

Bildung von Ceresinkohlenwasserstoffen aus Montanwachs.

Beitrag zur Frage der Erdölentstehung.

Von Prof. Dr. J. MARCUSSON.

Mitteilung aus dem Staatlichen Materialprüfungsamt Berlin-Dahlem.

(Eingeg. 6./5. 1924.)

Das im Roherdöl sich findende Protoparaffin unterscheidet sich bekanntlich wesentlich von dem aus destillierten Ölen abscheidbaren Pyroparaffin. Protoparaffin hat, wie vom Verfasser früher nachgewiesen wurde¹⁾, höheres Molekulargewicht, höheren Schmelzpunkt, größere Härte, höheres spezifisches Gewicht und höheren Lichtbrechungsquotienten, es ist außerdem durch wachsartige Konsistenz und starkes Ölbindungsvermögen charakterisiert, während Pyroparaffin kristallinisch und nicht imstande ist, nach dem Erwärmen mit Öl eine gleichmäßige vaselineartige Masse zu bilden. Mit rauchender Salpeter- oder Schwefelsäure sowie mit Chlorsulfonsäure reagiert Protoparaffin weit energischer als Pyroparaffin. Protoparaffin ist identisch mit den im Ozokerit vorkommenden Ceresinkohlenwasserstoffen; diese wie jenes bestehen aus Isoparaffinen, Pyroparaffin enthält dagegen in der Hauptsache Normalparaffine.

Bei der Destillation zerfällt Protoparaffin, besonders an der Verzweigung der Kohlenstoffkette, unter Bildung von Pyroparaffin und niedrigmolekularen öligen Kohlenwasserstoffen. Aus diesem Verhalten ist zu schließen, daß Protoparaffin enthaltende Erdöle nicht auf dem Wege der Destillation gebildet sein können.

Nach der Engler-Höferschen, von Potonié weiter ausgeführten Theorie, sowie nach Krämer und Spilker kommen als Vorstufen des Erdöls vorzugsweise Fett- und Wachsstoffe in Betracht, wie sie sich im Faulschlamm und den Sapropeliten sowie im Pyropissit finden und dem Montanwachs chemisch sehr nahe stehen. Krämer und Spilker haben auch bereits gezeigt, daß man durch Destillation von Faulschlammwachs und Montanwachs Erdölkohlenwasserstoffe erhalten kann. Das in diesen Kohlenwasserstoffen sich findende Paraffin war aber naturgemäß Pyroparaffin. Für weitere Klärung der Frage nach der Erdölentstehung kam es somit darauf an, Bedingungen zu ermitteln, unter denen aus den genannten Wachsen nicht Pyro- sondern Protoparaffin entsteht. Diese Bedingungen sind nunmehr gefunden. Es hat sich gezeigt, daß man aus Rohmontanwachs durch Erhitzen mit Katalysatoren, unter Vermeidung einer Destillation, reichliche Mengen Protoparaffin erhalten kann. Die Arbeitsweise war folgende:

50 g Rohmontanwachs wurden mit 15 g Kieselgur (ungeglüht) 10 Stunden im Sandbade zum Sieden erhitzt. Die sich bildenden leichtsiedenden Spaltungsprodukte wurden durch ein auf den Erlenneyer-Kolben aufgesetztes Kühlrohr zum Teil verdichtet, tropften auf das Wachs zurück und verhinderten hierdurch einen zu hohen Anstieg der Temperatur. Nach beendeter Erhitzung wurde das Wachs aus dem Reaktionsprodukt mit Benzol ausgezogen, es war erheblich weicher geworden, Säure- und Verseifungszahl waren stark gesunken. So betrug in einem Falle die Säurezahl 2,6, die Verseifungszahl 23,8; zum Teil wurden höhere Werte erhalten. Das Wachs wurde nunmehr verseift, die Seifenlösung unter Zusatz von Sand zur Trockne gebracht und das Unverseifbare mit Benzin ausgezogen. Erhalten wurden 60—70 % einer dunkelbraunen festen Masse, die zur Entfernung der färbenden Asphaltstoffe mit Bleicherde gemischt und im Graefeschen Apparat mit Aceton extrahiert wurde. Aus der Acetonlösung schieden sich beim Erkalten gelbbraune feste Stoffe aus, die nach der Jodzahl 24, der Acetylzahl 50 und der nach dem Hydrieren erhältlichen Acetylzahl 73 ein Gemenge von Alkoholen, Ketonen, gesättigten und ungesättigten Kohlenwasserstoffen darstellten. Im Aceton verblieben ölige Anteile.

