

**Bericht**  
**Über die Untersuchung des Reaktionswassers aus der Synthese**  
**über Eisenkatalysatoren.**

Vorgang: Sehr. Prof. Martin an Dr. Roelen v. 14.1.41.

Die Bearbeitung des vorliegenden Themas konnte wegen anderer Arbeiten erst im April begonnen werden und wurde durch Krankheit des Bearbeiters mehrere Male unterbrochen.

Problemstellung: Es soll im folgenden festgestellt werden, welcher Natur die im Reaktionswasser gelösten Syntheseprodukte bei Verwendung von Eisenkontakten sind, und ob eine Gewinnung dieser Produkte lohnend sein könnte.

Arbeitsgang: Die im Reaktionswasser gelösten Reaktionsprodukte sind teils saurer, teils alkoholischer Natur, neben geringen Anteilen Estern. Die Säuren sind als Propion- und Buttersäure in geringer Menge ( $\text{H}_2\text{S} = 2$ ) vorhanden. Eine Gewinnung ist schwierig und uninteressant. Dagegen würde eine Gewinnung von Alkoholen von  $\text{C}_2$  ab erwünscht sein, falls eine einfache Aufarbeitungsmethode aufgefunden würde.

Mit Wasser bilden die Alkohole abgesehen vom Methanol azeotrope Gemische, die bis  $100^\circ\text{C}$  sieden.

Das Reaktionswasser wurde bis  $99,5^\circ$  destilliert. Im Durchschnitt gingen bis zu dieser Temperatur 10 - 15% der eingesetzten Menge über. Der Siedebeginn liegt bei  $93$  bis  $94^\circ$ .

Das Rohdestillat wurde über eine  $\frac{1}{2}$  m hohe Raschigkolonne nochmals destilliert. Bis  $99^\circ\text{C}$  gingen 25% vom Destillateinsatz, entsprechend 2,5 - 4% des Originalreaktionswassers, über.

Dieses 2. Destillat wurde in einer 5fachen Koepfelkolonne feingeschnitten (Tafel 1). Das Ausgangsprodukt hatte eine Dichte bei  $20^\circ$  von 0,899 und einen Brechungsindex  $n_D^{20} = 1,3535$ . Die Fraktionierung ergab ergibt keine scharf getrennten Fraktionen, so dass anhand dieser Aufarbeitungsmethode weder die Menge der vorhandenen Alkohole noch die Kettenlänge derselben nachgewiesen werden konnte. Auch eine nochmalige Fraktionierung der Hauptfraktion 5 (34,4%

des Einsatzes) nach dem Trocknen mit Natriumsulfat und Destillieren über gebranntem Kalk ergab keinen einheitlichen Alkohol (Tafel 2). Vielmehr geht aus den Befunden für die Fraktion 1 der Tafel 2 hervor, dass ausser Alkohol noch andere Verbindungen anwesend sind, die sich durch Destillation nicht trennen lassen.

Es wurde daher versucht, auf anderen Wegen zu den Einzelalkoholen zu kommen. Bekanntlich bilden die Alkohole mit Aromaten und Wasser ternäre Gemische, die bei konstanten Temperaturen sieden.

Die Vordestillation (Abtreibung von 10 - 15% des Reaktionswassers) wurde beibehalten. Das Rohdestillat wurde mit 40% Toluol versetzt und destilliert. Zwischen den Siedegrenzen 75,1 und 80,0°C ging ein wässrig-öliges Gemisch über, das sich in der Vorlage in zwei Schichten trennte. Die untere wässrige Schicht machte 44,5% des Rohdestillates aus. Bei weiterer Feindestillation in der Koeppelkolonne konnten wiederum keine definierten Alkoholfraktionen erhalten werden (Tafel 3).

Als weiterer Aufarbeitungsweg wurde versucht, die Alkohole mit Ameisensäure zu verestern und das Estergemisch zu zerlegen.

Zu 1000 cm<sup>3</sup> Reaktionswasserdestillat, das durch Abtreiben von 10 - 15% des Reaktionswassers und nochmaliges Destillieren über eine 1/2 m hohe Raschigkolonne gewonnen war, wurden 45% Ameisensäure und 10% Schwefelsäure 25%ig zugesetzt. Das Gemisch wurde über die Koeppelkolonne destilliert und ergab die in Tafel 4 aufgeführten Fraktionen.

