

Summe der Trennungsenergie im Vakuum und der Hydratationsenergie betrachten, selbst wenn man sich dabei mit mehr qualitativen Zusammenhängen bescheiden müßte. Dies gilt nicht etwa erst in konzentrierten Lösungen, sondern, soweit es sich um das Verständnis des individuellen Verhaltens der Elektrolyte handelt, auch für die größten Verdünnungen, bei welchen jenes

in bezug auf den osmotischen Koeffizienten derzeit noch merklich ist. Unbedenklich ist dagegen die Anwendung der Dielektrizitätskonstante dann, wenn die Abstände zwischen den Ionen im Vergleich zu ihren Eigendimensionen groß sind, wie das im Gebiete der Gültigkeit des sehr leistungsfähigen Grenzesetzes der Theorie von Debye und Hückel der Fall ist. [A. 153.]

Eine neue technische Ausführungsform des Walter Feldschen Polythionatverfahrens.

Von Dr. FRITZ OVERDICK,

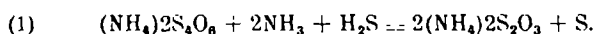
anorganisches wissenschaftliches Laboratorium der I. G. Farbenindustrie Leverkusen.

Vorgetragen am 11. Juli 1930 im Kaiser Wilhelm-Institut Mülheim/Ruhr.

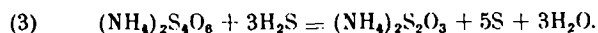
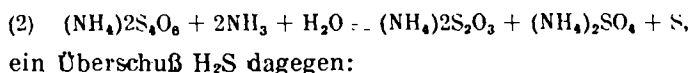
(Eingeg. 23. Oktober 1930.)

Bereits vor dem Kriege hat es nicht an Bestrebungen gefehlt, den Schwefel der Kohlendestillationsgase für die Bindung des Ammoniaks in diesen Gasen nutzbar zu machen, um so den Ankauf von Schwefelsäure zu erübrigen und gleichzeitig das Gas vom Schwefelwasserstoff zu befreien. Von den Verfahren, die sich dieses Ziel gesetzt haben, ist in erster Linie das Ammoniumpolythionatverfahren von Walter Feld zu nennen, über dessen Weiterentwicklung nachstehend berichtet wird. Der Gang des Verfahrens ist folgender:

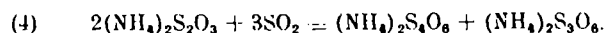
Das gekühlte und vom Teer befreite Gas wird in Wäschern mit Polythionatlösung behandelt, wobei sich NH_3 und H_2S mit Polythionat umsetzen:



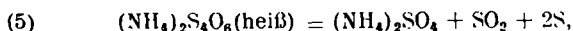
Liegt ein Überschuß von NH_3 vor, so reagiert dieser entsprechend der von Feld angegebenen Formel:



In allen drei Fällen wird Polythionat zu Thiosulfat reduziert, das nun wieder durch Behandeln mit SO_2 -haltigen Gasen zu Polythionat regeneriert wird:



Wie aus Formel (1) ersichtlich ist, reichert sich die Waschlösung bei diesem Prozeß an Ammonsalzen an, so daß der jeweilige Lösungsüberschuß auf Sulfat und Schwefel durch Erhitzen der Lauge verarbeitet werden kann:



oder bei Anwesenheit von Thiosulfat:



Der anfallende Schwefel wird, soweit erforderlich, zur Erzeugung des benötigten Schwefeldioxydes verbrannt. Das Verfahren ist in mehreren Anlagen ausprobiert worden. Über die Ergebnisse hat Funke¹⁾ ausführlich berichtet. Die Gründe für das Versagen dieser Betriebe konnten wegen vorzeitigen Abbruchs der Anlagen nicht klar festgestellt werden.