Um aus dem festen Reaktionsprodukt die gesättigten Kohlenwasserstoffe zu isolieren, wurde es nach dem Verfahren von Lach und v. Boyen bei 180° mit konzentrierter Schwefelsäure, und zwar im vorliegenden Falle mit 100%iger, behandelt, mit Entfärbungspulver gemischt und mit Benzin extrahiert. So wurden hellgelbe wachsartige Kohlenwasserstoffe vom Schmelzpunkt 64—66° erhalten, welche

äußerlich völlig dem Ceresin glichen, das für Ceresin charakteristische Ölbindungsvermögen zeigten und bei 90° die für Ceresin normale Lichtbrechungsahl 11,9 (Skalenteile des Butterrefraktometers) aufwiesen. Ungesättigte Kohlenwasserstoffe, Ketone und Alkohole waren durch die Schwefelsäurebehandlung größtenteils zerstört. Durch wiederholtes Umlösen der synthetischen Ceresinkohlenwasserstoffe aus Benzolalkohol, Benzol, Benzin konnte der Schmelzpunkt ebenso wie beim natürlichen Ceresin allmählich erhöht und bis über 80° gesteigert werden.

Unter den Kohlenwasserstoffen fand sich anscheinend das bei 79° schmelzende Leken, welches schon vor Jahren von Beilstein und Wiegand im Tschelen-Ozokerit aufgefunden wurde, das aber auch im galizischen Ozokerit als wesentlicher Bestandteil enthalten ist.

Daß beim Erhitzen von Montanwachs die Verseifbarkeit des Waxes verloren geht, und ein Gemisch von Ketonen mit hochmolekularen Kohlenwasserstoffen entsteht, ist übrigens, wie mir von F. Fischer brieflich mitgeteilt wurde, schon von dem Genannten und W. Schneider gelegentlich ihrer Versuche über die Druckoxydation des Montanwaxes beobachtet²⁾. Isolierung oder Untersuchung der Kohlenwasserstoffe hat jedoch nicht stattgefunden.

Ceresinkohlenwasserstoffe sind nach Literaturangaben³⁾ schon von Kunkler und Schwedhelm künstlich hergestellt. Sie erhitzen technischen Stearinsäure mit kohlenurem Kalk im Autoklaven bis auf 320° unter hohem Druck. Dabei entsteht zunächst stearinsaurer Kalk, der in normaler Weise Stearon bildet. Aus diesem sollen dann weiterhin flüssige und feste Kohlenwasserstoffe (Ceresin) entstehen. Das im Autoklaven erhaltene Reaktionsprodukt wurde mit Salzsäure von unverändert gebliebenen Kalkverbindungen befreit und dann erschöpfend mit heißem Alkohol ausgezogen. Ungelöst blieb ein dickflüssiges Öl, aus den alkoholischen Lösungen schieden sich weiße Niederschläge aus, welche den Schmelzpunkt 67° und beträchtliches Ölbindungsvermögen aufwiesen. Auf Grund dieser beiden Eigenschaften wurden die Niederschläge als Ceresin angesprochen, das noch mit etwas Öl verunreinigt wäre. In Wirklichkeit dürfte es sich um Stearon gehandelt haben. Dieses bindet Mineralöl in ähnlicher Weise wie Ceresin und hat wie dieses hohen Schmelzpunkt. Bildung von Stearon ist beim Erhitzen von stearinsäurem Kalk ohne weiteres verständlich. Daß aber aus Stearon, wie Kunkler und Schwedhelm annehmen, durch Erhitzen Ceresinkohlenwasserstoffe entstehen, widerspricht den vorliegenden Erfahrungen. So haben Grün und Wirth⁴⁾ beim Destillieren von Stearon unter Atmosphärendruck überhaupt keine festen, sondern nur flüssige Kohlenwasserstoffe erhalten; vom Verfasser wurde nachgewiesen⁵⁾, daß selbst unter milderer Bedingungen, beim Erhitzen von Stearon am Rückflußkühler in Gegenwart von Kieselgur, nur ölige Kohlenwasserstoffe entstehen.

