ergibt sich notwendigerweise bei den bei 130° bzw. 150° C durchgeführten Oxydationen D_{21} und D_{19} .

In Spalte 5 ist die Oxydationszeit angegeben (Zeit vom Ansprung der Oxydation bis zu ihrem Abbruch).

In Spalte 6 ist die Wärmetönung pro Stunde und Mol Einsatzalkan angegeben. So lassen sich Unterschiede durch verschieden lange Oxydationszeiten und nicht genau gleiche Einsatzmengen ausgleichen. Dieser Wert läßt sich als Maß für die Reaktionsgeschwindigkeit ansehen. Man erhält bei den Temperaturen 100°, 115° und 130° ein Verhältnis von 1:3,0:4,5.

Die Reaktionsgeschwindigkeit nimmt also in dem von uns untersuchten Temperaturbereich (100–130° C) ziemlich linear zu, es gilt jedoch nicht die RGT-Regel von VAN'T HOFF. Oberhalb 130° C nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit (s. (5)) nicht mehr linear zu. Der etwas abfallende Verhältniswert für 130° C läßt dies bereits erkennen. Man muß oberhalb 130° C mit einem vollkommen anderen Reaktionsablauf rechnen.

Die bei 150° C durchgeführte Oxydation D_{19} kann in diesem Zusammenhang nicht mit betrachtet werden. Die Luftströmungsgeschwindigkeit von 35,5 Ltr./h war zur vollständigen Oxydation unzureichend. Das Abgas wies einen O_2 -Gehalt von nur 0,8% auf und bei einem größeren O_2 -Angebot wäre die Reaktionsgeschwindigkeit, d. h. die gemessene Wärmetönung, sicher größer gewesen.

Für die Oxydationen D_{17} und D_{18} gelangte folgendes Ausgangsmaterial zum Einsatz:

D_{17} : 750 g Schnitt C_{30} – C_{21} aus der Destillation eines entsoierten Rodlebener Erdölgatsches

$$n_D^{80}: 1,4160, E_{P_{rot}}: 37,5^\circ C, \bar{M}: 288, \bar{C}: 20,4.$$

D_{18} : 750 g einer Mischung von

a) 475 g Rodlebener Oktadecan, 1. Hauptlauf

$$n_D^{88}: 1,4362, E_{P_{rot}}: 24,9^\circ C, \bar{M}: 247.$$

b) 275 g Schnitt C_{28} – C_{24} der gleichen Destillation wie bei D_{17}

$$n_D^{90}: 1,4212, E_{P_{rot}}: 47,6^\circ C, \bar{M}: 324.$$

c) Gemisch: $\bar{M} = 280, \bar{C} = 19,9.$

Wie ersichtlich, liegen die bei der Oxydation dieser Ausgangsprodukte für die Wärmetönung pro Stunde und Mol Einsatzparaffin er-

haltenen Werte deutlich niedriger als die bei der Verwendung von Rositzer Hartparaffin erhaltenen Werte. Dies bedeutet, daß

$$+ \frac{dH}{dt} = f(\bar{m}_p)$$

ist.

Damit ist nicht gesagt, daß die eigentliche Paraffinoxydation dn/dt (n = Mole aboxydiertes Paraffin) eine Funktion der Kettenlänge des Einsatzmaterials darstellt. Wie in einer nachfolgenden Mitteilung (5) gezeigt, sind die eigentliche Paraffinoxydation und die Aboxydation der entstehenden Fettsäuren zwei getrennt ablaufende Vorgänge, wobei nur die Fettsäureoxydation eindeutig kettenlängenabhängig ist.

Die beiden Werte von:

a) $\bar{C}_{25} : H/h \cdot \text{Mol Einsatzparaffin} = 7,3 \text{ kcal}$ und

b) $\bar{C}_{20} : H/h \cdot \text{Mol Einsatzparaffin} = 6,0 \text{ kcal}$

können lediglich als Beweis für die geringere Oxydationsgeschwindigkeit von Fettsäuren niederer Kettenlängen angesehen werden.

5.3 Die rechnerische Ermittlung der bei der PO auftretenden Wärmetönung bei Vorhandensein einer Gesamtbilanz der Inhaltsstoffe des PO-Endprodukts

In einer nachfolgenden Mitteilung (5) wird gezeigt, daß es möglich ist, mit Hilfe der Kennzahlenbestimmung zu Aussagen über die quantitative Zusammensetzung des Oxydats zu kommen. Als PO-Endprodukt ist die Summe aller entstehenden Verbindungen, also Oxydat, Kondensat und Abgas anzusehen.

Mit Hilfe dieser Gesamtanalyse am Endprodukt konnte nun auf Grund des Hessschen Satzes die bei der Oxydation freigewordene Enthalpie berechnet werden, da die Werte für die Verbrennungsenthalpien der auftretenden Produkte aus Tabellen entnommen werden konnten. Da in die Rechnung nur die Ausgangs- und die entstehenden Endprodukte eingehen, war es gleichgültig, welche Zwischenstufen bei der Oxydation durchlaufen werden.

