

Über die Oxydation von Kohlenwasserstoffen durch Luft

Von

Anton Kailan und Ludwig Olbrich

Aus dem I. chemischen Laboratorium der Universität in Wien

(Vorgelegt in der Sitzung vom 14. Juli 1927)

Von den Untersuchungen über die Oxydation von Paraffinen durch Luft oder reinen Sauerstoff sind die von Grün und seinen Mitarbeitern¹ und von Kelber² hervorzuheben.³ Grün verwendete für die planmäßige Untersuchung Pentatriacontan, durch das er bei 160° 6 Stunden lang einen gleichmäßigen Luftstrom von 1200 l in der Stunde schickte. Kelber arbeitete bei 150° mit Sauerstoff und erreichte in dem oxydierten Gemisch einen Gehalt von 40 bis 50% petrolätherlöslichen Fettsäuren, 3 bis 10% unverseifbaren Substanzen, neben wasserlöslichen und flüchtigen Säuren und anderen Verbindungen.

Ebenso wie Grün untersuchte auch Kelber die Oxydation auch in Gegenwart von geeigneten Katalysatoren.

Bei den nachstehend mitgeteilten zu Vergleichszwecken ausgeführten Versuchen⁴ wurde nur eine Durchleitungsgeschwindigkeit von 6 l Luft pro Stunde, beziehungsweise bei einem Versuch mit Naphthalin von 60 l pro Stunde angewandt, während allerdings die Versuchstemperatur bis zu 184° betrug, also erheblich höher war als bei den Versuchen der genannten Autoren. Trotzdem wurden, wohl infolge der so viel geringeren Durchleitungsgeschwindigkeit, beziehungsweise der Verwendung von Luft statt Sauerstoff nicht so starke Oxydationswirkungen erzielt.

I. Oxydation von Paraffin.

Durch 100 g rein weißes, krystallinisches Paraffin (Schmelzpunkt 56°, $d = \frac{99.4}{40} = 0.7581$, $C = 85.27\%$, $H = 14.67\%$),

¹ Ber. 53, 987, 1920; vgl. auch Zeitschrift für angewandte Chemie, 36, 125 (1923).

² Ber. 53, 66, 1567, 1920; daselbst Angaben über die ältere Literatur.

³ Vgl. auch Francis Francis und Mitarbeiter, Chem. Zentralblatt 1923, III, 849; 1924, I, 2240; 1926, II, 3035;

Journ. Chem. Soc., Bd. 1926, 2377.

⁴ Sie wurden von Ludwig Olbrich im Jahre 1923 ausgeführt.

das sich in einem in siedendes Anilin tauchenden Rohre befand, wurden stündlich 6 l durch Schwefelsäure, Kalilauge und Natronkalk gereinigt, vorgewärmte Luft gedrückt.

Nach einiger Zeit der Luftwirkung bei 183 bis 184° wurde das Paraffin im Oxydationsgefäße gelb und es begann ein Destillat in die Vorlagen überzugehen, das, wie schon frühere Arbeiten darlegen, aus einer gelben leichteren und einer farblosen, schwereren Schicht bestand. Das Paraffin wurde mit zunehmender Oxydationsdauer immer dunkler gefärbt. Die Trennung der verseifbaren von den unverseifbaren Bestandteilen erfolgte so, daß zuerst mit viel überschüssiger alkoholischer Kalilauge verseift, die erhaltene Lösung mit Petroläther und Wasser ausgeschüttelt und die Schichten getrennt wurden. Die wäßrig-alkoholische Schicht wurde mit verdünnter Salzsäure ausgekocht und die so abgeschiedenen Fettsäuren gut gewaschen und getrocknet. Die Petrolätherschicht wurde abgedampft und der Rückstand gewogen, woraus der Prozentgehalt an unverseifbaren Bestandteilen errechnet wurde. Nach 25 Stunden (Versuch Nr. 1) betrug das Gesamtgewicht des flüssigen Destillats 1·26 g. Die farblose und die gelbe Schicht, deren Volumina etwa im Verhältnis von 3:1 standen, wurden, soweit es möglich war, voneinander durch Abhebern getrennt. Die Säurezahlen waren für die erstere Schicht etwas höher als für die letztere, bei den Esterzahlen war das Verhältnis umgekehrt. Außerdem wurden noch von einem im Kühlerrohre erstarrten Produkte die Säure- (SZ) und Verseifungszahlen (VZ) bestimmt und sowohl vom verseifbaren als auch vom unverseifbaren Bestandteil des Rückstandes die Azetylsäure- (ASZ), Azetylverseifungs- (AVZ) und Azetylzahl (AZ).

Übersichtstabelle zu den Versuchen mit Paraffin.

(Versuchstemperatur 183 bis 184°.)

