Tabelle VI.

e) Ausgangsmaterial Ox.Pr.3. Einfluß der Konzentration der NaOH.
Einfluß des Lösungsmittels. Wässrige u. methylalkoholische Lösung.
(1/2 Std. Verseifung mit 20 % NaOH.)

Lfd. Nr.	Vers. Nr.	Vers.-Temp. °C	Konzentration d. wässr. NaOH in %	Rohsäure				Unverseifbares			Verluste %
				Ausbeute %	SZ.	VZ.	EZ.	Ausbeute %	SZ.	VZ.	
1	32	100	40	25,6	174	214	40	66,0	1	10	8,4
2	33	96-100	20	25,0	175	219	44	68,7	0	14	6,3
3	34	96-100	10	22,1	178	230	52	65,8	2	14	12,1
			Konzentrat.d.methylalkohol.NaOH								
4	35	84	29	22,7	178	221	43	70,7	0	14	6,7
5	36	77	20	20,2	181	221	40	68,8	1	11	11,0
6	37	72	10	16,7	182	224	42	70,6	0	11	12,7

Bemerkungen zu Tabelle VI: Die Verseifung mit verdünnteren wässrigen Laugen und mit methylalkoholischen Laugen führt im wesentlichen zu denselben Ergebnissen wie mit konz. wässrigen und bietet also keine Vorteile. Die Ausbeuteverringerung an Rohsäure ist nur scheinbar durch veränderte Extraktionsbedingungen hervorgerufen. Die Säuren gehen bei Gegenwart von viel Alkohol bzw. Wasser zum Teil in die Waschflüssigkeit.

Tabelle VII.

f) Einfluß der Verseifungsbedingungen auf die Carbonyl- und Hydroxylzahl von Rohsäure und Unverseifbarem. Ausgangsmaterial Ox.Pr.3. CO-Z.= 38; OH-Z.= 25.

Lfd. Nr.	Vers. Nr.	Verseifungsbedingungen			Rohsäuren					Unverseifbares		
		Vers. Dauer Std.	Temp. °C	% Alkali	SZ.	VZ.	EZ.	CO-Z.	OH-Z.	VZ.	CO-Z.	OH-Z.
1	22	½	100	80 Na_2CO_3	174	235	61	36	31	21	41	21
2	23	½	100	90 "	174	230	56	39	32	18	39	22
3	24	½	96	100 "	176	230	54	34	30	20	37	21
4	25	½	85-90	200 "	157	213	56	32	27	24	36	21
5	5	½	100	80 NaOH	168	221	53			14		23
6	1	½	15-20	90 "	176	223	47	35	28	17	36	26
7	3	½	50	90 "	171	216	45	41	36	11	35	23
8	10	½	150	80 "	184	225	41	36	31		39	21
9	6	½	100	90 "	174	214	40	39	37	10	38	20
10	7	½	100	100 "	176	214	38	39	32	7	38	22
11	12	½	150	100 "	183	216	23	34	28	8	36	24
12	27	½	100	300 "	160	185	25	36	39	8	32	23
13	31	5	105-110	300 "	175	199	24	26	33	4	34	15
								(Verharzg.)				

Bemerkungen zu Tabelle VII: In vorstehender Tabelle sind CO-Z. und OH-Z. von Rohsäure und Unverseifbarem mit steigenden Verseifungsgraden (fallende Esterzahlen) aufgetragen. Es zeigt sich weder für CO- noch OH-Zahl ein Gang. Die Bildung von OH-Gruppen aus den schwer verseifbaren "Estern", wie sie gelegentlich beobachtet wurde, kann aus dieser Versuchsreihe nicht abgeleitet werden.

g) Die Weckerdestillation der Rohsäuren

ergab keine wesentlich neuen Gesichtspunkte, weshalb auf ausführliche Zahlenangaben verzichtet wird. Hohe Esterzahlen gehen bei der Weckerdestillation etwas zurück. Für die Farbe der Weckersäure ist es nahezu gleichgültig, ob von hellen oder dunklen Rohsäuren ausgegangen wird.

Beispiel:

	Rohsäure			Weckersäure				
		Farbe ¼"-Wanne			Farbe ¼"-Wanne		Farbe 6"-Wanne	
Lfd. Nr.	EZ.	rot	gelb	EZ.	rot	gelb	rot	gelb
1	56	1,1	12	41	0,25	2,8	9,2	28
2	59	1,8	15	42	0,2	2,5	9,7	20
3	39	25,1	53	36	0,35	3,2	14,7	38
4	28	7,3	36	30	0,2	2,0	6,8	28 .

h) Versuche zur Aufhellung der rohen Seifenlösung.

1.) Nach 1-2 tägigem Stehen der Rohseifenlösung mit H_2O_2 erfolgt starke Aufhellung derselben, die beim Trocknen im Walzentrockner hellere Rohseife ergibt als die Kontrolle ohne H_2O_2.[1)]

2.) Durch kurzes Einleiten von Chlor in die Rohseifenlösung bei schwach alkalischer Reaktion erfolgt sofort starke Aufhellung. (Fällung mit Säure liefert eine weiße salbenartige, wasser- und salzhaltige Fettsäureemulsion.) Z.B.

	Farbe ¼"-Wanne rot	gelb	
Säure aus roher Seifenlösg.	2,6	21	
" " m.Chlor behandelter Seifenlösg.(Extrakt.mit Aether bei Zimmertemperatur)	0,1	2,5	(nach 14 stündig.Stehen (noch nicht nachgedun- (kelt.

1) Siehe auch O.Z.9358.

Die durch Behandlung der freien Rohsäuren mit Chlor gewonnenen hellen Säuren waren nach 1-2 tägigem Stehen wieder nachgedunkelt, während die Rohsäuren, die aus der mit Chlor behandelten Seifenlösung erhalten worden waren, nach 14-tägigem Stehen keine Nachdunkelung aufwiesen.

i) Vergleich der mit NaOH (niedere E.Z.) und Na_2CO_3 (hohe E.Z.) gewonnenen Rohseifen.

Da bei der Sodaverseifung die Menge der erhaltenen Fettsäuren etwa die gleiche ist, wie bei der Laugenverseifung, die Esterzahl der Säuren der Sodaverseifung dagegen erhablich höher ist, wurden Waschversuche mit Seifen, die nach beiden Verfahren hergestellt waren, vorgenommen. Die aus diesen Seifen gewonnenen Fettsäuren hatten folgende Kennzahlen:

Rohseife 11_1: Gewonnen durch ½-stündige Verseifung bei 150° im Autoklaven mit 90 % NaOH.
S.Z.: 186; V.Z.: 231; E.Z.: 45.

Rohseife 11_2: Gewonnen durch ½-stündige Verseifung bei 80-90° mit 90 % Na_2CO_3.
S.Z.: 170; V.Z.: 245; E.Z.: 75.

Das Ergebnis der Waschprüfung ist im folgenden Kurvenbild enthalten. Die Waschwirkung der durch Sodaverseifung gewonnenen Rohseife schien besser zu sein (nur 1 Vergleichsversuch!).

4.) Zusammenfassung.

Mit steigenden Mengen Lauge, Erhöhung der Verseifungstemperatur, längeren Verseifungszeiten erfolgt

1.) eine Erniedrigung der Ester- und Verseifungszahlen sowohl in der Säure als auch im Unverseifbaren (ein Ansteigen der Säurezahlen der Säure erfolgt eindeutig nur mit der Verseifungstemperatur);

2.) eine Farbvertiefung der Rohsäuren;

3.) eine nur geringe Ausbeuteerhöhung der Rohsäuren (mit 80 % NaOH bzw. Na_2CO_3 werden nahezu dieselben Mengen Rohsäure als mit 100 % erhalten; mit 70 % starker Ausbeuteabfall);

4.) praktisch keine Beeinflussung des Carbonyl- und Hydroxylgehaltes;

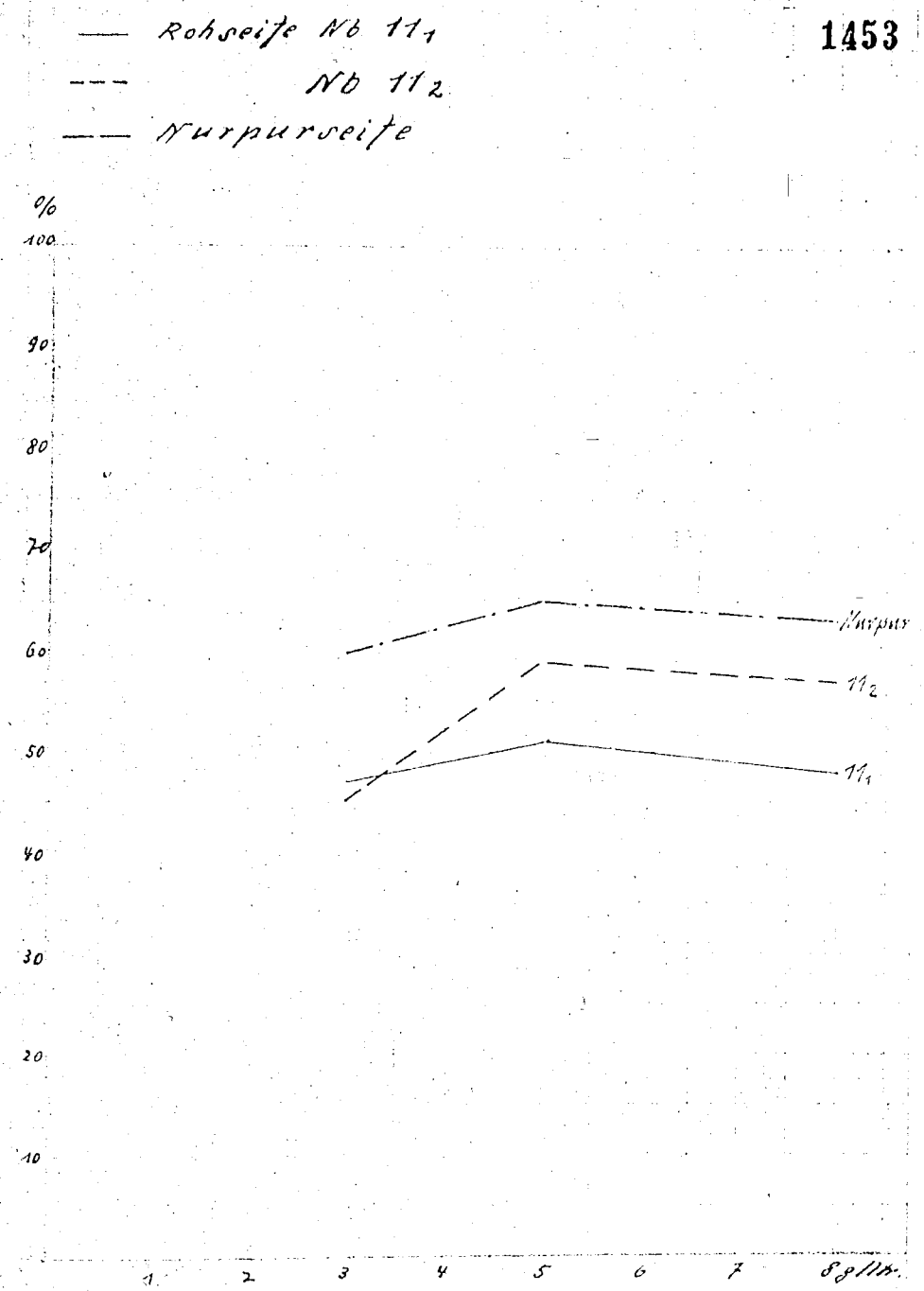
5.) praktisch keine Beeinflussung der Farbtiefe der Weckersäuren.