Da infolge der konstanten Zunahme der Verbrennungsenthalpien innerhalb der homologen Reihe der Paraffine und Fettsäuren n (d. h. die Kettenlänge) beliebig variabel ist, konnte mit sogenannten Molinkrementen für die Bildung von Fettsäuren, Alkoholen, Ketonen, Esterbildung, CO , CO_2 usw. aus n -Paraffinen gerechnet werden. Geringe Unterschiede in der freiwerdenden Wärmetönung, die infolge verschiedener Stellung der funktionellen Gruppe im Molekül eventuell auftreten, konnten vernachlässigt werden, da diese für den Vergleich

Tabelle 2
Vergleich der gemessenen Wärmetönungen H* mit den unter der Annahme der Bildung echter Estergruppierungen aus den Kennzahlen errechneten Wärmetönungen

Nr.	H*	Fehler		H _K Annahme: Echte Ester- gruppierung	Abweichung von H* zu H _K		\bar{m}_p
		in kcal	in %		in kcal	in %	
D ₈	374,61 kcal	± 15,53	± 4,1	404,48 kcal	-29,87	- 8,0	353
D ₁₀	284,18 kcal	± 9,95	± 3,5	342,82 kcal	-58,64	-20,6	353
D ₁₁	273,58 kcal	± 6,66	± 2,4	334,65 kcal	-61,07	-22,3	353
D ₁₂	361,48 kcal	± 15,34	± 4,2	405,95 kcal	-44,47	-12,3	353
D ₁₃	334,77 kcal	± 8,78	± 2,6	387,82 kcal	-53,05	-15,8	353
D ₁₄	327,33 kcal	± 8,23	± 2,5	384,62 kcal	-56,93	-17,4	353
D ₁₅	318,85 kcal	± 9,40	± 2,9	393,99 kcal	-75,14	-23,6	353
D ₁₇	327,08 kcal	± 9,40	± 2,9	412,09 kcal	-85,01	-26,0	288
D ₁₈	320,91 kcal	± 7,23	± 2,3	350,87 kcal	-29,96	- 9,3	280
D ₂₂	316,06 kcal	± 9,22	± 2,9	376,01 kcal	-59,95	-19,0	353

H* = gemessene Wärmetönung; H_K = errechnete Wärmetönung.

der gemessenen mit der berechneten Wärmetönung nicht ins Gewicht fallen. Ebenso ist lediglich aus der Berechnung der Wärmetönung auf Grund der Verbrennungsenthalpien und der Zusammensetzung des Gesamtoxydats nicht auf einen bevorzugt endständigen oder bevorzugt statistischen Angriff des O₂ auf das Alkanmolekül zu schließen.

5.4 Vergleich der gemessenen mit den aus den Kennzahlen berechneten Reaktionsenthalpien

Tabelle 2 zeigt die, unter den im vorstehenden Abschnitt erörterten Bedingungen, errechneten und die im Verlaufe der einzelnen Oxydationen tatsächlich gemessenen Reaktionsenthalpien H.

Die berechneten Wärmetönungen liegen bei allen Versuchen zwischen 10,0–25,0 % höher als die gemessenen. Da unsere Apparatur, wie oben gezeigt, unmöglich mit einem Fehler von rund 20,0 % des Absolutbetrages

arbeitet, konnte dieser Fehler entweder infolge relativ hoher Fehler bei der Kennzahlenbestimmung oder durch eine falsche Grundannahme bei der Berechnung der Reaktionsenthalpie hervorgerufen werden.

Der erstere Fall ist wenig wahrscheinlich, da alle berechneten Wärmetönungen grundsätzlich um rund 20,0% zu hoch liegen und im Falle rein methodischer Kennzahlen-Fehler eher eine Streuung um die gemessenen Werte zu erwarten gewesen wäre. Wie spätere Rechnungen zeigten, kann der infolge der Ungenauigkeit der Kennzahlenbestimmung auftretende Fehler der berechneten Reaktionsenthalpie im schlimmsten Falle maximal $\pm 5,0\%$ betragen.

Es bestand also nur noch die Möglichkeit einer falschen Grundannahme bei der Berechnung der Reaktionsenthalpie mit Hilfe der Kennzahlen. Nach der Verseifung des Oxydats müßte eine der EZ entsprechende Menge von Alkoholen bzw. eine entsprechende Menge OH-Gruppen zu finden sein.