Nummer	Versuchsdauer (Stunden)	Rückstand.			
		Gesamtprodukt			
		SV	VZ	EZ	O ₂ %
1	25	2·65	11·15	8·5	1·48
2	50	6·48	19·87	13·39	—
3	50	6·18	25·82	19·64	3·5
4	100	10·82	28·29	17·47	4·25

Verseifbarer Bestandteil							
Nummer	Gewichts- prozent	SZ	VZ	EZ	ASZ	AVZ	AZ
1	1·46	181	765	584	22·9	237·7	214·8
2	4·44	146	447·6	301·6	19	192	173
3	4·84	128	533	405	23	181	158
4	8·04	134·6	351·9	217·3	23	146	123

Unverseifbarer Bestandteil.			
Nummer	ASZ	AVZ	AZ
1	1·7	19·3	17·6
2	2·8	20·8	18
3	0·6	16	15·4
4	3·5	22·5	19

Nummer	Versuchs- dauer (Stunden)	Destillat.								
		gelbes			farbloses			erstarrtes		
		SZ	VZ	EZ	SZ	VZ	EZ	SZ	VZ	EZ
1	25	52	95	43	76·3	76·5	0·2	37	54	17
2	50	74	113	39	76	76	—	45	83	38
3	50	74	111	37	78	80	2	50	80·6	30·6
4	100	98	111	13	75	—	—	—	—	—

Bei den Versuchen Nr. 1 und 2 wurde Phenolphthalein als Indikator verwendet, womit aber wegen der dunklen Färbung der Lösung nur sehr unsichere Werte erhalten wurden. Daher wurde bei Nr. 3 und 4 Alkaliblauf 6 B verwendet.

Die Menge des entstandenen Kohlendioxyds nimmt nahezu proportional der Einwirkungsdauer zu, denn es wurden nach 50 Stunden (Versuch 2) 0·1973 g gefunden gegenüber 0·1035 g nach 25 Stunden (Versuch 1). Zwischen den Viskositäten des oxydierten und des ursprünglichen Paraffins ergab sich bei 99·4° kein die Grenzen der Meßgenauigkeit überschreitender Unterschied.

In 100 Stunden werden durch 600 l Luft etwa 8% des Rückstandes in verseifbare Bestandteile verwandelt. Am raschesten nehmen Säurezahlen, Verseifungszahlen und Sauerstoffgehalt in den zweiten 25 Stunden¹ der Durchleitung zu. Im Verlaufe der Oxydation wächst im Rückstand der Prozentgehalt an hochmolekularen Säuren und Estern zu ungunsten von solchen niedrigeren Molekulargewichtes, da sich letztere relativ rascher verflüchtigen als sie nachgeliefert werden.

Bei dem Versuch Nr. 3 wurden nach bestimmten Zeiten Proben aus dem im Oxydationsrohr befindlichen Paraffin entnommen und davon Elementaranalysen ausgeführt.

Durchleitungsdauer in Stunden	Luftmenge	Sauerstoffgehalt in Prozenten	Zuwachs an O-Prozent
0	0	0·06	—
7	25	0·41	0·35
14	50	0·96	0·55
21	82	1·19	0·23
28	136	1·79	0·60
35	180	2·36	0·57
42	230	3·45	0·09
50	300	3·50	0·05

¹ Daß die Oxydationsgeschwindigkeit während der ersten 25 Stunden kleiner ist als während der folgenden, stimmt mit der Beobachtung Kelbers [Ber. 53. 1573 (1920)] überein, wonach es beim Erhitzen von nicht vorgewärmtem — nicht aber bei dem von vorgewärmtem — Paraffin im Sauerstoffstrom bei 150 bis 160° eine gewisse Zeit dauert, bis die Reaktion unter positiver Wärmetönung einsetzt. Nach Kelber deutet dies darauf hin, daß die Sauerstoffwirkung sekundärer Natur ist und erst nach Spaltung der Kohlenwasserstoffe einsetzt.

Die Dichte des bei Versuch Nr. 2 (100 g Paraffin mit 300 l Luft in 50 Stunden) erhaltenen Rückstandes betrug $d \frac{99 \cdot 4^\circ}{4^\circ} = 0 \cdot 7765$ gegenüber $d \frac{99 \cdot 4^\circ}{4^\circ} = 0 \cdot 7581$ bei Versuchsbeginn. Die Dichte der hier erhaltenen gelben Destillatschicht betrug $d \frac{25^\circ}{4^\circ} = 0 \cdot 853$, die der farblosen $d \frac{25^\circ}{4^\circ} = 0 \cdot 992$. Die letztere war eine wäßrige Lösung von niederen Fettsäuren, Alkoholen und Aldehyden. Jedenfalls konnte hier die Anwesenheit von reduzierenden Substanzen nachgewiesen werden.