Ein Vergleich der Verseifung mit Natronlauge und mit Soda ergab, daß die aus der Sodaverseifung erhaltenen Rohsäuren bei gleicher Ausbeute eine höhere Esterzahl aufwiesen. Eine Verschlechterung der Waschwirkung der Rohseife findet nicht statt.

gez.: M. Neber

gez. G. Wietzel

Vorstehende Versuche wurden in der Zeit von Ende April bis Ende Juni 1937 in der Gruppe Dr. Luther ausgeführt.



8 °h. Wasser 1 g. Soda/ltr Mesch. I ½ Std. gekocht. 1:20

B'wolle Hoe 28.1.37.

14.7.37.

Stickstoff-Buchofer Up.

Lab.Bericht Nr. 1497
vom 14.Okt.1937.

Dr.H.Schlüter:

Verbrennungswärmen von Butylchloriden.

I.G.Farbenindustrie Aktiengesellschaft, Ludwigshafen am Rhein
Analytisches Laboratorium Oppau.

den 14.Oktober 1937.

Verbrennungswärmen von Butylchloriden.[1]

In den letzten Jahren haben die aliphatischen Alkylchloride und namentlich die niederen Glieder der entsprechenden homologen Reihen steigende Bedeutung als Ausgangsstoffe für die technische Synthese u.a. von Kautschuk und Kunststoffen gewonnen. Infolgedessen machte sich verschiedentlich das Bedürfnis geltend, die Verbrennungs- und Bildungswärmen solcher Stoffe entweder nachzuprüfen oder durch erstmalige Bestimmung dieser Werte Lücken in den Tabellen auszufüllen, deren man zur Berechnung des thermischen Vorganges und damit zur Aufstellung der Energiebilanzen bedurfte.

Auf Veranlassung von Leuna wurden in diesem Zusammenhang nach der bei der Verbrennung von Aethylchlorid[2] bewährten Methode die Verbrennungswärmen von Normal - α Butylchlorid und Normal - β Butylchlorid bestimmt, für die keine Angaben in der Literatur vorhanden waren. Lediglich für das isomere Isobutylchlorid $(CH_3)_2 . CH . CH_2 . Cl$ sind experimentell erhaltene Werte zu finden.

Die beiden Butylchloride wurden uns von der Firma Schuchardt, Görlitz, unter den Bezeichnungen Butylchlorid normal und Butylchlorid normal sekundär geliefert. Ihre Reinheit wurde durch die Bestimmung der Brechungsexponenten und durch Elementaranalyse geprüft. Dabei zeigte sich, dass das erste Präparat im Brechungsindex ($n_D^{20°}$ = 1,4000) mit dem Literaturwert aus den Landolt-Börnstein'schen Tabellen praktisch völlig

1) Lab.JournalDr.Schl.4, S.85/88
2) Lab.Bericht Ammon.Lab.Op. Nr.1414 (1935).

übereinstimmte und zugleich die theoretische Zusammensetzung hatte. Das zweite Präparat erwies sich nach Brechungsindex und Elementaranalyse als nicht ganz so rein, doch dürfte die Verunreinigung unter 0,5 % betragen haben.

Beide Substanzen wurden in Gelatinekapseln gewogen und unter Zusatz von 25 ccm einer neutralen wässerigen Lösung mit etwa 0,5 % arseniger Säure in einer platinierten Berthelot - Mahler'schen Verbrennungsbombe mit verdichtetem Sauerstoff von 35 Atm. verbrannt. Nach dem Vorschlag von W.A.Roth[1] wurde der Luftstickstoff in der Bombe durch längeres druckloses Durchspülen mit Sauerstoff vor dem Aufkomprimieren entfernt und so die Bildung von Salpetersäure während der Verbrennung verhindert. Dadurch wurde die Analyse der flüssigen Verbrennungsprodukte und die Berechnung der Korrekturen vereinfacht. (+)

Von der gemessenen Wärmetönung wurden folgende Korrekturen abgezogen:

1) die elektrische Zündenergie
2) die Verbrennungswärme der Gelatinekapsel (4434 cal/g)
3) die Verbrennungswärme des Zündfadens (1,22 cal/cm)
4) die Oxydationswärme von As_2O_3 zu As_2O_5 (19,05 Kcal/Mol)

(+) Zur Sicherheit wurden jeweils nach der Verbrennung die gasförmigen Reaktionsprodukte durch Einleiten in Jodkalilösung auf Chlorfreiheit geprüft.

Die Ergebnisse der Versuche zeigen nachstehende Tabellen.

---

1) Vergl. Anhang zum ersten Bericht der ständigen internationalen thermochemischen Kommission 1937.

1) Normal - α - Butylchlorid.

		Vers.1	Vers.2	Vers.3
C_4H_9Cl-Einwage	mg	181,4	202,0	192,2
Wärmetönung unkorr.	cal	1919,2	2075,0	2003,2
Kapsel (Einwage	mg	143,2	145,0	146,4
(Verbr.Wärme	cal	635,0	643,0	649,1
As_2O_5 (Gewicht	mg	1,4	8,0	4,7
(Oxyd.Wärme	cal	0,2	1,1	0,6
Zündung+Zwirnsfaden	cal	33,7	32,4	38,7
Gesamtkorrektur	cal	668,9	676,5	688,4
Wärmetönung korr.	cal	1250,3	1398,5	1314,8
Verbrennungswärme Q	cal g	6892,5	6923,4	6843,0

Die Verbrennungswärme $Q_{v(flüss.)}$ von flüssigem Normal - α - Butylchlorid bei konstantem Volumen beträgt demnach:

$Q_{v(flüss.)} = 6886,5 \pm 29$ cal/g = $637,1 \pm 2,7$ Kcal/Mol

Umgerechnet auf konstanten Druck ergibt sich:

$Q_{p(flüss.)} = 6900 \pm 29$ cal/g = $638,3 \pm 2,7$ Kcal/Mol

Das ist die Verbrennungswärme des flüssigen Normal - α - Butylchlorids bei konstantem Druck und bei Verbrennung zu gasförmigem Kohlendioxyd, flüssigem Wasser und verdünnter wässeriger Salzsäure.

Einen angenäherten Wert für die Verdampfungswärme L von α-C_4H_9Cl erhält man durch Anwendung der Trouton'schen Regel, wobei die Konstante gleich 21 gesetzt wurde. Die Verdampfungswärme ergibt sich zu L = -7,5 Kcal/Mol.

Um diesen Betrag ist deshalb die Verbrennungswärme des Dampfes höher als die der Flüssigkeit.

Die Bildungswärme B_p von Normal - α - Butylchlorid aus den Elementen, wobei der Kohlenstoff als Diamant eingesetzt wurde, entsprechend $4\ C + 9\ H + Cl = C_4H_9Cl_{(flüss.)} + B_p$ ergibt

$$B_{p(flüss.)} = +\ 52{,}5\ Kcal/Mol.$$

2) Normal - β - Butylchlorid.

			Vers.1	Vers.2	Vers.3
C_4H_9Cl-Einwage		mg	141,7	136,4	146,9
Wärmetönung unkorr.		cal	1587,0	1587,0	1718,4
Kapsel	Einwage	mg	133,5	139,3	155,5
	Verbr.Wärme	cal	591,9	617,8	689,6
As_2O_5	Gewicht	mg	0,0	6,0	0,9
	Oxyd-Wärme	cal	-	0,8	0,1
Zündung+Zwirnsfaden		cal	37,1	40,8	36,0
Gesamtkorrektur		cal	629,0	659,4	725,7
Wärmetönung korr.		cal	958,0	927,6	992,7
Verbrennungswärme Q		cal/g	6760	6800	6757

Die Verbrennungswärme $Q_{v(flüss.)}$ von flüssigem Normal - β - Butylchlorid bei konstantem Volumen beträgt demnach:

$$Q_{v(flüss.)} = 6772 \pm 18\ cal/g = 626{,}6 \pm 1{,}7\ Kcal/Mol$$

Umgerechnet auf konstanten Druck ergibt sich

$$Q_{p(flüss.)} = 6787 \pm 18\ cal/g = 627{,}8 \pm 1{,}7\ Kcal/Mol$$

Die Verdampfungswärme von β - C_4H_9Cl beträgt etwa $L = -7{,}3$ Kcal/Mol. Um diesen Betrag ist demnach die Verbrennungswärme des Dampfes höher einzusetzen.

Die Bildungswärme B_p von Normal - β - Butylchlorid aus den Elementen, wobei der Kohlenstoff als Diamant eingesetzt wurde, entsprechend $4\ C + 9\ H + Cl = C_4H_9Cl_{(flüss.)} + B_p$ ergibt:

$$B_{p(flüss.)} = +\ 63{,}0\ Kcal/Mol$$

Es wurde eingangs erwähnt, dass in der Literatur von den Verbrennungswärmen der isomeren Butylchloride nur die des Isobutylchlorids bekannt ist. Leider wurden die betreffenden Untersuchungen von Thomsen nicht unter vergleichbaren Versuchsbedingungen angestellt, wie überhaupt bei der Bestimmung der Verbrennungswärmen chlorhaltiger Substanzen wenig Wert auf eine gemeinsame Grundlage gelegt worden ist. Kharasch hat im Auftrage des Bureau of Standards in einer zusammenfassenden Arbeit über "die Verbrennungswärmen organischer Verbindungen" im Jahre 1929[1] das vorhandene Material gesichtet und zur Ermöglichung der Vorausberechnung von Verbrennungswärmen noch nicht untersuchter Stoffe eine Formel aufgestellt, die weitgehend strukturabhängige, empirische Korrektionsglieder für alle möglichen Atomgruppierungen enthält. Jedoch hat er darauf verzichtet, den Einfluss des Eintritts von Halogenen ins Molekül rechnerisch zu berücksichtigen, weil ihm dazu die Versuchsfehler zu gross erschienen sind. Auf Grund unserer zahlreichen Bestimmungen der Verbrennungswärme des Aethylchlorids und der Erfahrungen mit anderen Alkylchloriden haben wir das dem Eintritt eines Chloratoms ins Molekül entsprechende Korrektionsglied für die Kharasch'sche Formel zu 12 Kcal/Mol berechnet und diesen Wert zur Berechnung der Verbrennungswärmen aller bisher von uns untersuchten Alkylchloride benutzt. Kharasch berechnet die molare Verbrennungswärme bei konstantem Druck im flüssigen Zustand nach:

$$Q_{p(flüss.)} = 26{,}05 \cdot N + n_1 \cdot a + n_2 \cdot b + n_3 \cdot c \quad \text{usw. Kcal/Mol}$$

Dabei ist N die Summe der Valenzen und zwar C = 4; H = 1; O = -2; N = 0; Cl also = -1, a, b, c .... sind strukturabhängige Korrektionsglieder, z.B. für die einfache Doppelbindung: c = +13,0 Kcal, und es bedeuten n_1, n_2, n_3 usw. die Anzahl der jeweiligen Bindungsarten.

In der folgenden Tabelle ist eine Uebersicht der molaren Verbrennungswärmen der bisher von uns im Analytischen Laboratorium Oppau untersuchten Chlorverbindungen und der Vergleich zwischen den gefundenen und berechneten Werten gegeben.

1) Research Papers Nr.41 des Bureau of Standards.

Substanz	Formel	N	Berechnung	Q_p ber. Kcal	Q_p gefd. Kcal	Diff Kcal	Abweich. %
Vinylchlorid	C_2H_3Cl	10	26,05.10+13 +12	285,5	290,7	+5,2	+1,8
Aethylchlorid	C_2H_5Cl	12	26,05.12 +12	324,6	324,5	-0,1	<-0,1
β-Chlorbutadien	C_4H_5Cl	20	26,05.20+2.13+12	559,0	567,4	+8,4	+1,5
Dichlorbutan	$C_4H_8Cl_2$	22	26,05.22+2.12	597,1	603	+5,9	+1,0
α-Butylchlorid	C_4H_9Cl	24	26,05.24 +12	637,2	638,3	+1,1	+0,2
β-Butylchlorid	C_4H_9Cl	24	26,05.24 +12	637,2	627,8	-9,4	-1,5
			Durchschnittliche Abweichung :				± 1 %

Wie man aus der Aufstellung ersieht, ist die Uebereinstimmung der gefundenen und berechneten Werte im ganzen befriedigend und zumal für technische Ueberschlagsrechnungen in vielen Fällen sicher als ausreichend zu bezeichnen.