Tabelle 3
Vergleich der gemessenen Wärmetönungen H^* mit den unter der Annahme der Bildung von β -ketosäureähnlich reagierenden Produkten aus den Kennzahlen errechneten Wärmetönungen

Nr.	H^*	Fehler		H_K Annahme: β -Ketosäure	Abweichung von H^* zu H_K		\bar{m}_p
		in kcal	in %		in kcal	in %	
D ₈	374,61 kcal	$\pm 15,53$	$\pm 4,1$	313,72 kcal	+ 60,89 kcal	+ 16,3	353
D ₁₀	284,18 kcal	$\pm 9,95$	$\pm 3,5$	275,09 kcal	+ 9,09 kcal	+ 3,2	353
D ₁₁	273,58 kcal	$\pm 6,66$	$\pm 2,4$	264,02 kcal	+ 9,56 kcal	+ 3,5	353
D ₁₂	361,48 kcal	$\pm 15,34$	$\pm 4,2$	312,26 kcal	+ 49,20 kcal	+ 13,6	353
D ₁₃	334,77 kcal	$\pm 8,78$	$\pm 2,6$	303,70 kcal	+ 31,07 kcal	+ 9,3	353
D ₁₄	327,33 kcal	$\pm 8,23$	$\pm 2,5$	301,59 kcal	+ 25,74 kcal	+ 7,9	353
D ₁₅	318,85 kcal	$\pm 9,40$	$\pm 2,9$	308,44 kcal	+ 10,41 kcal	+ 3,3	353
D ₁₇	327,08 kcal	$\pm 9,40$	$\pm 2,9$	328,18 kcal	- 1,10 kcal	- 0,3	288
D ₁₈	320,91 kcal	$\pm 7,23$	$\pm 2,3$	281,73 kcal	+ 39,18 kcal	+ 12,2	280
D ₂₂	316,06 kcal	$\pm 9,22$	$\pm 2,9$	298,61 kcal	+ 17,45 kcal	+ 5,5	353

H^* = gemessene Wärmetönung; H_K = errechnete Wärmetönung.

Es steht aber der auf Grund der EZ zu erwartenden OHZ nur eine weitaus kleinere OHZ gegenüber (s. (5)). Gerade die aus der OHZ errechneten Mole Hydroxylgruppen müßten aber größer sein als die auf Grund der EZ errechneten Mole, da anzunehmen ist, daß nicht alle Hydroxylgruppen verestert oder laktonisiert vorliegen, sondern der überwiegende Prozentsatz in freier Form vorhanden ist.

Diese Diskrepanz wird unter der Annahme erklärlich, daß die EZ nicht nennenswert durch das Vorhandensein esterartiger Gruppierungen (echte Ester, Laktone, Laktide bzw. Estolide) entsteht, sondern infolge Alkalispaltung β -ketosäureartig reagierender Verbindungen bei der Verseifung zustande kommt. β -Ketosäuren erleiden hierbei bekanntlich eine Spaltung folgender Art:



Auch α - oder β -Hydroperoxyfettsäuren und ähnlich gebaute Verbindungen können an diesem Effekt beteiligt sein.

Nimmt man also an, daß die EZ nicht infolge echter Estergruppierungen zustande kommt und errechnet die Reaktionsenthalpie unter dieser Annahme, so erhält man die in Tab. 3 zusammengestellten Werte.

Wie ersichtlich stimmen die unter dieser Annahme errechneten Reaktionsenthalpien mit den gemessenen innerhalb der Fehlergrenzen gut überein. Die Streuung liegt zwischen -0.3% und $+13.1\%$.

Man kann also annehmen, daß bei der PO an Stelle echter esterartiger Gruppierungen vorwiegend bei der alkalischen Verseifung β -ketosäureähnlich reagierende Verbindungen entstehen. Die EZ kommt aber sicher nicht zu 100% infolge des Vorhandenseins derartiger Produkte zustande. Man muß auf Grund der Analysenbefunde, vorwiegend am Kondensat, durchaus die Bildung geringer Mengen echter esterartiger Gruppierungen (Laktone, Laktide, Estolide) gestatten. Dies beeinträchtigt aber die angestellten Berechnungen keineswegs in ihrem Aussagewert. Die gute Übereinstimmung innerhalb der angegebenen Fehlergrenzen läßt vermuten, daß die vorhandenen Differenzen zwischen dem in Wirklichkeit bestehenden Zustand des Endprodukts (hierzu gehört auch das Vorhandensein bei der Berechnung nicht erfaßter Äther usw.) und den von uns bei der Berechnung gemachten Annahmen so gering sind, daß sie meßtechnisch und analytisch nicht ins Gewicht fallen.

Abschließend kann auf Grund der erhaltenen Ergebnisse festgestellt werden:

In dem von uns untersuchten Temperaturbereich von 100–130° C muß bei der Verwendung von Mn-Stearat als Katalysator an Stelle echter Ester vorwiegend die Bildung von bei der alkalischen Verseifung β -ketosäureähnlich reagierender Produkte angenommen werden. Dies erklärt das Auftreten einer EZ am Oxydat und die Notwendigkeit des in der Technik benutzten UV-Ofens, in dem eine Säurespaltung vor sich geht. Diese Annahme steht innerhalb der Fehlergrenzen im Einklang mit der für die einzelnen Oxydationen gemessenen Wärmetönung. Inwieweit sich diese Verhältnisse bei der Verwendung anderer Katalysatoren und Variation der Ausgangsbedingungen ändern, wurde im Rahmen der vorliegenden Arbeit nicht untersucht. Auf Grund unserer Untersuchungen mußten wir annehmen, daß die Reaktion oberhalb 130° anders verläuft.

Leipzig, Institut für organische Grundstoffchemie.

Bei der Redaktion eingegangen am 4. Dezember 1956.