Raschig²⁾ hat die chemischen Reaktionen des Verfahrens nochmals einer eingehenden Prüfung im Laboratorium unterzogen. Seine Versuche haben in Übereinstimmung mit den Angaben von Feld ergeben, daß Absorption und Umsetzung von NH_3 und H_2S recht schnell verlaufen, wenn die beiden Bestandteile im Gase im Verhältnis 2:1, also wie im Ammoniumsulfid, vorliegen (Gleichung 1). Die Aufnahme von H_2S allein (gemäß Gleichung 3) erfolgt dagegen nur sehr träge.

Raschig spricht daher die Ansicht aus, daß das Ammoniumpolythionatverfahren nur dann durchführbar sei, wenn die Gase NH_3 und H_2S im Verhältnis 2:1 enthalten, und daß bei einem Überschuß von H_2S , wie ihn die meisten Kokereigase besitzen, Ammoniak aus anderen Quellen zugeführt werden müsse.

Die in Leverkusen ausgearbeitete neue Ausführungsform des Polythionatverfahrens ermöglicht eine restlose Entfernung von NH_3 und H_2S ohne Zufuhr von fremdem NH_3 , auch dann, wenn die Gase einen Überschuß von H_2S enthalten. Diese Möglichkeit wird dadurch erzielt, daß man die Gaswaschung in mehreren Stufen ausführt. Aus der Erkenntnis heraus, daß Schwefelwasserstoff allein nur träge, dagegen mit Ammoniak zusammen sehr schnell von Polythionatlaugen aufgenommen wird, wird die Absorption des überschüssigen Schwefelwasserstoffs (ohne NH_3) in die ersten Stufen des Waschprozesses verlegt, in welchen das Gas an H_2S noch konzentrierter ist, während in der letzten Stufe die Aufnahme der schwerer absorbierbaren restlichen Anteile des Schwefelwasserstoffs mit Hilfe des Ammoniaks nach der schnell verlaufenden Reaktion der Formel (1) erfolgt. Damit ergeben sich zwei Arbeitsweisen, die „indirekte“ und „halbdirekte“. Im ersteren Falle scheidet man das Ammoniak vor dem Polythionatprozeß ganz (z. B. durch Waschen mit Wasser), im zweiten Falle nur zum Teil (durch Gaskühlung) aus dem Gase aus und führt das abgeschiedene Ammoniak der letzten Polythionatwaschstufe zu. Die halbdirekte Arbeitsweise verdient den Vorzug wegen Ersparnis von besonderen NH_3 -Wäschern und von Dampf für den Ammoniakabtreiber.

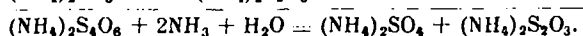
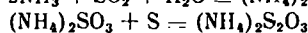
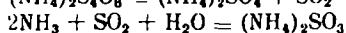
Das Verfahren wurde zunächst im Laboratorium ausprobiert, wobei vor allem auch dem Verlauf der chemischen Reaktionen Aufmerksamkeit geschenkt wurde. Hinsichtlich dieser Reaktionen können die Angaben von Feld und Raschig im allgemeinen bestätigt werden. Die Umsetzung von NH_3 und H_2S im molekularen Verhältnis des Ammoniumsulfids mit Polythionat zu Thiosulfat verläuft sofort zu Ende; jedoch erfordert die schnelle und restlose Absorption dieser Stoffe aus anderen Gasen durch Waschen mit Polythionatlösung einen kleinen Überschuß von NH_3 . Dies bedeutet für die neue Ausführungsform des Verfahrens, daß die Waschlösung der letzten Polythionatwaschstufe stets wenigstens schwach alkalisch reagieren muß, wenn auch die letzten Spuren H_2S entfernt werden sollen. Die Alkalität der Lösung fördert dabei lediglich die der chemischen Umsetzung vorausgehende Auflösung des Schwefelwasserstoffs in der Waschlösung. Auf den sauren Charakter der Polythionatlösung bei Abwesenheit von NH_3 bzw. auf die nur wenig große Löslichkeit von H_2S in den sauren Lösungen ist auch umgekehrt die träge Absorption von H_2S allein zurückzuführen. Es ist daher im strengen Sinne nicht

¹⁾ Funke, Gas- u. Wasserfach Bd. 68, 388 [1925].