Die Synthese des Ceresins bzw. Protoparaffins aus Montanwachs bietet eine neue gewichtige Stütze für die Engler-Höfersche Theorie der Entstehung des Erdöls und des Ozokerits.

Diese Stütze wird noch erweitert durch folgendes Moment:

Beim Erhitzen von Montanwachs entstehen, wie oben ausgeführt, neben Ceresinkohlenwasserstoffen Alkohole und Ketone. Es konnte jetzt nachgewiesen werden, daß auch im Ozokerit, der in der Natur aus Wachsstoffen entstanden ist, neben dem Ceresin Alkohole und Ketone vorkommen. Der Nachweis erfolgte nach dem Verfahren von Grün und Ulbrich durch Bestimmung der Acetylzahl des Ozokerits vor und nach dem Hydrieren. Die unmittelbar erhaltene Acetylzahl bietet ein Maß für den Gehalt an Alkoholen, die nach dem Hydrieren ermittelte läßt Schlüsse auf den Ketongehalt zu. Geprüft wurden zwei verschiedene galizische Ozokerite. Die Acetylzahlen betrugen 2,2 und 4,2, nach dem Hydrieren 5 und 8.

Um den Nachweis der Alkohole im Ozokerit noch sicherer zu gestalten, wurde eine Anreicherung durch Auskochen von größeren Mengen Ozokerit mit Essigsäureanhydrid versucht, in dem Ceresinkohlenwasserstoffe sehr wenig, Alkohole als Acetate beträchtlich löslich sind. Die Essigsäureanhydridschicht wurde bei gelinder Wärme vom Ungelösten abgetrennt und dann mit Wasser behufs Entfernung des Anhydrids ausgekocht. Der Rückstand (4 % des Ozokerits) hatte die Acetylzahl 24,5, die Alkohole sind hier also stark angereichert.

²⁾ Abb. Kohle IV, 202 [1920].

³⁾ Seifensieder-Ztg. 35, 1285 [1908].

⁴⁾ B. 53, 1301 [1920].

⁵⁾ Z. ang. Ch. 37, 35 [1924].

¹⁾ Ch.-Z. 39, 581 [1915].

Erhitzt man das Montanwachs mit Kieselgur längere Zeit als oben angegeben, so wird es immer weicher, die verseifbaren Bestandteile verschwinden fast völlig, der Ölgehalt wächst auf Kosten der festen Bestandteile. Es ist anzunehmen, daß in ähnlicher Weise in der Natur die paraffinhaltigen Erdöle aus Wachsstoffen, ohne Destillation, entstanden und, soweit sie sich nicht mehr auf primärer Lagerstätte befinden, unter Druckwirkung gewandert sind. [A. 83.]

Beiträge zur Herstellung von acetonlöslichen Celluloseacetaten.

Von G. KITA, K. ASAMI, J. KATO und R. TOMIHISA.

Mitteilung aus dem Chem.-techn. Institut der Kaiserl. Universität zu Kioto.
(Eingeg. 10/9. 1923.)

Zur Herstellung von acetonlöslichen Celluloseacetaten aus primären chloroformlöslichen sind verschiedene Methoden¹⁾ vorgeschlagen worden. Doch scheint noch heute die zuerst von Miles²⁾ zu diesem Zwecke erfundene mit ihren Modifikationen die herrschende zu sein. In der Literatur finden sich viele Mitteilungen über dieselbe, und zwar gewöhnlich in Verbindung mit Patenten, während man nach einer systematischen Prüfung der Methode vergebens sucht.

Seit Jahren haben wir mittels dieser Methode systematisch geforscht und bereits einige Ergebnisse mitgeteilt³⁾. In der vorliegenden Arbeit haben wir uns die Aufgabe gestellt, den Zusammenhang zwischen den Mengen der als Katalysator verwendeten Schwefelsäure, der Temperatur und der Einwirkungsdauer festzustellen, was in der Praxis von Interesse sein dürfte.