Es ist möglich, dass man später bei Vorliegen eines noch grösseren Versuchsmaterials darüber Aussagen machen kann, ob die Stellung des Chloratoms neben einer Doppelbindung, neben einem anderen Halogenatom, in α - oder in β - Stellung weitere Gesetzmässigkeiten erkennen lässt.

Zusammenfassung.

Es wurden in der kalorimetrischen Bombe die Verbrennungs= wärmen von Normal-α-Butylchlorid und von Normal-β-Butylchlorid bestimmt. Dabei ergab sich:

n -α- Butylchlorid

$Q_{v(flüss.)}$ = 6886,5 ± 29 cal/g = 637,1 ± 2,7 Kcal Mol f.konst.Vol.
$Q_{p(flüss.)}$ = 6900 ± 29 " = 638,3 ± 2,7 " " f.konst.Druck
und daraus die Bildungswärme $B_{p(flüss.)}$ = + 52,5 Kcal Mol

n -β- Butylchlorid

$Q_{v(flüss.)}$ = 6772 ± 18 cal g = 626,6 ± 1,7 Kcal Mol f.konst.Vol.
$Q_{p(flüss.)}$ = 6787 ± 18 " " = 627,8 ± 1,7 " " f.konst.Druck
und daraus die Bildungswärme $B_{p(flüss.)}$ = + 63 Kcal Mol.

Ferner wurde eine Zusammenstellung der molaren Verbrennungs= wärmen der bisher im Analytischen Laboratorium Oppau untersuch= ten Chlorverbindungen gegeben und gezeigt, dass sich die gefun= denen Werte aus der Formel von Kharasch /mit einem durchschnitt= lichen Fehler von ± 1 % errechnen lassen. Somit hat die Berech= nungsmethode eine für technische Ueberschlagsrechnungen meistens ausreichende Genauigkeit.

Schlüter

Analytisches Laboratorium Oppau, 14.Okt.1937.

/unter Benutzung des von uns bestimmten Korrektionswertes von 12 Kcal für 1 Chloratom.

Stickstoff-Bücherei Op.

~~Herrn Dr. Blümmel~~

1462

AMMONIAKLABORATORIUM OPPAU

Labor.-Bericht Nr. 1500

vom 29. Oktober 1937

Dr. B. Weiß

Ein neuer Destillationsapparat.

gez. Grimme

29.Oktober 1937/Si.

Beim Destillieren hochsiedender Substanzen, wie z.B. Fettsäuren, Wachsen, Paraffinen usw. in den gewöhnlichen Destillationsapparaten besteht immer die Gefahr, daß durch Überhitzung des Gutes eine mehr oder minder starke Zersetzung desselben stattfindet.

Wie beobachtet wurde, kann die Temperaturdifferenz zwischen Übergang und Boden beim Destillieren im Claisenkolben bis 100° betragen.

Um diesem Übelstand zu begegnen, wurde von H i c k m a n [1] eine besondere Destillationsapparatur entwickelt, deren wesentliche Charakteristica sind: Großer Destillationsraum, geringe Steighöhe der Dämpfe und große Kühlfläche für die Dämpfe.

Diese Apparatur ist aber nur zum Destillieren kleiner Mengen geeignet.

Es wurde daher für den Gebrauch im Laboratorium in Anlehnung an die Angaben von Hickman eine andere Apparatur entwickelt, welche gestattet, größere Mengen Substanz zu destillieren. Sie sei im folgenden beschrieben.

Wie aus der Zeichnung (1) ersichtlich, besteht die Apparatur aus folgenden Teilen:

A) Dem runden Destillationsgefäß mit 4 Tuben. Inhalt 1 - 2 Ltr. In dieses ist eingeschmolzen der weite Ausgang (B) für die nach unten abziehenden Dämpfe. Letzterer besitzt oben einen Kragen mit Träufelspitzen, welcher verhindern soll, daß heraufkriechendes

---

1) The Laboratory 1931, 4, S. 42

Gut in den Ausgang kommt. Am unteren Ende trägt das Ausgangsrohr eine Ablaufspitze, um eine Überhitzung des Schliffes zu vermeiden.

C) Dem Rückflußkühler, welcher vorteilhaft aus Quarz angefertigt wird.

D) Der Siedecapillare.

E, F) Den beiden Thermometern.

G) Dem elektrischen Heizbad.

H) Dem Asbestschutz gegen Wärmeverluste.

I) Der Vorlage. Als solche eignet sich besonders die von F. Schwarz [2] angegebene Form oder eine entsprechend umgebildete Pauly Vorlage.

Die Bedienung des Apparates ist einfach. Man füllt die untere Kugelhälfte zu etwa 2/3 mit dem zu destillierenden Gut. Setzt das Vacuum an und destilliert mit einer Geschwindigkeit von 1-2 Tropfen in der Sekunde.

Die größte Temperaturdifferenz zwischen dem oberen und dem unteren Thermometer beträgt 25°.

Der Apparat wurde benutzt zum Destillieren von hohen Fettsäuren und Wachsen. Besonders bewährt hat er sich zur Destillation und Fraktionierung von Mineralölen.

Eine technische Ausführung desselben (siehe Zeichnung 2) läuft im Betrieb von Herrn Dr. Hartmann Op. 3g zu voller Zufriedenheit.

---

2) Grün. Fette u. Wachse 1925 I, S. 231

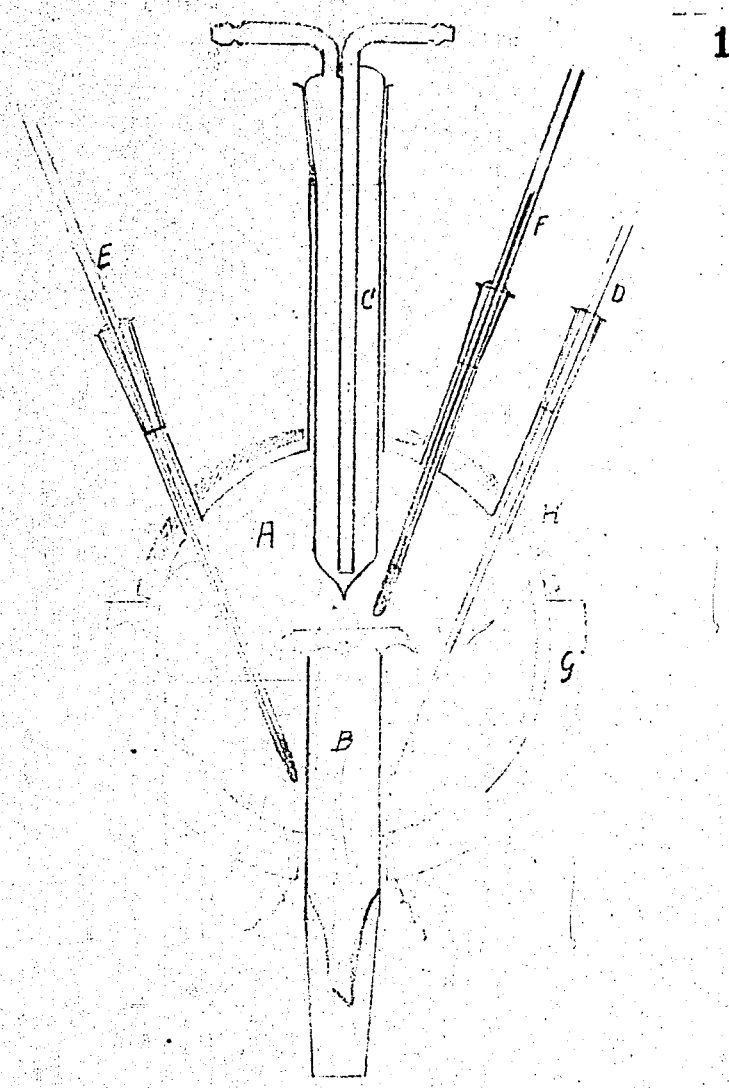
Zusammenfassung.

Es wird ein neuer Destillationsapparat angegeben, welcher gestattet, hochsiedende Substanzen schonend zu destillieren. Er ist besonders geeignet zur Destillation von Mineralölen und deswegen auch in einer für den Betrieb geeigneten Form ausgeführt worden.

pa Weiß

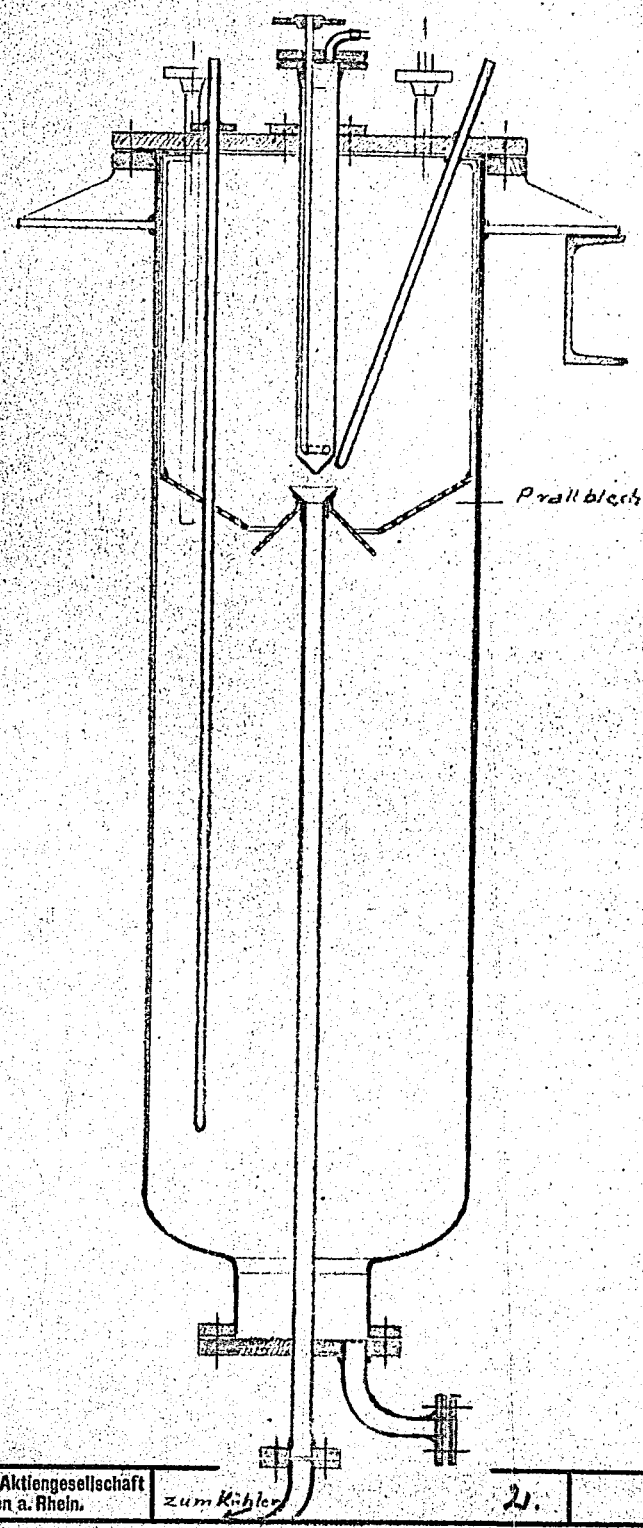
Die Versuchsarbeiten wurden neben anderen Arbeiten in der Gruppe Jahrstorfer im Januar 1937 ausgeführt.