Die Fraktion 1 mit einem Anteil von nur 2,5% des eingesetzten Reaktionswasserdestillates besteht aus Methyl- und Aethylformiat. Für eine destillative Trennung hat anscheinend die Schneidwirkung der Kolonne nicht ausgereicht. Aus der ermittelten Dichte und dem Brechungsindex der Fraktion geht jedoch hervor, dass es sich tatsächlich um eine Mischung von Methyl- und Aethylformiat handelt.

Die Fraktionen 3 + 4 konnten einwandfrei als Aethylformiat identifiziert werden. Ebenso die Fraktionen 5 + 6 als iso-Propylformiat, Fraktion 7 als n-Propyl und 8 als iso-Butylformiat.

Das Verhältnis der Ameisenester zueinander dürfte daher ungefähr wie folgt liegen:

Methylformiat:	2 Tle
Aethylformiat:	25 "
1-Propylformiat:	4 "
n-Propylformiat:	1 "
1-Butylformiat:	1,5"

Beim Abtreiben des Rohdestillates wurde auf dem Destillat eine ölige Schicht beobachtet. Die Menge betrug ca 0,1 Vol.-%.

Die Untersuchung dieses Materials ergab:

D <sub>20</sub>	=	0,7827
$\frac{D}{n_{20}}$	=	1,4200
NZ	=	4
VZ	=	7,5
OH-Z	=	116
CO-Z	=	4
Rh-Z	=	41

Aus der Analyse geht hervor, dass es sich bei diesem Produkt nur teilweise um Alkohole handelt. Die Veresterung mit Ameisensäure und nachfolgende Fraktionierung ergab die in Tafel 5 aufgeführten Fraktionen. Während die ersten beiden Fraktionen als Aethyl- und Propylformiat angesprochen werden können, bestehen die beiden letzten Fraktionen aus mit Wasserdampf übergelenden Gemischen von höheren Estern, Aethern und Kohlenwasserstoffen ~~ausser~~ paraffinische und olefinischer Natur.

Aus den vorstehenden Ausführungen geht hervor;

- 1.) Im Reaktionswasser der Eisensynthese sind im Durchschnitt 4 - 4,5 g Alkohole im Liter enthalten.
- 2.) Der Anteil an Aethylalkohol beträgt ca 80 - 80% der vorhandenen Alkohole.
- 3.) Propylalkohole sind mit ca 15%, Butyl- und höhere nur mit 3-4% vertreten.
- 4.) Eine technische Gewinnung der Alkohole dürfte daher nicht infrage kommen.

## 2. Destillat (Alkohol u. Wasser)

Feinfraktionierung in Koeppel-Kolonne. Einsatz 2000 ccm.

Tafel 1

Fraktion	Siedebereich °C	Dichte 20°C	$n_D^{20}$	Anteil %	(-Zapf)	Bemerkungen.
1	60.5 - 77.5	0.8190	1.3504	2.7	?	Für Methanol liegt der Brechungsindex zu hoch
2	77.5 - 78.2	0.8195	1.3510	4.4		
3	78.2 - 80.0	0.82280	1.3528	6.0		
4	80.0 - 82.0	0.8410	1.3557	10.2		
5	82.0 - 86.5	0.8610	1.3576	34.4	+	Fraktion 2-8. Nach dem Brechungsindex handelt es sich um wässrige Lösungen von Äthylalkohol.
6	86.5 - 88.0	0.8750	1.3586	9.2		
7	88.0 - 89.9	0.8820	1.3582	5.3		
8	89.9 - 91.0	0.8889	1.3563	1.8		
9	91.0 - 92.5	0.8937	1.3568	2.9		
10	92.5 - 95.0	0.9230	1.3523	5.3	F	Fraktion 8-11 azeotrope Gemische
11	95.0 - 98.0	0.9440	1.3477	5.4		höherer Alkohole.
				86.8		

# Fraktion 5 aus Tafel 1

Fraktion Siedebereich	Dichte 20°C	n <sub>D</sub> 20	Anteil %	C-Zahl	Bemerkungen
1 73.0 - 88.2	0.8720	1.3500	43.50		
2 78.2 - 80.0	0.8286	1.3557	2.19		78.15°C acetropes Gemisch
3 80.0 - 82.0	0.8414	1.3580	7.66		Rektifikat + 4.42% H <sub>2</sub> O
4 82.0 - 83.5	0.8527	1.3602	12.50		D <sub>20</sub> = 0.8120
			65.85		D <sub>20</sub> = 1.3596

nechmal getrocknet u. über NaOH destilliert. Einsatz 320 cm.