Temperaturen der Acetylierung und des Hydratisierens sind von verschiedenen Forschern mitgeteilt worden. Alle Angaben sind aber verschieden. So liegt z. B. nach Miles die Temperatur bei 60–70° für Acetylierung und bei 50° für Hydratisieren, während Ost bemerkt, daß zur Erzielung von guten Resultaten eine viel niedrigere Temperatur nötig sei. Unsere Versuche bestätigen Ost's Behauptung und haben uns gezeigt, daß die Qualität der Produkte stark von der Temperatur abhängt.

Bei der Untersuchung haben wir die die Fehlingsche Lösung reduzierende Kraft der Produkte neben ihrer Löslichkeit, den Essigsäuregehalt und die Viscosität etwas näher studiert, um den Zusammenhang zwischen Acetylierung, Hydratisieren und Acetolyse kennenzulernen.

Über die Veränderung der Kupferzahl während der Acetylierung haben schon einige Forscher Verschiedenes mitgeteilt. So schreibt z. B. Schwalbe⁴⁾, daß die Kupferzahl der Hydrocellulose bei der Acetylierung verschwindet, und Knoevenagel⁵⁾ beobachtete, daß die acetonlösliche Acetylcellulose eine geringere Kupferzahl als die acetonunlösliche besitzt. Auch wir konnten bestätigen, daß die Kupferzahl ein Kriterium darstellt, indem sich die Kupferzahl verringert oder beinahe unverändert bleibt, nämlich ohne merkliche Tendenz zur Vermehrung, wenn sich beim Hydratisieren der Acetylcellulose deren Viscosität vermehrt, während beim Fortschreiten der Acetolyse genau das Gegenteil der Fall ist.

1. Bestimmungsmethoden.

Der Essigsäuregehalt wurde durch alkalische Verseifung nach Knoevenagel⁶⁾ bestimmt. Obwohl auf diese Weise, wie Ost behauptet, kein zuverlässiges Resultat erzielt wird, ist diese Methode doch, wie in unserem Falle, zwecks Vergleichung sehr geeignet.

Der Schwefelsäuregehalt wurde nicht berücksichtigt. Wahrscheinlich hat er im allgemeinen nicht über 0,5 % betragen.

Die Viscosität wurde mit einem modifizierten Ostwaldschen Apparat bei 20 ± 0,1° bestimmt und mit der des Wassers verglichen. 0,5 g Probe wurde mit 25 ccm Aceton in einem Meßrohr gut gemischt und 3–4 Tage ruhig stehen gelassen, so daß sich die unlöslichen Teilchen am Boden absetzen konnten. Von der oberen klaren Lösung wurde die Viscosität bestimmt.

10 ccm der zur Bestimmung der Viscosität benutzten Lösung wurden verdunstet, und die Löslichkeit wurde berechnet.

Bei der Bestimmung der Kupferzahl erwies sich die folgende Methode als die zweckmäßigste.

1 g fein gemahlener, über Schwefelsäure im Vakuum getrockneter Probe wurde zwecks Quellung eine halbe Stunde lang in 20 ccm Wasser gelassen, das sich in einem Kolben von 200 ccm befand. Darauf wurde 20 ccm Fehlingscher Lösung zugesetzt, mit einem Luftkühler im kochenden Wasserbad 30 Minuten erwärmt, und das reduzierte Kupferoxydul mit den Fasern zusammen in der Zentrifuge getrennt. Die reduzierte Kupfermenge wurde nach der Bertaundschen Methode⁷⁾ bestimmt, d. h. sie wurde in Ferrisulfatlösung gelöst, und die dabei entstandene Ferromenge mit Permanganatlösung titriert. Die Kupferzahl ist in Milligramm Kupfer für 1 g Produkt ausgedrückt. Diese Methode gibt natürlich nicht dasselbe Resultat wie die von Schwalbe. Aber bei ihr sind keine großen Mengen Lösung mit kolloiden Fasern zu filtrieren.

Bei dieser Methode ist es, wie Baar und Bircumshaw⁸⁾ mitteilen, zweckmäßig, die Fehlingsche Lösung nach der oben angegebenen Weise zu erhitzen, um übereinstimmende Resultate zu erzielen. Die Titrierung des Kupferoxyduls in Gegenwart der Faser mit Permanganatlösung ist zwar theoretisch nicht einwandfrei, praktisch aber gut brauchbar.