²⁾ Raschig, Ztschr. angew. Chem. 33, 260 [1920].

richtig, die Reaktion 3, die Umsetzung von H_2S allein mit Polythionat, als „ausgesprochene Zeitreaktion“ anzusehen. Die chemische Reaktion als solche verläuft augenblicklich zu Ende. Man muß also dafür Sorge tragen, daß eine möglichst schnelle Auflösung des Schwefelwasserstoffs in der Waschlösung erfolgt. Diese kann man im praktischen Betriebe erreichen, z. B. durch eine möglichst gründliche oder häufige Berührung von Gas und Flüssigkeit miteinander oder durch eine Steigerung der in einer Zeiteinheit mit dem Gase in Berührung kommenden Flüssigkeitsmenge.

Im Gegensatz hierzu ist die Umsetzung von NH_3 allein durch Polythionat eine tatsächliche Zeitreaktion, die am besten wohl durch folgende Einzelreaktionen wiedergegeben ist:



Das heißt: Die NH_3 -Umsetzung ist abhängig von der Selbstzersetzung der Polythionate, indem sich NH_3 mit dem freiwerdenden SO_2 unter Aufnahme des Schwefels zu Thiosulfat verbindet. So erklärt sich auch die schon von Feld beobachtete Tatsache, daß das Ammoniak der Gase von heißen Polythionatlösungen besser ausgewaschen wird als von kalten, einfach dadurch, daß die Zersetzung der Polythionate und damit auch die übrigen Reaktionen der NH_3 -Umsetzung durch Temperatursteigerung beschleunigt werden.

Ebenso ist die Regenerationsreaktion der Gleichung (4) eine Zeitreaktion, die z. B. durch Temperaturerhöhung oder, wie Raschig gefunden hat, durch Zusatz von arsenigsauren Salzen außerordentlich beschleunigt werden kann.

Diese Erwägungen zeitigten die Frage, welche Art der bestehenden Gaswäscher den Anforderungen des Absorptionsprozesses in chemischer wie physikalischer Hinsicht am meisten gerecht wird.

Es wurde daher zunächst hauptsächlich für den Prozeß der Formel (3), die Absorption von H_2S allein durch Polythionat, eine Reihe von Gaswäschern in halotechnischen Ausmaßen erprobt. Die recht interessanten

Ergebnisse, auf die an dieser Stelle nicht näher eingegangen werden kann, entschieden mit Rücksicht auch auf andere Momente für die Verwendung von Waschtürmen mit Holzhordenfüllung.

In der Abb. 1 ist die Versuchsanlage wiedergegeben, die im Herbst 1928 auf der Kokerei der Gewerkschaft Auguste Viktoria in Hülse in Betrieb genommen wurde. Die Anlage

arbeitet nach dem „halbdirekten“ Verfahren. Sie besteht aus drei Gaswaschtürmen, 1, 2 und 3, und einem kleineren Waschturm 4 für die Regenerierung der verbrauchten Waschlösung mit SO_2 -haltigen Gasen. Zu jedem Waschturm gehört ein Behälter B_1 , B_2 , B_3 und B_4 für die Polythionatlösung, die mit Hilfe von

Kreiselpumpen auf die Waschtürme gehoben wird und von diesen wieder in die Behälter zurückfließt.

Der Arbeitsgang des Verfahrens ist folgender: Das von den Öfen kommende heiße Destillationsgas wird in bekannter Weise auf etwa 25° abgekühlt, wobei sich Teer und ein Teil des Ammoniaks mit dem Kondenswasser aus dem Gase ausscheiden. Das Ammoniakwasser wird nach Trennung vom Teer im „Ammoniakabtreiber“ konzentriert und dem letzten Polythionatwäscher zugeführt.

Das nur noch einen Teil des Ammoniaks enthaltende Rohgas tritt bei a in den Turm 1 ein und passiert die drei hintereinandergeschalteten Waschtürme im Gleichstrom mit der Waschlösung. Im ersten Turme werden das nach der Kühlung im Gas verbliebene Ammoniak ganz und ein Teil des Schwefelwasserstoffs absorbiert.