1466



I.G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft Ludwigshafen a. Rhein.	1.) 25. X. 37.	Weis

DIN-Format A 4 (210x297)


1467
Prallbleche
I.G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft
Ludwigshafen a. Rhein.
zum Kühler
21.
Weiß
DIN-Format A 4 (210x297)

Stickstoff-Bücherei Op.

~~Herm Dr Berger z. Gebr.~~

1468

AMMONIAKLABORATORIUM OPPAU

Labor.Bericht Nr. 1502

7. Dezember 1937 .

Dr.Luther
Dr. Harder
Dr. Berger

Ergebnis der Destillation von Rohfettsäuren nach dem Bamag-Wecker-Verfahren in Heilbronn.

Den 7. Dezember 1937
GB

von Grüner

Zusammen mit der Lurgigesellschaft wurden Ende 1936 Versuche darüber angestellt, wie sich die Lurgiapparatur für die Destillation von Fettsäuren eignet[1].

Das Ergebnis war, daß mit der langen Verweilzeit in der Apparatur eine Schädigung der Produkte unvermeidlich erschien.

Nachdem die Bamag als Nachfolgerfirma der Veredelungsgesellschaft für Öle und Fette eine neue Wannenkonstruktion entworfen und eine aus einer Wanne bestehende Apparatur bei der Fa. Hagenbucher & Sohn, Heilbronn, zur Entsäuerung von Speisefetten aufgestellt hatte, war es möglich, das Weckerverfahren, das im Versuchsbetrieb Op. 143 und in Baton Rouge mit guten Ergebnissen ausgeführt wird, dort auch im Großen zu erproben, um eine Entscheidung treffen zu können, nach welchen Destillationsverfahren in der zu errichtenden Großanlage destilliert werden soll.

Zwei Versuche wurden ausgeführt :

A. Mit Rohsäure aus Riebeckparaffin.
B. Mit Rohsäure aus Fischergatsch.

Über den Versuch A wurde seinerzeit in dem Journalauszug 146 berichtet; er wurde mit den Aufzeichnungen zum Versuch B zu dem vorliegenden Bericht vereinigt.

Da der Versuch B, auf den Erfahrungen des Versuches A fußend, inbezug auf die Versuchsdaten zuverlässigere Werte lieferte, wurde eine Beschreibung der Apparatur und Arbeitsweise erst im Teil B gegeben.

---

1) Labor.Ber.Nr.1455 von Dr. Harder und Dr. Luther vom 14.12.36. "Die Destillation von Rohsäuren aus der Paraffinoxydation nach dem Wecker- und nach dem Lurgi-Verfahren."

25. Oktober 1937.
Si/GB

A.

Ergebnis der Destillation von Rohfettsäuren (Basis Riebeck-Hartparaffin) nach dem Wecker-Verfahren in Heilbronn.

Zur Destillation wurden in einem verbleiten Kesselwagen 10 256 kg Rohsäuren aus Riebeck-Hartparaffin, die aus der 1937er Betriebsperiode (Hd-Versuche) in Op. 143 stammten, nach Heilbronn gesandt. Zur Verarbeitung gelangten 9 908 kg, wovon an Rückläufen und Proben 175,5 kg abgingen. Netto wurden daher 9 732,5 kg destilliert.

Das Ergebnis wurde uns im Schreiben der Fa. C. Hagenbucher & Sohn vom 18.9.37.[1] und im Schreiben der Veredelungsgesellschaft für Öle und Fette m.b.H., Berlin, vom 21.9.37.[2] mitgeteilt. Die Destillate und Rückstände wurden nach Oppau gesandt, nachdem 5 t Seifenfettsäurefraktion direkt von Heilbronn an die Fa. Mouson, Frankfurt am Main, geschickt worden waren. Die Ausbeuten und Untersuchungsbefunde sind in folgenden Übersichten (I, II u. III) zusammengestellt. Hierin wurde gleichzeitig das Ergebnis einer Laboratoriums-Weckerdestillation (Einsatz 100 g) mit aufgeführt. Da die Temperaturgrenzen in der Großdestillation etwas anders gehalten sind als in der Labordestillation, sind die Ergebnisse nicht streng vergleichbar.

---

1) Siehe Anlage 1
2) " Anlage 2

I. Ausbeuten.

Lfd. Nr.	Produkt	Fraktion	Temp. °C	Menge in Gewicht	% bezog. a. Rohfettsäure	Faß Nr.
	a) Technische Destillation in Heilbronn (4-5 mm).					
1	Rohfettsäure	-	-	9732,5 kg	100	
2	Fraktion	I	bis 120	786,5 kg	8,1	1-5
3	"	II	120-260	5986,0 "	61,5	6-42
4	"	III	260-285	775,5 "	8,0	43-47
5	Weckerrückstand	-	über 285	1814,0 "	(18,6)	61-67
	Für Destillation auf Pech eingesetzter Weckerrückstand	-		849,0 "		
6	Fraktion	IV	285-350	419,0 kg	9,2	48-50
7	Rückstand Pech	-	über 350	430,0 "	9,4	6 Eimer
8	Wasser				2,5	
9	Verluste				1,3	
					100,0%	
	b) Laboratoriumsdestillation in Oppau (1-2 mm) (Nr.2005).					
1	Rohfettsäure			100,0 g	100,0	
2	Fraktion	I	bis 135		9,0	
3	"	II	135-260		59,0	
4	"	III	260-300		10,0	
5	Rückstand		über 300		9,0	
6	Verluste + Wasser + Kondensat in der Vorlage				13,0	
					100,0%	

II. Analyse der Destillation und Rückstände.

Produkt	SZ.	VZ.	EZ.	CO-Z.	JZ.	% UV.	% Weckerr. bis 280°	Smp.	Farbe Zoll rot	Farbe Zoll gelb
Rohsäure	228	236	0			2.2	11			
a) Technische Destillation in Heilbronn										
Frakt. I bis 120°	388	394	6	11	6	0.6				
" II 120-260°	233	239	6	23	0	1.4			6 2.5	
" III 260-285°	174	199	17	28	19	2.8			3.5	
Rückstd.v.III[1]	87	163	76	205	22	9,0		57°	1 3.0	15.5
Frakt. IV 285-350°	146	180	34	25	39	10.8			1 7.0	42.0
Rückstd.v.IV	34	98	64	202	46	20.4				
b) Labor.-Destillation in Oppau (Nr. 2005)										
Frakt. I 0-135°	377	382	5	-		0.6				
" II 135-260°	230	236	6			1.4			6 4.6	30.0
" III 260-300°	130	186	56			5.2		57°	4 1.6	30.0
Rückstand über 300°						18.5				

1) Ergab beim Weckern im Labor. bis 300° 46.6% Destillat mit Smp. 58°
" 280° 35.0% " " " 60°

III. Zunahme des Unverseifbaren.

Fraktion	Gew.-%		% UV.	Gew.-% x % UV.	UV.-% Sa.
Rohfettsäure				=	2,2

a) Technische Destillation in Heilbronn.

Fraktion I	8,1	x	0,6	4,85
" II	61,5	x	1,4	86,00
" III	8,0	x	2,8	22,50
Rückstand (über 285°)	18,6	x	9,0	168,00
			Summe	281,35 : 100 = 2,8

b) Labor.-Destillation in Oppau.

Fraktion I	9,0	x	0,6	5,4
" II	59,0	x	1,4	82,3
" III	10,0	x	5,2	52,2
Rückstand (über 300°)	9,0	x	18,5	167,0
			Summe	306,9 : 100 = 3,07

Die Zunahme des Unverseifbaren betrug in Heilbronn beim Destillieren bis 285° 0,6

Die Zunahme des Unverseifbaren betrug in Oppau beim Destillieren im Labor. bis 300° 0,87

Aus der Gegenüberstellung geht hervor, daß die Destillation, wie sie in Heilbronn ausgeführt wurde, bis zur Fraktion II nicht mehr an neu gebildetem Unverseifbaren ergab als die Labordestillation. Durch Innehaltung einer Endtemperatur von 285° war die Stearinsäurefraktion schonender als in der Labordestillation, Endtemperatur 300°, abfraktioniert worden.

-5-

16. November 1937.

B.

Ergebnis der Destillation von Rohfettsäuren (Basis Fischergatsch nach dem Bamag-Wecker-Verfahren in Heilbronn.)

Vor Festlegung der endgültigen Konstruktion der 3,5 t Wecker-Anlage für Op. 143 sollte in einer zweiten Destillation mit Rohsäure aus Fischergatsch geprüft werden, wie die Größen der Wannen, Kühler usw. zu dimensionieren sind.

Das Ausgangsmaterial war in Witten bis zum Verseifungsprodukt aufgearbeitet, in Op. 143 durch Abdampfung von Unverseifbarem befreit und in einzelnen Chargen mit 50%iger Schwefelsäure gespalten worden. 11 t Rohfettsäure wurden nach Heilbronn verschickt und dort bei der Fa. Hagenbucher & Sohn bei verschiedenen Temperaturen nacheinander durch die dortige Weckerapparatur gefahren. Das Ergebnis wurde uns durch die Schreiben der Fa. Hagenbucher & Sohn vom 3.11.37. (Anlage 3) und der Veredelungsgesellschaft für Öle und Fette m.b.H. vom 12.11.37. (Anlage 4) mitgeteilt. Die Destillate und Rückstände wurden mit Ausnahme von 4,9 t Seifenfettsäure, die an die Fa. Henkel & Cie. unmittelbar geliefert wurden, nach Oppau geschickt.

Der Teil B. umfaßt :

Beschreibung der Apparatur

Verlauf der Destillation und Ausbeuten und Kennzahlen im Vergleich mit einer Labordestillation

Beurteilung der Fraktionierfähigkeit der Apparatur

Folgerung für die neue Anlage.

<u>Beschreibung der Apparatur.</u>

Die Anordnung der Apparatur geht aus beiliegendem Schaubild hervor. Die "Wanne" 1 ist ein remanitplattiertes Stahlrohr vom 800 mm l.W. und 3500 mm Länge. Es ist vorn und hinten mit Flansch und Deckel verschlossen. Die Beheizung erfolgt mittels einer Bamag-Hochdruck-Dampfanlage. Die Wanne ist durch Quereinbauten so unterteilt, daß das Produkt einen zickzackförmigen Weg nehmen muß. Die Einleitung des "Edeldampfes" aus dem Umformer 5 erfolgt durch ein seitwärts eingeführtes längs liegendes Zentralrohr, von dem aus nach unten gehende I-förmige Rohre die Verteilung des Dampfes in die einzelnen Abteilungen vornehmen.

Das Produkt kommt vom Vorheizer 11 her durch ein von Hand verstellbares Ventil und ein Schauglas in die Wanne und wird dort mit Edeldampf behandelt. Nach dem Abtreiben verläßt der Rückstand die Wanne durch einen Überlauf und sammelt sich in der heizbaren Vorlage 4 . Von Zeit zu Zeit wird sie mit einer Pumpe entleert. Die Brüden verlassen die Wanne durch ein gußeisernes emailliertes Rohr und werden in dem Aluminiumkühler 2, der mit Aluminium-Raschig-Ringen gefüllt ist, niedergeschlagen. Die Kühlung erfolgt durch Mantel und Schlange. Das Destillat wird in einer heizbaren Vorlage 3 gesammelt und von Zeit zu Zeit abgepumpt.

Durch ein weites Rohr steht die Vorlage mit dem Brüdenkühler 6 in Verbindung, in dem mittels Sole die Niederschlagung der Restbrüden erfolgt. Durch ein Fallrohr gelangt die Sole in den Fettfänger 9, wo sich die niedrig siedenden Säuren auf der Oberfläche der Sole ansammeln. Die Sole wird von da mit einer Pumpe in den Solverdampfer gefördert, dort erfolgt durch den Dampfstrahler 12 eine Konzentrierung und gleichzeitige Abkühlung der Sole zu neuem Kreislauf. Die Brüden des Dampfstrahlers werden im Dampfkühler 8 niedergeschlagen. Das Vorvakuum wird in derüblichen Weise durch mehrere hintereinander geschaltete Dampfstrahler erzeugt. Das Vakuumaggregat wurde von Körting geliefert.