II. Oxydation von Naphthalin.

Zu Vergleichszwecken wurden in der gleichen Apparatur noch Versuche mit Naphthalin und Toluol angestellt. Das käufliche Naphthalin wurde zur Reinigung sublimiert. Es hatte die Verseifungszahl 0.

Die Oxydationen wurden in der gleichen Versuchsanordnung wie beim Paraffin mit 100 g Naphthalin ebenfalls bei 183 bis 184° ausgeführt. Bei einem Versuche, bei dem 300 l Luft in 50 Stunden durch das Naphthalin durchgeschickt wurden, ergab sich für den grau gefärbten Rückstand die Säurezahl 0·29 und die Verseifungszahl 0·54. Die sehr geringen Mengen an Sublimat, die sich im Kühler vorfanden, verbrauchten auch beim Kochen kein Alkali. Während der Oxydation wurden 0·376 g CO₂ gebildet.

Wie man aus diesen Zahlen ersieht, ist das Naphthalin unter den Versuchsbedingungen widerstandsfähiger gegen den Luftsauerstoff als Paraffin. Auffallend ist nur die Menge der gebildeten Kohlensäure, da sie fast doppelt so groß ist als beim Paraffin unter den gleichen Versuchsbedingungen, während die Verseifungszahl rund 50mal kleiner ist. Im Rückstand wurde Phthalsäure qualitativ durch die Fluoreszänreaktion nachgewiesen.

Die zweite Oxydation wurde ebenso lange mit derselben Luftmenge ausgeführt, nur wurde mit dem Naphthalin 1 g Quecksilber verrieben. Der Rückstand wies die Säurezahl 0·26, Verseifungszahl 0·9, Acetylsäurezahl 0·11 und Acetylverseifungszahl 0·9 auf. Das entstandene Kohlendioxyd wog 0·3203 g. Die Säurezahl ist annähernd dieselbe wie beim ersten Versuch, die Verseifungszahl dagegen höher, was darauf hindeutet, daß Quecksilber auch hier, allerdings nur in sehr beschränktem Maße als Sauerstoffüberträger wirkt.

Bei dem dritten Versuche wurden in 5 Stunden 300 l Luft durchgedrückt. Der Rückstand hatte die Säurezahl 0 und die Verseifungszahl 0·25. Es ist somit die gleiche Luftmenge bei langsamer Durchleitung wirksamer als bei rascher. Immerhin gelingt es, wie aus der Verseifungszahl ersichtlich ist, durch Verzehnfachung der

durchgeleiteten Luftmenge die stündliche Oxydationswirkung unter den Versuchsbedingungen auf mehr als den sechsfachen Betrag zu erhöhen.

Bei dem vierten Versuche wurden in 100 Stunden 600 l Luft durchgeleitet und nach 100, 300, 500 und 600 l durchgeleiteter Luft die Säure- und Verseifungszahlen von den Oxydationsprodukten ermittelt; sie sind nachstehend angegeben:

Durchgeleitete Luftmenge in Litern	SZ	EZ	VZ
100	—	0·33	0·33
300	—	0·22	0·22
500	0·21	0·53	0·74
600	0·08	0·6	0·68

Das Endpunkt enthielt 0·1⁰/₀ »freien« von der Zersetzung herrührenden Kohlenstoff. Hier ist die Einwirkungsgeschwindigkeit im Gegensatze zu den Versuchen mit Paraffin zu Versuchsbeginn am größten.

III. Oxydation von Toluol.

1. Versuch.

Durch destilliertes Toluol, dessen Verseifungszahl 0 war, wurden bei 99·4° stündlich 6 l Luft durchgeleitet. Es waren nach

25 Stunden	SZ = 0	VZ = 0·26,
50 Stunden	SV = 0·34	VZ = 0·65.

Trotz der um 83 bis 84° niedrigeren Einwirkungstemperatur ist die Oxydationsgeschwindigkeit größer als beim Naphthalin. Auch ist im Gegensatze zu den Erfahrungen bei dem letzteren, aber übereinstimmend mit dem Verhalten des Paraffins, während der zweiten 25 Stunden eine größere Oxydationsgeschwindigkeit zu beobachten als während der ersten 25 Stunden.

2. Versuch.

100 g Toluol mit 1 g Braunstein wurden 50 Stunden mit 300 l Luft oxydiert.

SZ = 0	VZ = 0·128
--------	------------

Um die etwa als Mangansalz vorliegende Säure zu bestimmen, wurde der gesamte Rückstand mit verdünnter Schwefelsäure gekocht, dann Äther zugegeben, ausgeschüttelt und der Äther verdampft. Es hinterblieben 1·3214 g Rückstand, der die Säurezahl 0·58 und die gleiche Verseifungszahl hatte. Eine Vergrößerung der Oxydationsgeschwindigkeit findet somit durch den Braunsteinzusatz nicht statt.