Die Menge des im ersten Wäscher umgesetzten Schwefelwasserstoffs ist im wesentlichen abhängig von der Menge des im Gase verbliebenen Ammoniaks. Ist diese groß, so wird etwa ein dem Verhältnis $2\text{NH}_3 : \text{H}_2\text{S}$ entsprechender Teil H_2S von der Lösung aufgenommen. Der H_2S -Umsatz übersteigt aber dieses Verhältnis um so mehr, je kleiner der NH_3 -Gehalt des gekühlten Gases ist. Bei entsprechender Betriebsführung kann daher schon im ersten Wäscher ein Teil des Schwefelwasserstoffüberschusses entfernt werden, welche Aufgabe in erster Linie dem zweiten Waschturm zufällt. Da beim Waschprozeß im zweiten Turm kein Ammoniak vorhanden ist, so ist der Grad der nach Gleichung (3) verlaufenden H_2S -Umsetzung, wie schon oben ausgeführt wurde, in Hauptsache bedingt durch den Grad der Berührung von Gas und Flüssigkeit. Je länger daher der Aufenthalt des Gases im Waschturm und je stärker die Berieselung des Turmes mit Waschlösung ist, um so größer ist der H_2S -Umsatz. Ferner ist auch ausschlaggebend für die Umsetzung der Gehalt der Polythionatlösung an freiem SO_2 , der bekanntlich bei Abwesenheit von NH_3 stets vorhanden ist, aus der freiwilligen Zersetzung der Polythionate. Das Schwefeldioxyd reagiert mit H_2S nach der bekannten Gleichung:



welcher Vorgang durch die Gegenwart von Thiosulfat gefördert wird.

Die von der Regeneration zurückkehrende Lösung, die noch merkliche Mengen freien Schwefeldioxyds enthält, wird daher unmittelbar auf den zweiten Waschturm gehoben. Auf dem Wege durch den Turm setzen sich SO_2 der Flüssigkeit und H_2S des in gleicher Richtung fließenden Gases zu Schwefel um, so daß die vom Wäscher 2 ablaufende Lösung keine merklichen Mengen SO_2 an das Gas abgibt.

Im dritten Waschturm wird der Rest des Schwefelwasserstoffs mit Hilfe des vom „Abtreiber“ kommenden Ammoniakwassers ausgewaschen. Das Ammoniakwasser wird, wie aus der Abbildung ersichtlich, unmittelbar in die Saugleitung der zugehörigen Flüssigkeitspumpe gegeben, so daß eine gute Durchmischung erfolgt. Die restliche Beseitigung des Schwefelwasserstoffs erfordert, wie oben schon erwähnt, einen kleinen Überschuß von NH_3 . Im Großbetrieb wird man die NH_3 -Zufuhr so gestalten, daß eine quantitative H_2S -Auswaschung auf jeden Fall gewährleistet ist. Dabei treten natürlich geringe Mengen NH_3 aus der Waschlösung in das Gas ein, die eine Schlußwaschung des Gases mit an NH_3 tensionsloser Lösung nötig machen. Hierzu eignet sich die Lösung aus dem Behälter B_1 der ersten Waschstufe, die weder einen NH_3 - noch SO_2 -Dampfdruck besitzt. Der Schlußwäscher 5 der Versuchsanlage ist auf den Waschturm 1

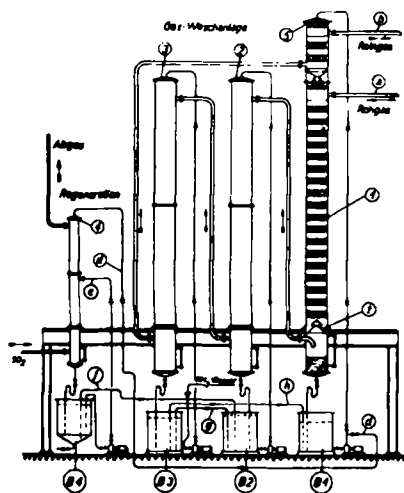


Abb. 1.

aufgesetzt und von diesem durch einen Tauchtopf gasdicht abgesperrt. Das Gas wird im Gegenstrom mit Lösung aus dem Behälter B_1 gewaschen und verläßt den Turm 5 bei b, frei von NH_3 und H_2S . Die mit NH_3 beladene Lösung tritt durch den Tauchtopf in den unteren Turm 1, in welchem das Ammoniak nochmals für die Schwefelwasserstoffauswaschung nutzbar gemacht wird.