Laut Angebot verbraucht ein Körting 220-250 kg Dampf für die Verdichtung der angewandten Menge von 20 kg Edeldampf. Der Gesamtdampfverbrauch einschließlich Edeldampf verläuft sich infolgedessen auf 250-280 kg/h. Der geschätzte Wasserverbrauch liegt bei etwa 15 cbm/h. Zur Heizung der Wanne werden bei 10% Destillat und 400-500 kg Durchsatz 11-15 cbm, bei 80% Destillat und 280 kg Durchsatz 23-26 cbm Leuchtgas verbraucht.

<u>Verlauf der Destillation.</u>

Die Rohfettsäure wurde in 63 Holzfässern nach Heilbronn geschickt, dort mit direktem Dampf aufgeschmolzen und in Vorratstanks gefüllt. Von da aus wurde sie zur Gewinnung der vier Fraktionen : Vorlauffettsäure 2 und 3, Seifenfettsäure, Nachlauffettsäure in vier Durchläufen durch die Apparatur geschickt. Aus dem Fettfänger wurde noch eine niedere Fraktion, Vorlauffettsäure 1 gewonnen. Zu den einzelnen Vorgängen ist folgendes zu sagen :

<u>Vorlauffettsäure.</u> Die in der Wanne durchschnittlich gehaltenen Temperaturen waren : Beim Thermometer 1 = 109°
" " 2 = 113°
" " 3 = 120°

Der Durchsatz lag bei 400 kg/h, schwankte aber infolge unregelmäßigen Durchgangs durch das Regulierventil (verursacht durch den Wassergehalt des Rohproduktes) in Grenzen von ± 20%, damit änderte sich die Temperatur an der Meßstelle 1 in Grenzen von ± 5°; Temperaturen bei 3 blieben konstant. Diese Fahrt lieferte 533 kg Vorlauffettsäure 2 .

Da der Geruch des Rückstandes sowie eine Kleinfraktionierung im Laboratorium zeigte, daß er noch größere Mengen Vorlauffettsäure enthielt, wurde eine zweite Destillation bei nur wenig erhöhter Temperatur vorgenommen. Die Thermometer zeigten :

Bei Meßstelle 1 =	100°	93°
" " 2 =	114-116°	107-110°
" " 3 =	123°	120-122°
bei einem Durchsatz von	340-400 kg/h	500-540 kg/h

Da das Produkt nunmehr wasserfrei eingefahren wurde, blieb der Durchsatz in engen Grenzen konstant; größere Schwankungen am Thermometer 1 blieben aus. Diese Destillation lieferte 297 kg Vorlauffettsäure 3 .

Während dieser beiden Destillationen wurden 521 kg niedrigsiedende Säuren im Fettfänger 9 abgeschieden als Vorlauffettsäure 1 . Dies ist darauf zurückzuführen, daß

1. bei den zeitweise großen Durchsätzen der Kühler nicht ausreichte,
2. in der Fettsäurevorlage infolge eines undichten Dampfventils stets eine Temperatur von etwa 60° herrschte und laufend Produkt aus der Vorlage in die Sole destillierte.

<u>Seifenfettsäure.</u> Die Destillation der Seifenfettsäure erfolgte mit einem Durchsatz von 280-300 kg/h. Da das Destillationsgut kein Wasser mehr enthielt, konnte der Durchsatz auch hier mit Hilfe des einfachen Einlaufventils konstant gehalten werden. Das Destillationsgut wurde im Vorwärmer auf 180° vorgewärmt. Die Temperaturen in der Wanne lagen bei

Meßstelle 1 = 213-218°
" 2 = 238-242°
" 3 = 260-261°

Es wurden 6974 kg Seifenfettsäure gewonnen.

Nachlauffettsäure. Die Destillation der Nachlauffettsäure erfolgte mit einem Durchsatz von 250 kg/h bei einer Endtemperatur (Meßstelle 3) von 285°. Sie lieferte 378 kg Nachlauffettsäure.

Ausbeuten und Kennzahlen im Vergleich mit der Labordestillation.

Ausbeuten und Kennzahlen, verglichen mit einer Labordestillation, sind in beifolgenden Tabellen zusammengestellt.

I. Ausbeuten.

Lfd. Nr.	Produkt	Temp. °C	Menge in Gewicht	%, bezogen auf 100% Rohfettsäure		Faß Nr.
a)	Technische Destillation der Rohfettsäure in Heilbronn.					
	Vakuum 7-8 mm					
	Einsatz 11000 kg (2,8% H_2O) = 100%					
1	Vorlauffettsäure 1	durch Sole niedergeschlagen	521 kg	4,7	28,4	1-3
2	" 2	-120	533 "	4,9		4-6
3	" 3	-122	297 "	2,7		7-8
4	Seifenfettsäure	122-260	6974 "	63,4		10-50
5	Nachlauffettsäure	260-285	378 "	3,4		51-53
6	Rückstand	Über 285	1580 "	14,4		60-67
7	Wasser			2,8		
8	Proben			0,4		
9	Verlust			3,3		
				100,0 %		
b)	Labordestillation der Rohfettsäure in Oppau.					
	Vakuum 1-2 mm					
	Einsatz 100 g (trockene Säure)					
1	Vorlauffettsäure	-120	14,5 g	14,5		
2	Seifenfettsäure	120-260	64,0 "	64,0		
3	Nachlauffettsäure	260-285	5,5 "	5,5		
4	Rückstand	Über 285	9,0 "	9,0		
5	Verluste + Wasser + + Kondensat in der Vorlage			7,0		
				100,0 %		

II. Analyse der Rohfettsäure, der Fraktionen und Rückstände.

Lfd.Nr.	Produkt	SZ	VZ	EZ	CO-Z	OH-Z	JZ	% UV	Sap.
1	Rohsäure	256	267	11	141(?)	14	-	1,2	-
a)	aus der technischen Destillation in Heilbronn								
2	Vorlauffettsäure I	465	465	0	143/154	0	-	0,3	-
3	" " II bis 120	409	409	0	6	0	-	0,1	-
4	Vorlauffettsäure III 120-122	374	374	0	6	0	-	0,3	-
5	Seifenfettsäure 122-260	256	256	0	11	0	-	1,5	- x
6	Nachlauffettsäure 260-285	197	219	22	31	6	-	3,1	-
7	Rückstand	84	ca.170	ca.86	-	33	-	5,3	-
b)	aus der Labordestillation in Oppau								
1	Vorlauffettsäure 0-120	404	406	2	6	-	-	0,7	-
2	Seifenfettsäure 120-260	247	247	0	18	11	-	0,7	-
3	Nachlauffettsäure 260-285	160	200	40	-	-	-	3,5	-
4	Rückstand 260°	98	169	71	-	-	-	4,4	-

x Farbe Lovibond 6" rot 3.0
gelb 30.

III. Zunahme des Unverseifbaren.

Fraktion	Gew.%	% UV	Gew.% mal %UV		UV% Sa.
Rohfettsäure			-		1.2
a) Technische Destillation in Heilbronn.					
Vorlauf 1	4.7	0.3	1.41		
" 2	4.9	0.1	0.49		
" 3	2.7	0.3	0.81		
Seifenfettsäure	63,4	1.5	95.53		
Nachlauffettsäure	3.4	3.1	10.06		
Rückstand	14.4	5.3	76.40		
		Summe :	184.70	: 100 =	1.8
Zunahme					0.6
Zunahme d.Dest.v.Riebecksäure++					0.6
b) Laboratoriumsdestillation in Oppau.+					
Vorlauf	14.5	0.7	1.01		
Seifenfettsäure	64.0	0.7	44.80		
Nachlauffettsäure	5.5	3.5	19.25		
Rückstand	9.0	4.4	39.60		
		Summe :	104.66	: 100 =	1.0
Zunahme					-0.2 (?)
Zunahme d.Dest.v.Riebecksäure++					0.9

+ Zahlen unsicher wegen geringer zur Analyse verfügbarer Mengen.
++ Vgl. ~~Journ.Acoz. Nr. 146.~~ Teil A, Seite 4.

Verglichen mit der vorangegangenen Destillation in Heilbronn (s. ~~J.Ar146~~ Teil A) und der Labordestillation brachte der Versuch grundsätzlich nichts Neues. Auch bei dieser Destillation zeigte die geringe Zunahme des Gesamt-Unverseifbaren die schonende Behandlung des Produktes in der Wecker-Anlage.

Die Eignung der Wecker-Apparatur als Fraktioniereinrichtung.

Zur Klärung der Frage, ob die Wecker-Wanne zum Fraktionieren verwendet werden kann, geben die von Herrn Dr. von Reibnitz in einer 3 m hohen Laborkolonne im 8 kg Maßstab durchgeführten Fraktionierungen der Vorläufe 1, 2, 3 und der Seifenfettsäure einen Aufschluß. Die Zusammensetzung der einzelnen Fraktionen zeigt das Schaubild (Anlage 3).

Der erhöhte Gehalt an höhersiedenen Fettsäuren des nur um 2° höher behandelten Vorlaufs 3 gegenüber dem Gehalt des Vorlaufs 2 sowie die Tatsache, daß die Seifenfraktion trotz des vorausgegangenen doppelten Durchfahrens immernoch 10% der Vorlaufsäuren (bis C10) enthält, zeigen eindeutig, daß die Wecker-Apparatur bei der angewandten Fahrweise keine Fraktionier-Einrichtung darstellt.

Folgerung für die neue Anlage.

Die Versuche in Heilbronn zeigten, daß die Annahmen für den Bau der Anlage im allgemeinen richtig waren. Nur war die Verweilzeit bei der Destillation der Vorlauffettsäuren infolge des hohen Gehaltes des Fischer-Produktes an kurzkettigen Säuren zu klein, sodaß eine zweite Fahrt nötig war. Für die geplante Anlage wurde deshalb eine Vergrößerung der ersten Wanne auf das Doppelte vorgesehen. Sie wird die Größe der Wanne für den Hauptlauf erhalten. Der Durchsatz wird 150 kg/h betragen. Gleichzeitig wird der Kühler entsprechend vergrößert werden, um den Anteil Säuren, der durch die Sole niedergeschlagen wird, möglichst klein zu halten.

In welcher Weise mit dem Abtrennen der Vorlauffettsäuren eine Fraktionierung verbunden sein soll, wird der Gegenstand von Versuchen an der neuen Anlage sein. Vorgesehene Anordnungen sind

1. Nachdestillation der Vorlauffettsäure in einer Kolonne und Rückführung des Bodens in die Wecker-Apparaturen;
2. Verbindung der Wecker-Wanne mit einer Kolonne;
3. Fraktionierung der gesamten Rohfettsäure in einer Kolonne bis zum Übergehen der Vorlauffettsäuren und Weckerung des Rückstandes.

Die Seifenfettsäure-Wanne der neuen Apparatur wird wie die anderen Wannen kein Brüdenrohr mit absteigendem Kühler, sondern ebenfalls einen unmittelbar aufgesetzten Kühler bekommen.

Die räumliche Anordnung der Wannen wurde mit Herrn Dr. Wecker besprochen. Anstelle der geplanten Aufstellung der Wannen hintereinander soll jetzt eine solche nebeneinander vorgesehen werden. Sie hat den Vorteil, daß die Wärmebewegung der Wanne nicht durch Krümmer und ähnliches aufgefangen werden muß, sondern daß jede Wanne sich ohne Spannung, unabhängig von der anderen, ausdehnen kann. Ein weiterer Vorteil dieser Anordnung ist die kurze Vakuumleitung; sie wird quer zu den Wannen über die Kühler gelegt und führt auf kürzestem Weg zu der Vakuumanlage.