Durch die Versuche mit den Acetaten verschiedenen Ursprungs wurde festgestellt, daß durch das obige Verfahren gut miteinander übereinstimmende Resultate erzielbar sind, und man aus diesen Resultaten den Depolymerisationsgrad der Produkte gut erkennen kann.

2. Rohmaterialien.

Cellulose: Das für die Celluloidfabrikation bestimmte, im Vakuum über Schwefelsäure getrocknete Baumwollpapier.

Essigsäureanhydrid: 96–97 %.

Eisessig: 96 %iger Eisessig wurde mit der berechneten Menge Essigsäureanhydrid 4 Stunden lang am Rückflußkühler gekocht und dann destilliert. 99,0–99,8 %.

3. Ausführungsmethoden.

Bei der Acetylierung wurden Eisessig, Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure zusammen gemischt, worauf sorgfältig Baumwollpapier zugesetzt wurde, um es gleichmäßig im Säuregemisch zu verteilen. Das Ganze wurde eine Zeitlang in Eiswasser aufbewahrt, um die sonst unvermeidliche Temperaturerhöhung zu verhindern. Darauf wurde das Gemisch in einen Thermostaten gebracht, wo am Anfang der Reaktion die Temperaturerhöhung genau beobachtet, und wenn nötig, mit Eiswasser abgekühlt wurde.

Besondere Aufmerksamkeit wurde auch dem Hydratisieren gewidmet. Unter Abkühlung wurde die Essigsäure tropfenweise zugesetzt, was sehr langwierig war.

Das Ausfällen der Celluloseacetate wurde nach Ost⁹⁾ ausgeführt.

Die ausgewaschenen Acetate wurden zuerst im Luftstrom bei 40° und zuletzt im Vakuum über Schwefelsäure fertig getrocknet.

Versuch 1.

Ansatz nach Ost¹⁰⁾.

Acetylierung: 50 g Baumwollpapier, 120 g Essigsäureanhydrid, 200 g Eisessig, 7,5 g Schwefelsäure 66° Bé. (15 % der Cellulose).

Hydratisieren: 21 ccm eines Gemisches von 10,5 g Eisessig, 9 g Wasser und 1 g Schwefelsäure.

Temperaturen: A. 25,5 ± 0,8°

B. 16,5 ± 1,5°

C. 13,4 ± 1,4°

Nach 24stündiger Acetylierung wurde das Gemisch hydratisiert, und alle 24 Stunden ein Teil herausgenommen, ausgefällt, ausgewaschen und getrocknet. In den folgenden Versuchen wurde auf dieselbe Weise verfahren, wenn nichts anderes bemerkt ist.

Reihe A.

Journ. Nr.	Dauer des Hydratisierens in Tagen	Viscosität	Löslichkeit	Kupferzahl	Essigsäuregehalt
102	1	1,63	92,2	28	68,88
103	2	1,30	99,1	44	58,92
104	3	1,23	100,0	52	58,23
105	4	1,07	99,3	65	54,18
106	5	0,96	91,9	65	52,23
107	6	0,93	100,0	87	54,57
108	7	0,89	94,7	93	54,27

⁷⁾ Bertaud et Thomas, Guide pour les manipulations de chimie biologique, 85 [1919].

⁸⁾ Advisory committee for aeronautics, Report- and memoranda, No. 303, Chem. Abst., 14, 837 [1920].

⁹⁾ Z. ang. Ch. 32, 67 [1919].

¹⁰⁾ Z. ang. Ch. 32, 83 [1919].

¹⁾ Knoevenagel, Z. ang. Ch. 27, 505 [1914]; Ost, Z. ang. Ch. 32, 83 [1919]; auch Handbücher von Worden und Schwalbe.

²⁾ U. S. P. 838, 350 [1904].

³⁾ Journ. Soc. Chem. Ind. (Tokio) 26, 854 [1923].

⁴⁾ Z. ang. Ch. 24, 125 [1911].

⁵⁾ Z. ang. Ch. 27, 505 [1914].

⁶⁾ Z. ang. Ch. 27, 506 [1914].