Von der Pumpe des ersten Waschers wird kontinuierlich ein Teil der Flüssigkeit durch die Leitung d auf den Regenerationsturm 4 gedrückt, der außerdem in zwei Drittel seiner Höhe bei e noch mit Lösung aus dem zugehörigen Behälter B_4 berieselt wird. Letztere absorbiert die Hauptmengen des Schwefeldioxydes des von unten nach oben durch den Turm strömenden Gases, während die von Wascher 1 kommende SO_2 - und NH_3 -freie Lösung die letzten Anteile aufnimmt.

In dieser Weise ist eine völlige Auswaschung des Schwefeldioxydes gewährleistet. Der Regenerationsbehälter B_4 hat im Innern Scheidewände, so daß die vom Waschturm ablaufende SO_2 -beladene Lösung einen zwangsläufigen Weg machen muß, während welcher Zeit die Polythionatbildung (Zeitreaktion) erfolgen kann. Nach beendeter Umlagerung in Polythionat kann die Lösung weitere Mengen SO_2 aufnehmen. Die Herstellung des Schwefeldioxydes geschieht durch Verbrennen von Schwefel.

In gleichem Maße, wie verbrauchte Lauge aus der ersten Stufe der Regeneration zufließt, läuft frischregenerierte Lösung durch Saugheber f vom Regenerationsbehälter B_4 in den Behälter B_2 und gelangt unmittelbar auf den Waschturm 2, in dem sich das noch vorhandene freie SO_2 mit H_2S umsetzt. Die durch Heber g nach Behälter B_3 überfließende Lösungsmenge enthält demnach kaum noch freies Schwefeldioxyd, so daß dem Waschprozeß im dritten Turm kein NH_3 entzogen wird. Von Behälter B_3 wird dann durch Saugheber h ein entsprechender Teil der ammoniakalisch reagierenden Lösung nach Behälter B_1 zurückgebracht, in welchem das freie Ammoniak für die Schwefelwasserstoffauswaschung nutzbar gemacht wird. Es findet also ein langsamer Kreislauf eines Teilstromes der Lösung zwischen den Gaswaschstufen und der Regeneration statt. Außer den bereits beschriebenen hat diese Anordnung noch den weiteren Vorteil, daß die zur Regeneration fließende Lösung des ersten Waschers kein freies NH_3 enthalten kann, da die Lösung stets mit einem Überschuß von H_2S in Berührung kommt. In der Regeneration kann daher auch keine Sulfit- bzw. Bisulfitbildung durch Vereinigung von freiem NH_3 und SO_2 stattfinden, die bekanntlich die chemischen Prozesse stark verschieben kann³⁾.

Durch richtige Führung des Betriebes läßt sich das Verhältnis von Thiosulfat:Polythionat in der Lösung des Regenerationsbehälters mühelos wie 2:1 (siehe Formel 5a) halten, so daß die von hier zu einem Sammelbehälter abfließende, überschüssige Lauge ohne weiteres verkochfertig ist.

Der bei der Absorption von H_2S ausfallende Schwefel fließt mit der Waschlösung in die Vorlagebehälter und sammelt sich restlos in einem dichten, sahnigen Schaum auf der Oberfläche der Lösung. Das Auftreiben des Schwefels wird wahrscheinlich durch Einschließen winziger Gasmengen veranlaßt. Der Vorgang wird noch gefördert durch Einbau von Fangblechen t (siehe Abb. Wascher 1), welche die von den Horden fallende Lösung an die Turmwandung führen, von welcher sie in ruhigem Gleitstrom in den Turmsumpf und weiter in den Vorlagebehälter fließt. Der Schwefel-

schaum kann genutscht werden — wobei ein äußerst feinkörniger Schwefel anfällt — oder in den Sammelbehälter der Überschußlauge gebracht und mit dieser verkocht werden.