Der Vorschlag, eine Kolonne zwischen die erste Wanne und ihren Kühler zu schalten, wurde zurückgestellt, weil die hierzu notwendigen Konstruktionsarbeiten die Lieferung der ganzen Anlage sehr verzögern würden.

Zusammenfassung .

Bei der technischen Destillation von Fettsäuren aus Riebeckparaffin und Fischergatsch haben sich erwiesen

als günstig :

1. Der Geruch der Seifenfettsäuren;
2. der verhältnismäßig geringe Gehalt an Unverseifbarem der Nachlauffettsäure (schonende Destillation);
3. die gute Kondensation der Brüden, Erfassung auch der niedrig siedenden Säuren.

als ungünstig :

1. Zweifellos eine Zunahme des Gesamtunverseifbaren in den Fraktionen bis 285°, was aber gegenüber dem Laborversuch nicht als anomal zu bezeichnen ist und seinen Grund in dem wiederholten Aufheizen finden dürfte;
2. keine scharfe Abtrennung der Fraktionen. (Untersucht zwischen Vorlauf- und Seifenfettsäure: 0,6% über C_{10} in der Vorlauffettsäure, 6,3% unter C_{10} in der Seifenfettsäure; Zahlen bezogen auf Rohfettsäure).

fettsäure; Zahlen bezogen auf Rohfettsäure).

Bezüglich der neuen Anlage wurde für die Vorlauffettsäure eine größere Wanne mit größerem Kühler vorgesehen, die Seifenfettsäurewanne wird wie die anderen Wannen einen unmittelbar aufgesetzten Kühler bekommen; die Anordnung der Wannen wird nebeneinander erfolgen.

Berger.

L HAGENBUCHER & SOHN
OELFABRIK
REICHSBANK-GIRO-KONTO
POSTSCHECKKONTO STUTTGART Nr. 325

HEILBRONN A.N.

1483

Betr. Synthetische Fettsäure.

Wir geben Ihnen hiermit die Aufbereitungsrechnung über die von Ihnen verwendete Paraffinoxydation bekannt, und führen die einzelnen Fraktionen und Rückstände mit ihrer genauen Gruppierung getrennt auf.

Eingegangenes Rohgewicht (stark wasserhaltig)	10,296 kg	
zur Verarbeitung gekommenes Gewicht (mit 2½% Wasser)	9,908 "	9,908 kg
Dieses tatsächliche Gewicht wird der Berechnung zugrunde gelegt.		
Dest.Fraktion I 120° Fass 1 - 5 Ko.	786,2 "	
" " II 120-260° Fass 6-42 + Rest 55 kg Ko.	5,986 "	
(Davon gingen Fass 6-16 an Henkel)		
Dest.Fraktion III 260-285° Fass Nr.43-47 Ko.	775,2 "	
Dest.Fraktion IV 285-350° Fass Nr.48-50 "	419 "	
Fass Ersatz ist Kohlfettsäure vom Reinigen der Behälter	157,2 "	
Fass 51-57 Rückstand III Fraktion 285°	1,135 "	
" " " IV Fraktion 340-350°	200 "	
Diverse Proben.	18 "	
	9,537,5 kg	9,537,5 kg
Inhalt.		370,5 "

-2-

[illegible]

Die gewünschten Unterlagen legen [illegible] Herr Diplom-Ingenieur Wagner von der Veredelungsabteilung [illegible] Auswertung der [illegible] Resultate [illegible] [illegible] Ihrer Lettern [illegible] [illegible] und [illegible] [illegible] [illegible] Herrn Ingenieur [illegible] [illegible] Bedingungen [illegible] zu eigen [illegible] suchen zu [illegible] und bitten für [illegible] [illegible] keit [illegible] zu danken.

Sollten bezüglich unserer Abrechnung [illegible] Unstimmigkeiten bestehen, bitten wir Sie, sich direkt an die [illegible] wenden, da Herr Wagner am besten über alle [illegible] unterrichtet ist.

Mit freundlichem Gruss

CARL HAGENBUCHER & SOHN

[illegible]

Veredelungsgesellschaft für Oele und Fette m. b. H.

1485

DRAHTWORT Sammelanschrift Fettex

FERNRUF 06 6301

POSTSCHECK KONTO Berlin 1567 62

Zurück an das Büro der Ammoniakfabrikations Oppau.

BANKKONTO Deutsche Bank A. G. Berlin NW 7

Veredelungsgesellschaft für Oele und Fette m. b. H., Berlin NW 87, Alsenstraße 10/17

Firma
I.G. Farbenindustrie A.G.
z.Hd.d.Herrn Dr. L u t h e r,

Ludwigshafen a.Rh.

Ihre Zeichen | Ihre Nachricht vom | Unsere Zeichen (bei Antwort anzugeben) We/We. | BERLIN NW 87 den 21.September 1937.

Betr. Synthetische Fettsäure / Versuche in Heilbronn.

Nach Rückkehr unseres Herrn Dipl.Ing. Wagner geben wir Ihnen nachstehend eine ausgewertete Aufstellung über die in Heilbronn erhaltenen Resultate:

Zur Verarbeitung gekommenes Rohmaterial:		9908 kg
ab davon: 2½% Wasser	= 248 kg	
Rücklauf und Proben	175,5 "	
	423,5 kg	

Der Ausbeute zu Grunde zu legendes Gewicht demnach:

9908 - 423,5 kg		= 9484,5 kg	= 100 %
Anteil der Fraktion I	120°	786,5 "	= 8,3 %
" " " II	120-260°	5986,0 "	= 63,1 %
" " " III	260-285°	775,5 "	= 8,2 %
		7548,0 kg	= 79,6 %
Anteil der übrigen Produkte : (Rückstand III + IV + Destillat IV)		1814,0 "	
		9362,0 kg	
Verlust:		122,5 "	

Dieser Verlust ist wohl weniger als Totalverlust zu buchen, er dürfte vielmehr durch das oftmalige Reinigen der vielen Behälter und durch aus den Fässern ausgelaufenen Rückstand III zurückzuführen sein. Die Ausbeute an Destillat IV lässt sich etwa wie folgt berechnen:

Veredelungsgesellschaft für Oele und Fette m. b. H.
BERLIN NW 87
Reuchlinstraße 10-17

Unsere Zeichen: We/We. Tag: 21.Sept.1937. Blatt: -2-

Firme I.G.Farbenindustrie A.G. z.Hd.d.Herrn Dr.Luther, Ludwigshafen.

Gesamtmenge an Rückstand III, der zur Verarbeitung kam:
Destillat IV 419 kg + Rückstand IV gewogen 260 kg + Rückstand IV, der im Apparat verblieb: 170 kg = 849 kg = 100 %
Destillat hiervon: 419 " = 49,5%.

Nach den Beobachtungen unseres Herrn Dipl.Ing.Wegner ist die Ausbeute von 49,5% eher zu niedrig als zu hoch.
Die Gesamtausbeute an Destillat würde sich, wenn die Gesamtmenge Rückstand III auf Destillat IV + Rückstand IV verarbeitet worden wäre, belaufen auf:

79,6% + 49,5 % von 20,4 % = 79,6 % + 11% = 90,6 %.

So erfreulich dieses Resultat an und für sich ist, möchten wir doch bemerken, daß durch das jeweilige Ablaufen der Rückstände bei hoher Temperatur ohne Weckersenutzdampf eine Anhydrisierung der Fettsäure und damit auch einer eventuellen Neubildung von Unverseifbarem Vorschub geleistet worden ist. Diese Möglichkeit scheint uns bei vollkontinuierlichem Betrieb ausgeschlossen, d.h. wenn sämtliche Fraktionen in einem Zuge abdestilliert werden, und die Resultate dürften bei dieser Arbeitsweise die oben erhaltenen noch übertreffen.

Wir verweisen in diesem Zusammenhang auf von unserem Herrn Wegner vorgenommene Laboratoriumsversuche, wonach eine prozentuale Zunahme an Unverseifbarem bei zweckentsprechender Arbeitsweise nicht zu beobachten war.

Wir hoffen, Ihnen mit unseren Ausführungen gedient zu haben und zeichnen

mit Deutschem Gruß !

VEREDELUNGSGESELLSCHAFT FÜR OELE UND FETTE
m.b.H.

A. Schumann V. Schmidt

2 Durchschläge anbei.

Du:Dr.Bd/Dr.We.

CARL HAGENBUCHER & SOHN
OELFABRIK

HEILBRONN A. N.

REICHSBANK-GIRO-KONTO Nr. 89
BEI DER REICHSBANK IN HEILBRONN

POSTSCHECKKONTO STUTTGART Nr. 326

TELEGRAMM-ADRESSE: HAGENBUCHERSOHN / TELEFON 2841

Anlage.

ppa. CARL HAGENBUCHER & SOHN

Firma
I.G. Farbenindustrie
Aktiengesellschaft
z.Hd.d.Herrn Dr. Harder,

Ludwigshafen a.Rh.

Gr.6/Ta/K-Fo/Op.143
Best.Nr.6/1373420
Nr.1822.

Wa/We.

12.November 1937.

Unc.Kom. 665 070 - Versuche in Heilbronn.

Nachdem die Firma Carl Hagenbucher & Sohn, Heilbronn, uns nunmehr die endgültigen Gewichte der einzelnen Fraktionen, die wir bei unseren Versuchen im letzten Monat in Heilbronn erhalten haben, mitgeteilt hat, übermitteln wir Ihnen heute die entsprechende Auswertung.

Zur Verarbeitung kamen:

Rohmaterial:		11 017 kg
Wassergehalt des Rohmaterials 2,8% = ...		308 "
		10 709 kg = 100%.

Erhaltene Destillate:

Fraktion I 120°	533 kg	=	4,98 %
" Ia 120°	297 "	=	2,77 %
" I aus Sole 120°	572 "	=	5,34 %
" II 120-260°	6975 "	=	65,13 %
" III 260-285°	378 "	=	3,53 %
	8755 kg	=	81,75 %
Rückstand:	1580 kg	=	14,75 %
Verlust:	374 "	=	3,50 %