Tafel 2

7. 1. 17

# Nässiger Anteil des fernigen Gemisches Alkohol - Toluol - Wasser Feinfraktionierung in der Koeppel-Kolonne

Einheit: g/cm<sup>3</sup>

Bemerkungen.

Anteil C-Zahl

Dichte 20°

n<sub>D</sub> 20

Anteil %

Fraktion Siedebereich °C

Fraktion 3

	°C	$n_D^{20}$	$n_D^{20}$	Anteil %	C-Zahl	Bemerkungen.
1	70.0 - 77.5	0.845	1.3550	48.2	C <sub>2</sub>	Methanol scheidet wegen der Höhe des Brechungsindex aus.
2	77.5 - 80.0	0.845	1.3558	8.52		
3	80.0 - 82.0	0.849	1.3562	21.55		
4	82.0 - 87.0	0.856	1.3570	46.25	C <sub>3</sub>	Nach dem Brechungsindex exponentiell Äthyl- und Propylalkohol.
5	87.0 - 90.0	0.894	1.3542	46.2		
6	90.0 - 96.0	0.926	1.3527	3.69	C <sub>4</sub>	acetone Gemische mit Wasser.
7	96.0 - 100.0	0.987	1.3469	8.82		
Rest H <sub>2</sub> O				17.3		
				100.0		

Ve.  
 Brühner.  
 18. 1. 17.

# Trennung der Ameisensäureester der Reaktionswasser-Alkohole.

7248

Tafel 4

Einsatz: 1000 cc

Fraktion	Siedebereich	Dichte 20°C	n <sub>D</sub> <sup>20</sup>	Anteil %	C-Zahl	Bemerkungen
1	35.0 - 57.5	0.9350	1.3550	2.5		Methylformiat: D <sub>20</sub> = 0.976, n <sub>D</sub> <sup>20</sup> = 1.3440, Sdp: 45/40
2	51.5	0.9090	1.3562	2.2		Zwischenstufe
3	57.0 (53.0-57.0)	0.9250	1.3600	10.0	C2/1	Ethylformiat: D <sub>20</sub> = 0.923, n <sub>D</sub> <sup>20</sup> = 1.3570, Sdp: 54
4	57.0 - 68.0	0.9150	1.3622	13.2		
5	68.0 - 71.0	0.9030	1.3672	2.8	C3/1	i-Propylformiat: D <sub>20</sub> = 0.893, n <sub>D</sub> <sup>20</sup> = 1.3624, Sdp: 68/71
6	71.0 - 81.0	0.9090	1.3672	2.4		
7	81.0 - 87.3	0.8848	1.3778	0.5	C3/1 n	n-Propylformiat: D <sub>20</sub> = 0.901, n <sub>D</sub> <sup>20</sup> = 1.3777, Sdp: 87.3
8	87.3 - 98.0	0.8847	1.3868	1.4	C4/1 iso	i-Butylformiat: D <sub>20</sub> = 0.885, n <sub>D</sub> <sup>20</sup> = 1.3857, Sdp: 98.2
				35.0		

Ve  
Bühner,  
19.3.41.

# Öliger Anteil des Reduktionswasserdestillates mit Ameisensäure

7249

- Restest u. fraktioniert.

Einwirk. = 60 min.

Tafel 5

Fraktion	Siedebereich °C	Dichte 20°C	n <sub>D</sub> 20	Anteil %	Bemerkungen.
1	60.0 - 68.0	-	1.3622	6.6	Methyl- u. Propylformiat.
2	68.0 - 81.0 <u>(81.0-82.3)</u>	-	1.3755	3.3	
3	81.0 - 98.0	0.8350	1.3995	36.7	Mit Wasserdampf flüchtiges Gemisch höherer
4	98.0 - 99.0	0.8168	1.4142	36.7	Äther, Ester und Kohlenstoffe. (Kohlensäure + Äther)
				83.3	

Ke.

Düchsen,  
18.1.1911