In der bestehenden Apparatur wurden bis 5000 m³ Gas in 24 h gereinigt. Das Gas wurde hinter der Kühlanlage der Kokerei entnommen. Sein Gehalt an H_2S schwankte zwischen 10 bis 11 g/m³. Die untere Grenze der Ammoniakzufuhr, bei der noch eine quantitative H_2S -Auswaschung erfolgte, lag etwa bei 8,5 g Gesamtammoniak pro Kubikmeter Gas, so daß durchschnittlich 2 g H_2S pro Kubikmeter Gas im Überschuß vorhanden waren. Bei kleinerem Überschuß an H_2S läßt sich der Gasdurchsatz noch steigern, während bei größerem H_2S -Überschuß eine stärkere Berieselung des Wäschers 2 oder ein größeres Ausmaß desselben bzw. beides vorzusehen ist.

Das gereinigte Gas färbt Bleipapier auch nach längerer Prüfungsdauer nicht.

Gleichzeitig mit NH_3 und H_2S wird auch die Blausäure des Gases von der Lösung aufgenommen und in Rhodanammon übergeführt. Die abfließende Überschußlauge enthält daher neben den Thionatsalzen noch einige Prozente Rhodanammon.

Die Abb. 2 zeigt schematisch die Apparatur zur Aufarbeitung der Überschußlauge. Letztere wird aus dem Sammelbehälter mit Hilfe einer Pumpe (1) kontinuierlich in einen Autoklaven (2) gedrückt, in diesem mittels

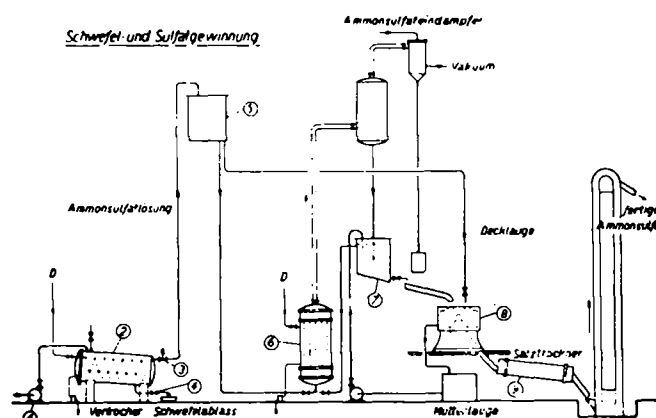


Abb. 2.

einer Dampfheizschlange auf 120 bis 130° erhitzt und verläßt den Autoklaven auf der anderen Seite durch ein federbelastetes Entspannungsventil (3). Der sich auf dem Boden des Gefäßes sammelnde flüssige Schwefel wird durch einen dampfgeheizten Hahn (4) von Zeit zu Zeit abgelassen. Vom Autoklaven steigt die etwa 40%ige Ammonsulfatlösung mit einigen Prozenten Rhodanammon in einen Hochbehälter (5) und fließt von hier dem Eindampfer (6) zu. Beim Eindampfen der Lösung reichert sich die Mutterlauge an Rhodanammon an, so daß eine konzentrierte Rhodanammonlauge resultiert, die infolge der einseitigen Löslichkeitsbeeinflussung von Sulfat durch Rhodanammon nur geringe Mengen von Sulfat enthält. Das anfallende Rhodanammon kann als solches verkauft oder in bekannter Weise zu Ammonsulfat zersetzt werden.

Das in (7) auskristallisierende Sulfat wird auf der Schleuder (8) durch Waschen mit Lösung aus Behälter (5) und evtl. etwas Frischwasser von der anhaftenden rhodanhaltigen Mutterlauge befreit und in Trommel (9) getrocknet.