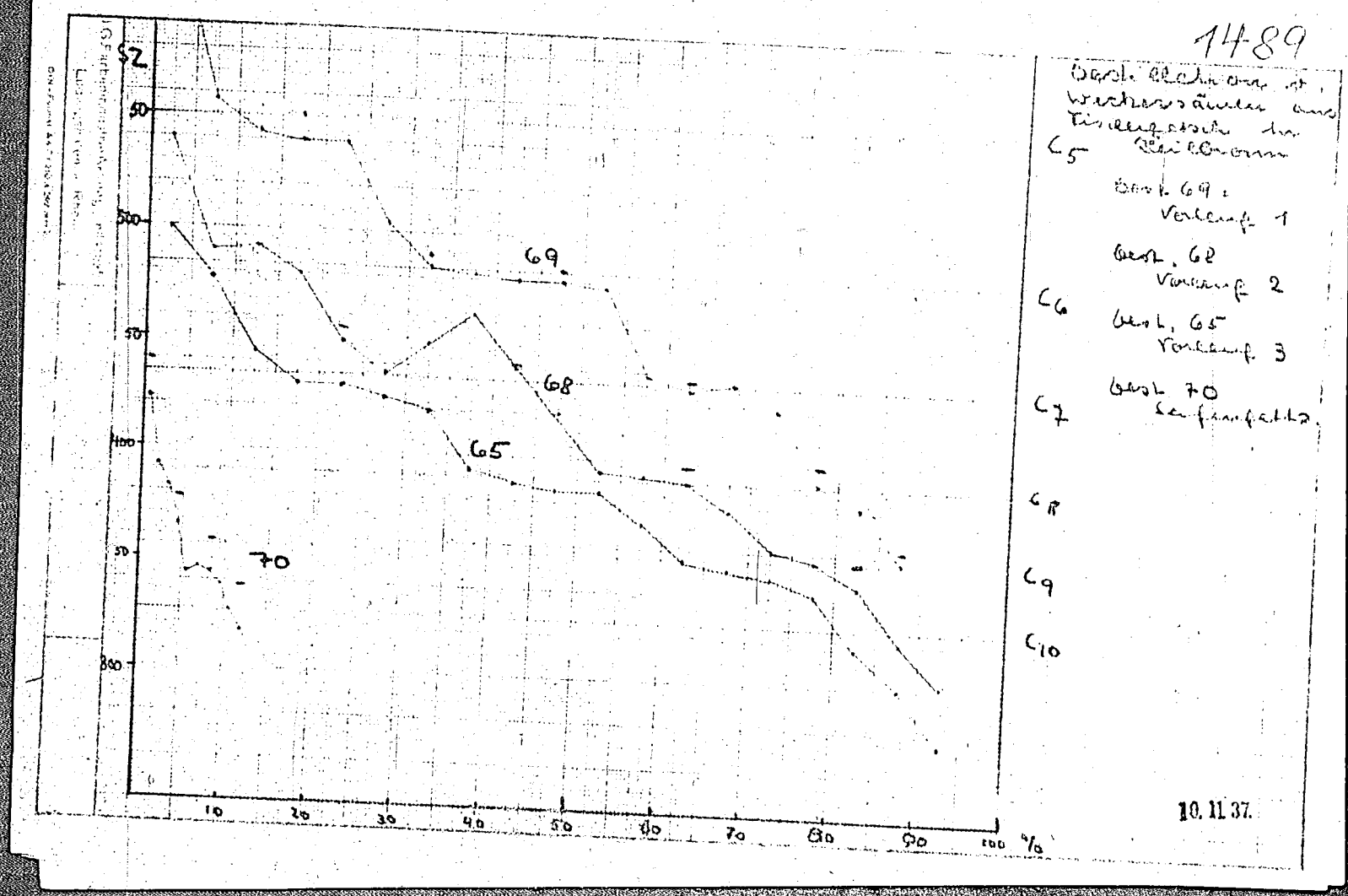
Das Gewicht von 572 kg, das unter der Bezeichnung "Fraktion I aus Sole" läuft, setzt sich zusammen aus der Hauptfraktion 120°, sowie aus geringen Anteilen der übrigen Fraktionen und Gewichten der zurückbehaltenen Proben. Der Verlust ist wohl in der Hauptsache auf Rückstände in Fässern und Tanks zu buchen und weniger auf eigentliche Destillationsverluste.

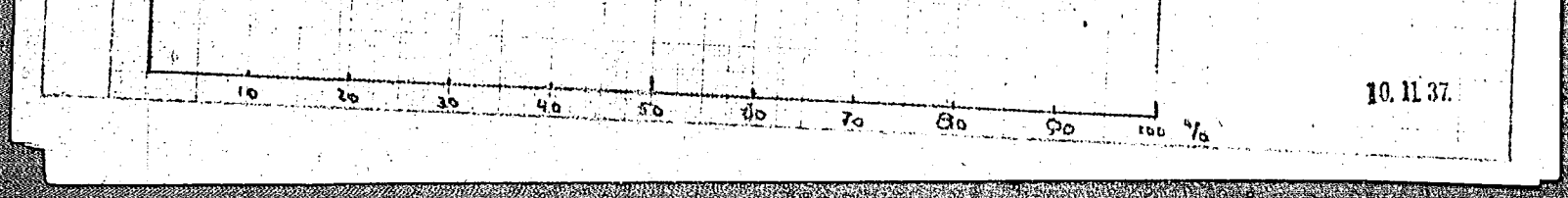
Wir hoffen, Ihnen mit Vorstehendem gedient zu haben und zeichnen mit

Heil Hitler !
VEREDELUNGSGESELLSCHAFT FÜR ÖLE UND FETTE
m.b.H.

2 Durchschläge
anbei.

Du: Dr.Bd./Dr.We./G.


1489
Best. Blechdose mit Wechselsäulen aus Tiefenforsch. Dr. Röhrbornn
C5
Best. 69: Versuch 1
C6
Best. 68 Versuch 2
C7
Best. 65 Versuch 3
C8
Best. 70 Serienfabrik.
C9
C10
10.11.37.
69
68
65
70
10
20
30
40
50
60
70
80
90
100 %

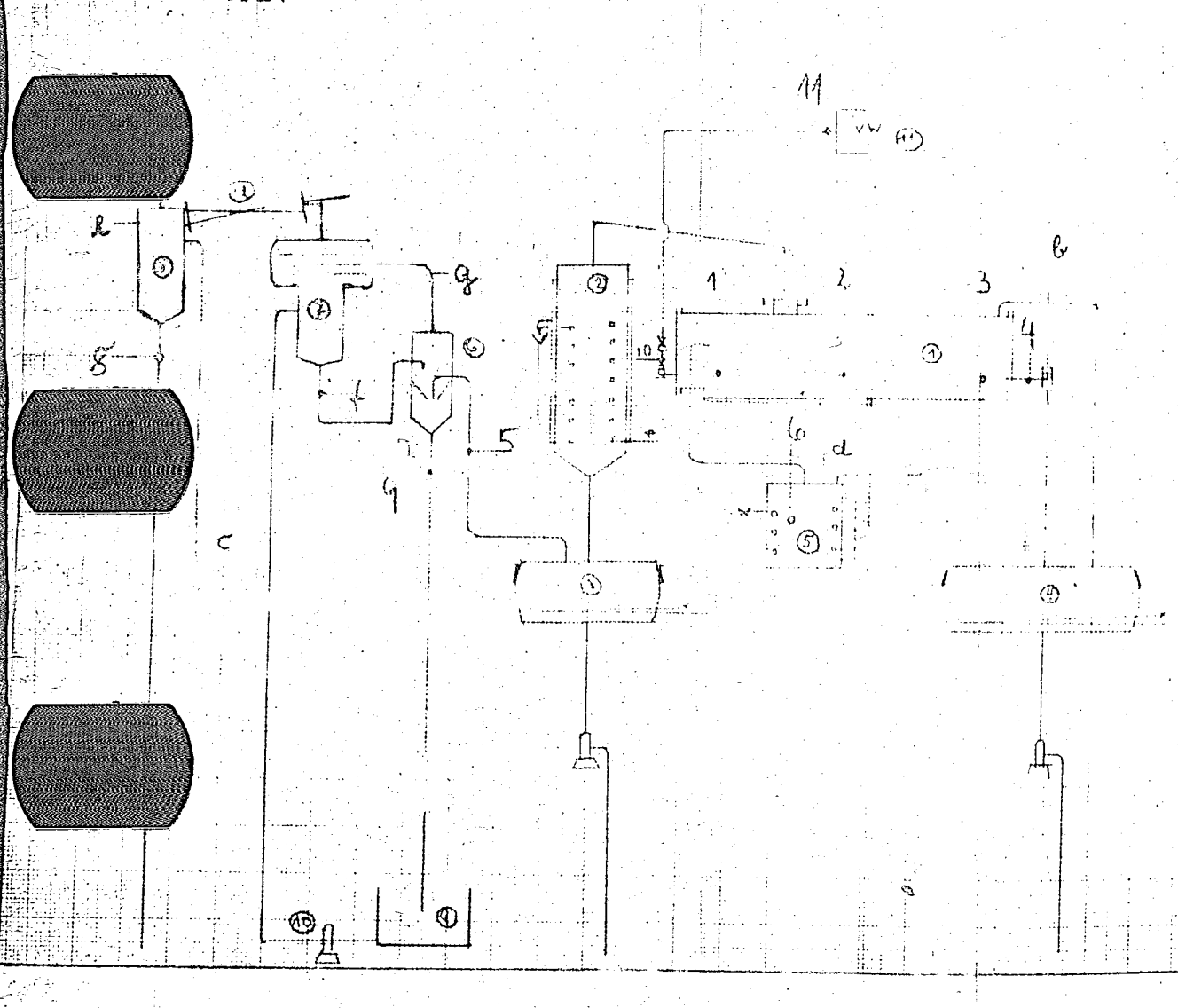


1495

Wärmeapparatur b. Kaffeemacher in Salm Heilbronn.

Größe ab Wanne 3500 x 800

1. 11. 37. Oe.



~~Herrn Dr Berger z. Gebr.~~

1491

Ammoniaklaboratorium
Oppau

Laboratoriumsbericht Nr. 1503
vom 24.8.1937

Dr. B e r g e r :

Eignung des Fischergasöls zur Herstellung von Waschmitteln (Alkoholsulfonaten).

24.8.1937

Eignung des Fischergasöls zur Herstellung von Waschmitteln (Alkoholsulfonaten).

Theoretischer Teil

1. Ausgangsmaterial.

Es war zu untersuchen, ob das von dem Brabag-Werk Ruhland bezogene "Fischergasöl" als Ausgangsmaterial für eine Herstellung von Alkoholsulfonaten in Frage kommen könnte.

Das Fischergasöl ist ein hellgelbes Öl von der Dichte $0.750_{20}{}^{0}$; es siedet von 35 - 87°/1.5 mm, umgerechnet auf Atmosphärendruck von 200 bis 255°, bei einem Rückstand von 10 %, fällt also unter die für Dieselöl geltenden Bedingungen: Siedebeginn 160 - 260°, bis 300° mindestens 60 % Destillat.[x)]

Die Molekülgröße der Kohlenwasserstoffe läuft von C_{10} bis C_{16}.

Da das Gasöl also nur bis 255° siedet, der Fischergatsch aber einen Siedebeginn von 320° aufweist, muß noch eine Fraktion vorhanden sein, die uns bisher noch nicht zur Verfügung stand.

2. Versuchsplan.

Das Maximum des Schaumvermögens liegt bei Natriumalkylsulfaten von der Kettenlänge C_{12}; das Maximum des Waschvermögens bei solchen von C_{16}.[xx)] Es war zu erwarten, daß die Sulfonate, die aus den oberen Fraktionen auf dem Weg über Hydrierung des Gesamtoxydationsproduktes hergestellt waren, größenordnungsmäßig in das

---

x) Holde, Kohlenwasserstofföle und Fette 1933, Seite 255

xx) Dr.Heinze: Vergleichende Wasch- und Schaumprüfung von reinen Natrium- und Alkylsulfonaten und sulfonsauren Salzen, Op.Ber. Nr. 1465

Gebiet besserer Produkte gehören könnten, selbst wenn bei der Oxydation ein gewisser Abbau der C - Ketten eintritt.

3. Versuchsergebnisse.

Die Untersuchung beschränkt sich demgemäß nur auf die Fraktionen 60 - 70, 70 - 80, 80 - 90 % und den Rückstand.

Die Wasch- und Schaumwerte[x)] sind im praktischen Teil unter 4 aufgeführt, die graphische Darstellung unter 6 bringt unten einen Vergleich der reziproken Werte. Die besseren Eigenschaften stellen sich dabei als größere Fläche dar.

Das Schaumvermögen steigt in der Reihe der untersuchten Fraktionen bis zu einem Maximum bei der 80 - 90 %-Fraktion. Im Rückstand fällt es wieder ab. Das Waschvermögen bei Stückwäsche nimmt ebenfalls mit dem Siedepunkt der Kohlenwasserstoffe zu, erreicht aber noch nicht das mögliche Maximum. Es ist zu erwarten, daß in den Bestandteilen des Fischerproduktes, die über dem Gasöl sieden, Paraffine vorliegen, die ein besser waschendes Sulfonat liefern können.

Proben der Sulfonate wurden mit Säure gespalten und die mittlere durchschnittliche Kettenlänge der zugrunde liegenden Alkohole aus der OH-Zahl berechnet. Dabei ergab sich, daß die Alkohole aus den Fraktionen 60 - 90 % beinahe dieselbe OH-Zahl besitzen (die Analysen wurden von zwei verschiedenen Kräften durchgeführt).