Das in einem kleinen Schnellumlaufverdampfer hergestellte Salz ist von einwandfreier Beschaffenheit. Der bei der Gaswaschung anfallende Schaumswefel

³⁾ Siehe Funke, Gas- u. Wasserfach 1925, 420 r. Sp.

hat nach dem Verkochungsprozeß zwar einen sehr hohen Reinheitsgrad, aber auch infolge geringer Beimengungen von Teer eine schmutzige Farbe. Doch läßt er sich ohne Schwierigkeiten verbrennen. Dagegen ist der beim Zersetzungsprozeß aus der Lösung ausscheidende Schwefel in jeder Beziehung einwandfrei.

An Baustoffen sind bei der Versuchsanlage benutzt worden: Reines Aluminium, V₂A- und V₄A-Stahl, hartgummierte Metalle, Holz und säurefeste Ausmauerung. Irgendwelche Beanstandungen der im Betrieb verwendeten Materialien haben sich nicht ergeben.

Die mit Berücksichtigung des Kapitaldienstes aufgestellte Berechnung der Wirtschaftlichkeit des Verfahrens für die Reinigung von 500 000 m³ Kokereigas in 24 h ergibt einen Gestehungspreis für Ammonsulfat,

der etwa 25–30% niedriger ist als der des bisherigen Verfahrens. Dabei ist nicht berücksichtigt der Gewinn von elementarem Schwefel (bei H₂S-Überschuß) sowie von Rhodanstickstoff. Nicht eingerechnet ist auch ferner die kostenlos erfolgende Reinigung der Gase von Schwefel und Blausäure, deren Entfernung nach einem der gebräuchlichen Verfahren nicht unerhebliche Kosten verursacht. Die Ersparnis derselben ist daher als glatter Verdienst zu buchen.

Die ohne Zweifel vorhandene große Wirtschaftlichkeit des Verfahrens wird mit Rücksicht auf die noch stetig fallenden Preise für Stickstoff und auf die heute oft notwendige Entschwefelung der Kokereigase einen starken Anreiz für die Einführung des Verfahrens in den Kokereibetrieb bilden. — [A. 145.]

Neuere Forschungen über die Konstitution der Naphthensäuren.

Von Dr. M. NAPHTALI, Berlin-Wilmersdorf.

(Eingeg. 17. September 1930.)

Seit langem hat man sich mit der Aufklärung der Konstitution der Naphthensäuren beschäftigt. Arbeiten von Aschan, Markownikow und in neuerer Zeit von Zelinsky sind Marksteine auf diesem Wege. Im Jahre 1927 konnte ich¹⁾ den damaligen Stand der Forschung wie folgt zusammenfassen:

1. Das Vorhandensein der Carboxylgruppen ist für die niederen Glieder der Gruppe einwandfrei erwiesen, für die höheren ist noch nicht entschieden, ob einige abweichende Daten auf Polymerisation oder Tautomerie zurückzuführen sind.

2. In den Naphthensäuren von C₈ bis C₁₁ sind, verbunden mit der Carboxylgruppe, Derivate von Ringsystemen anzunehmen, unter welchen das des Hexamethylens nur in sehr geringer Menge, am häufigsten anscheinend das Pentamethylen, daneben aber wahrscheinlich Tetra- und Heptamethylen vertreten sind.

3. In den höheren Naphthensäuren sind wegen ihres gesättigten Charakters gleichfalls Ringsysteme anzunehmen, die sich vermutlich vom Pentamethylen oder anderen Ringen mit Ausschluß des Hexamethylens ableiten lassen. Wegen der Fülle von Isomeren jeder Art, die hierbei möglich sind, ist die Erforschung dieses Gebietes sehr erschwert.

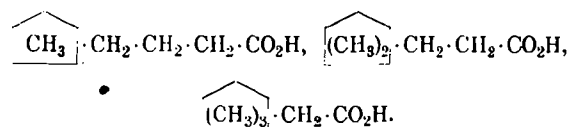
In den letzten Jahren sind nun wieder sehr wesentliche Fortschritte in der Entwirrung der Konstitution dieser eigenartigen Klasse von Erdölsäuren gemacht worden, die wir J. v. Braun verdanken, und über die ich, angeregt durch eine mir kürzlich zugegangene sehr wichtige Privatmitteilung des genannten Forschers, für die ich ihm auch an dieser Stelle meinen Dank aussprechen möchte, im folgenden kurz berichten will.

Nach früheren Arbeiten von v. Braun über die Wirkung von Phosphorpentachlorid und -pentabromid auf monalkylierte Amide nichtaromatischer Säuren²⁾ kann entschieden werden, ob sich in einer Säure, benachbart zur Carboxylgruppe, einer der Komplexe —CH₂, >CH oder >C befindet. An Präparaten aus rumänischem und galizischem Rohmaterial wurde zunächst das in weiten Grenzen siedende Säuregemisch in Einzelaktionen mit einigermaßen einheitlicher Zusammensetzung C_nH_{2n-2}O₂ zerlegt. Hierauf wurden die als Gemische von Isomeren zu betrachtenden Einzelaktionen mit Hilfe der vorerwähnten Reaktion mit Phosphor-

pentachlorid auf Beschaffenheit der dem Carboxyl benachbarten C-Atome geprüft, d. h. ob die Gruppe —CH₂—CO₂H, :CHCO₂H oder :C—CO₂H vorhanden sei. Es ließ sich in allen Fällen nur die erstgenannte Gruppe —CH₂CO₂H nachweisen. Es konnte daher zum Abbau der carboxylhaltigen Ketten geschritten werden.

Das geschah nach drei Verfahren: erstens nach der Aminmethode, die es erlaubt, die in einer Naphthensäurefraktion enthaltenen Glieder mit —CH₂—CO₂H zu den nächst niederen Säuren abzubauen und weiterhin zu entscheiden, ob in einer Säure R·CH₂·CO₂H der Komplex R'CH₂·CH₂·CO₂H oder R'CH·CH₂·CO₂H enthalten ist. — Die zweite Methode, die Ammoniumhydroxydmethode, führt über Ester, Bromid, Tetramethylammoniumhydroxyd, Aldehyd, Carbonsäure zum selben Resultat wie die erste Methode. — Die dritte, die Bromestermethode, führt über die α-Bromester zu α,β-ungesättigten Estern, die mit Alkali ein Gemisch von α,β-ungesättigten und durch Umlagerung entstandenen β,γ-ungesättigten Säuren ergeben. Letztere werden mit Schwefelsäure in γ-Lactone verwandelt, von den α,β-Säuren getrennt und beide Produkte für sich dem oxydativen Abbau unterworfen. Die Gegenwart von methylierten Fünfringen in Naphthensäuren durfte bisher als sehr wahrscheinlich vorausgesetzt werden; sie kann jetzt durch die weiter unten folgenden neuesten Forschungsergebnisse (Auffindung des Trimethylcyclopentanons) als bewiesen gelten.

Die aus den sorgfältig hergestellten Fraktionen rumänischer und galizischer Naphthensäuren nach den vorstehend beschriebenen Methoden erhaltenen Ergebnisse gestatten jedenfalls die Annahme eines Gemisches von isomeren Verbindungen, das z. B. bei einer Fraktion aus rumänischem Erdöl vom Kp. 150 bis 170 (Hauptmenge 150 bis 155), spez. Gewicht 0,9763 und Zusammensetzung C₁₀H₁₈O₂ sich als aus den folgenden Isomeren bestehend erwies:



Ähnliche Resultate wurden auch bei anderen rumänischen Fraktionen, ebenso auch bei verschiedenen Fraktionen galizischer Naphthensäuren erhalten³⁾. Da-

¹⁾ Chemie, Analyse und Technologie der Naphthensäuren. Stuttgart, Wissenschaftliche Verlags-Gesellschaft.

²⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. 60, 92 [1927]; Chem. Ztrbl. 1927, I, 1667; LIEBIGS Ann. 453, 113; Chem. Ztrbl. 1927, II, 815.

³⁾ Ausführlicher siehe Allg. Öl- u. Fett-Ztg. 1928, Heft 46, Beilage Mineralöle S. 13 u. 14.