Zur Deutung dieser Erscheinung gibt es zwei Möglichkeiten:

1.) Der Angriff der Oxydation ist insofern von der Kettenlänge

x) I.G.-Methode der entfettenden Stückwäsche in der Labor.-Waschmaschine und Schüttelmethode in der Schüttelmaschine. Vgl. Op.Ber. Nr. 1386

x) I.G.-Methode der entfettenden Stückwäsche in der Labor.-Waschmaschine und Schüttelmethode in der Schüttelmaschine. Vgl. Op.Ber. Nr. 1386.

abhängig als die längeren Kohlenwasserstoffe in stärkerem Maße als die kürzeren auch in der Mitte gespalten werden. Eine gewisse Wahrscheinlichkeit für diese Erklärung ist nach vorläufigen Untersuchungen am Dodekan und Hexadekan vorhanden.

2.) Ursprünglich enthielten die Proben aus den nieder siedenden Fraktionen mehr kurzkettige Alkohole, beim Spalten der Sulfonate mit Schwefelsäure und Auswaschen der in Äther gelösten Alkohole mit Wasser, sind aus dem vorhandenen Gemisch vorzugsweise die niederen Alkohole herausgelöst worden, so daß am Schluß ein Gemisch von Alkoholen gleicher Kettenlänge hinterblieb.

Es wird an reinen Kohlenwasserstoffen geprüft werden, welche dieser Annahmen zutrifft.

Die Arbeiten wurden infolgedessen mit den vorhandenen Wasch- und Schaumergebnissen abgeschlossen.

Danach eignet sich das Fischergasöl selbst in seinen oberen Fraktionen nicht zu der Herstellung von Wollwaschmitteln auf dem eingeschlagenen Weg,[x] vielmehr besitzt dafür das Material die beste Aussicht, das zwischen dem Gasöl und dem für die Fettsäureherstellung verwendeten Gatsch bzw. in den niedrig siedenden Anteilen desselben liegt.

Das Schaumvermögen der Sulfonate aus den oberen Fraktionen des Gasöls ist gut; damit kommen die Produkte u.U. als schaumverbessernde Zusätze zu anderen Sulfonaten in Frage.

---

x) Welchen Einfluß eine Kettenverlängerung mit z.B. Äthylenoxyd hat, wurde nicht untersucht.

welchen Einfluß eine Kettenverlängerung mit z.B. Äthylenoxyd hat, wurde nicht untersucht.

Praktischer Teil

1. Fraktionierung des Fischergasöls und Molekulargewichte der Fraktionen.

% Destillat	Kp/1.5 mm	Mol.Gew. x) kryosk.in Benzol
0 - 10	33 - 47	145
10 - 20	47 - 48	155
20 - 30	48	163
30 - 40	48	164
40 - 50	48 - 53	168
50 - 60	53 - 60	181
60 - 70	60 - 71	187
70 - 80	71 - 75	210
80 - 90	75 - 87	224
90 - 100	Rückst.	233

x) Anal.Labor.Journ.Nr. 1834

2. Oxydation der Fraktionen 60 - 100 %.

Kontakt: 0.5 % K 102 Temperatur: 140 Luftmenge: 100 Ltr./h

Fraktion	Versuchs-Nr.	Einwage	Oxyd. zeit	Auswage	S.Z. des Oxyd.Prod.	V.Z. des Oxyd.Prod.
60 - 70 %	Mb 853	150 g	5 h	114 g	64 (54)	(123)
70 - 80 %	852	152 g	7 h	131 g	68 (55)	(120)
80 - 90 %	855	143 g	6 h	142 g	62 (52)	(108)
90 -100 %	857	83 g	4 h	69 g	42 (68)	(157)

Eingeklammerte Zahlen nach dem Auswaschen mit Wasser.

3. Hydrierungen.

Kontakt: 10 % E 13 Temperatur: 270° Wasserstoffdruck: 200 atm (Kontakt nach der Hydrierung mit verd. H_2SO_4 ausgewaschen).

Fraktion	Versuchs-Nr.	Einwage	Hydrier-zeit	Auswage	Ausbeute	S.Z.	V.Z.	OH-Z.
60 - 70 %	Hy 1303	102 g	6	101 g	50 g	0	5	136
70 - 80 %	1304	117 g	4	119 g	86 g	1	5	118
80 - 90 %	1305	140 g	2½	130 g	73,5 g	0	5	100
90 - 100 %	1306	58 g	2	59,5 g	39,5 g	5	31	91

4. Sulfierung und Waschprüfungen.

Das Hydrierprodukt wurde in dem doppelten Volumen trockenen Äthers gelöst und mit der berechneten Menge Chlorsulfonsäure (verdünnt mit dem gleichen Gewicht trockenen Äthers) bei 10° sulfiert. Nach dem Neutralisieren mit 10 %iger alkoholischer NaOH wurde die Lösung mit Wasser bis zur Schichtentrennung versetzt und 3mal mit je dem halben Volumen Benzin extrahiert. Der Extrakt wurde nicht aufgearbeitet.

Fraktion	Einwage	Chlorsulfon-säure	Ausbeute	Salzgehalt	Waschwert x)	Schaumwert x) im weichen Wasser	im harten Wasser
60 - 70 %	50 g	14 g	34,2 g	ca. 20 %	o. W W	1,5	1,5
70 - 80 %	80 g	19,5 g	51,7 g	"	o. W W	1,0	1,0
80 - 90 %	69 g	14,2 g	37,6 g	"	4,5	0,8	0,8
90 - 100 %	38 g	7 g	19 g	"	2	2	1,5

x) Die Zahlen geben an, wieviel des untersuchten Präparates einer gewissen Menge Lu 320 gleich ist. Die Prüfung wurde durch Laborant Schreibmüller durchgeführt.

5. Verseifung der Sulfate und OH-Zahlen der Alkohole.

Sulfate mit 200 g 10 %iger H_2SO_4 1 h am Rückfluß gekocht, Alkohol in Äther aufgenommen, neutral gewaschen und Äther abgedampft

Fraktion	Sulfat	Alkohole	OH-Zahlen x)	Kettenlänge
60 - 70 %	19 g	6 g	273	$C_{13.5}$
70 - 80 %	20 g	6.5 g	272	$C_{13.5}$
80 - 90 %	22 g	8.5 g	278	C_{13}
90 - 100%	3 g	0.5 g	160 (?)	C_{24} (?)

x) Mittel aus 2 Bestimmungen verschiedener Bearbeiter

6. Übersicht über die Versuchsdaten.

In der graphischen Darstellung sind die Versuchsergebnisse noch einmal zusammenhängend dargestellt.

Die Buchstaben bedeuten:

WW	Waschwert
SW	Schaumwert in hartem Wasser, beidesmal ist der reziproke Wert aufgetragen, die entsprechenden Felder geben einen anschaulichen Vergleich des Wasch- bzw. Schaumvermögens
Kp/1.5 mm	Siedekurve des Öles bei 1.5 mm (linke Skala)
Kp/760 mm	daraus errechnete Siedekurve bei Normaldruck (rechte Skala)
MG aus KW	Molekulargewichte der einzelnen Kohlenwasserstoffraktionen in C-Atomen aufgetragen
MG aus OH-Z.	Molekulargewichte der Alkohole aus den Sulfaten, in C-Atomen aufgetragen.

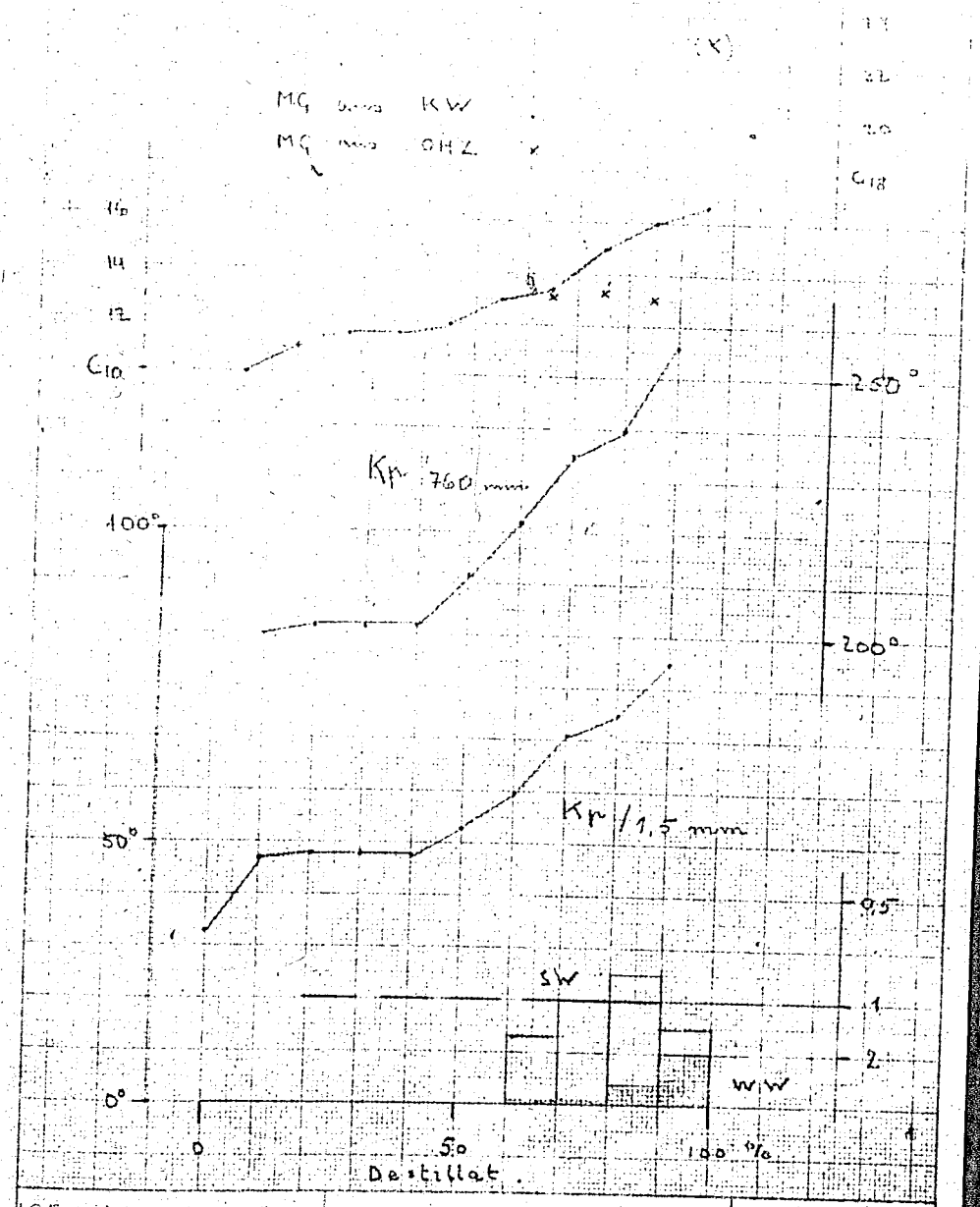
Zusammenfassung

Fischergasöl wurde durch Destillation in zehn einzelne Fraktionen zerlegt. Die vier oberen Anteile wurden über Oxydation, Hydrierung des Gesamtoxydationsproduktes und Sulfierung in Sulfonate übergeführt.

Infolge der Kettenlänge der entstandenen Alkohole schäumen die Produkte z.T. gut, für die Herstellung von Waschmitteln auf dem untersuchten Weg sind die verwendeten Kohlenwasserstoffe aber noch zu kurz.

Berger

Die Arbeiten wurden von Juli bis August 1937 neben anderen Arbeiten in der Gruppe Dr.Schiller ausgeführt.



I.G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft,
Ludwigshafen a. Rhein.

Form PB-5

END

OF

REEL

Roll

37-X

END

T.O.M. REEL 30

FIAT REEL X3

E L 303

L X 37