

Vertraulich.

Beilage 4. 1.

Dr. Müller-Landau.

$$N = A$$

Beilagen zum Bericht: Stern,

Isolierung und Identifizierung von Kohlenwasserstoffen
aus Gemischen nach neuen Methoden: 51. Seiten

auf Ser

2. Arbeitsgemeinschaft:

Analytische und Präparative Feintrennung

von Kohlenwasserstoffen.

Inhaltsangabe:

<u>Olmauer Seifraktionierungssatz</u>	Bilge S. 2-6	<u>Bestimmung von Saponin im W.</u>	Bilge S.
Abschmiegelschema dazu	" " 7	Rahmaufschotographische Untersuchungen	" - 33-35
Trennung v. o-, m-, p-Xylol	" " 8	Zooktanfraktionen Tafel (Raman)	" - 36
<u>Bestimmung der Olefine</u>	" " 9-10	" " " Berechnungsindices	" - 37
V-Rohr	" " 11	<u>Trennung zusammen gesetzter Gemische</u>	
Trennungsschema d. Pentene u. Hexene	" " 12	CO-H ₂ -Drucköle	" - 38-40
Tabelle der untersuchten Pentene	" " 13	Alkoholbestimmungen - C ₄	" - 41
" " Hexene	" " 14	Alkoholzahl Bitthaltsäureanalytisch-meth.	" - 42
Abtrennung tertiärer Olefine mit Ballz	" " 15	" Identifizierung	" - 43
Verbesserte Taupfche Methode (Friedrichsen)	" " 16/17	Säurebestimmung	" - 44
Kurzprotokolle dazu	" " 18	Analyseunterlagen	" - 45-49
<u>Bestimmung der Diene</u>	" " 19/20	Zusammensetzung eines Drucköls	" - 50
Mikroreaktion d. Maleinsäureaddition	" " 21-23	Gegenüberstellung der Zusammensetzung verschiedener Drucköle	" - 51
Tabelle d. untersuchten Diene	" " 24		
Abtrennung u. Identif. " i Benzol	" " 25-28		
Massenanalyseische Best. "	" " 29-32		

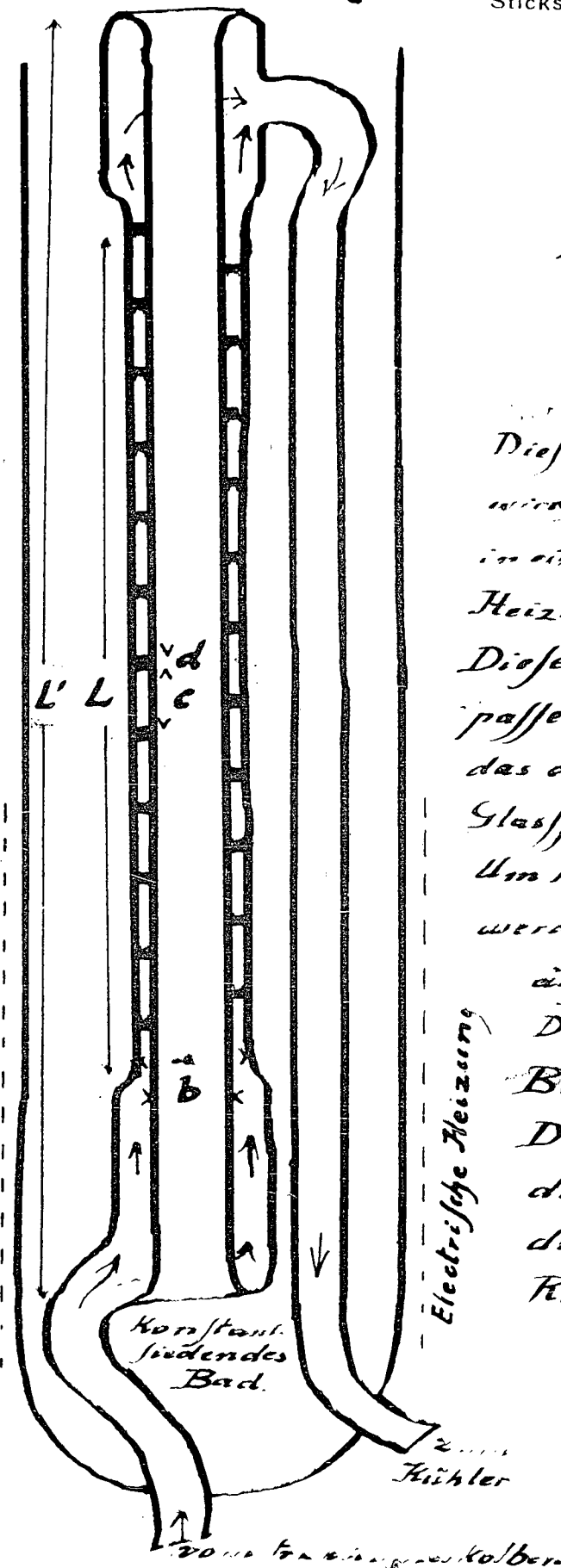
Die mit diesen Aufgaben zusammenhängenden technisch-wissenschaftlichen Erfolge führten in gemeinsamer Arbeit mit dem Berichterstatter aus:

Dr. Ernst Hochschuler (Sommer 26) Dr. Rob. Hagenleber (Herbst 26 - Früh 31) Dr. Werner Hoels (Herbst 31 - heute) Dr. Wilh. Friedrichsen (End 34 - heute) Die physikalischen Aufgaben insbes. die Raman-Untersuchung bearbeitet. Dr. Bernh. Jinn. Während die chem. u. Destillationsanalysen in diesem ganzen Zeitraum fast ausschließlich und mit größter Ausdauer und Genauigkeit meine lang-jährige Assistentin Fr. Hedwig Lotze ausführte. Ihnen Allen sei hier bestens gedankt.

2168 - 30/4.03

Oppauer Fraktionieraufsatz

Dieser Aufsatz zur Feinfraktionierung wird ganz aus Glas hergestellt und ist in ein an der unteren Hälfte mit elektr. Heizung versehenes Glasrohr eingeschmolzen. Dieses wird mit einer Flüssigkeit von passendem Siedepunkt bis nahe unter das obere Ende des doppelten innen die Glasspirale führenden Rohres gefüllt. Um hierin Siedeverzug zu vermeiden, werden Siedestäbe¹⁾ in den inneren und äußeren Raum des Bades eingeführt. Das Thermometer wird im äußeren Badraum aufgehängt. Das obere Ende des Badraumes ist durch einen mit Federn gegen Überdruck gesicherten, Schliff mit einem Rückflußkühler verbunden.

¹⁾ oder Siedepipetten

S. 1

Durchschlag

Auf Bruchteile eines Grades genau kann man die gewünschte Temperatur einstellen durch Wahl der Badflüssigkeit und entspr. Über- oder Unterdruck. Die vom Rückflusskühler zurücklaufende Flüssigkeit wird an das innere Spiralrohr tropfen, fällt in die Außenrinne des Paddraumes herunter, läuft

Der Paddelkasten mit der vorliegenden Flüssigkeit ist ^{durch} mit dem Aufsatz verbunden und wird ^{durch} gleichfalls elektr. gekühlte Badflüssigkeit ^{erhalten} gereinigt wird. Die hier austretenden Dämpfe strömen wie beim Widmeraufsatz durch den zylindrischen Spiralraum, wo sie in langer Berührung mit der zurücklaufenden Flüssigkeit zerlegt werden. Durch Wahl des Abstandes $a-b$ der Spiralsteighöhe c im Verhältnis $a+b$ und der Länge L kann man die Bedingungen in weitgehendem Masse der grade vorliegenden Aufgabe anpassen.

Die in diesen Erfahrungen ist folgendes System zu beachten:

Die kühltropende Flüssigkeit muss immer flüssig sein, aber sie braucht nicht unbedingt ein reinen Stoff zu sein. Sie darf nicht zu Siedeverzug neigen und muss außer einem passenden Siedepunkt auch eine Verdampfungswärme haben, die mehr ist, als die der zu kühlenden Substanz.

Zu kühlmittel benutzen wie: Äther, Pentan, Hexan, Kohlenstoff, Benzol, Wasser, Toluol, Xylol,

Oppauer Fraktionier-Aufsatz

(Rein 22.4.36 erg. 28.4.37 u. 10.3.40 Stern)

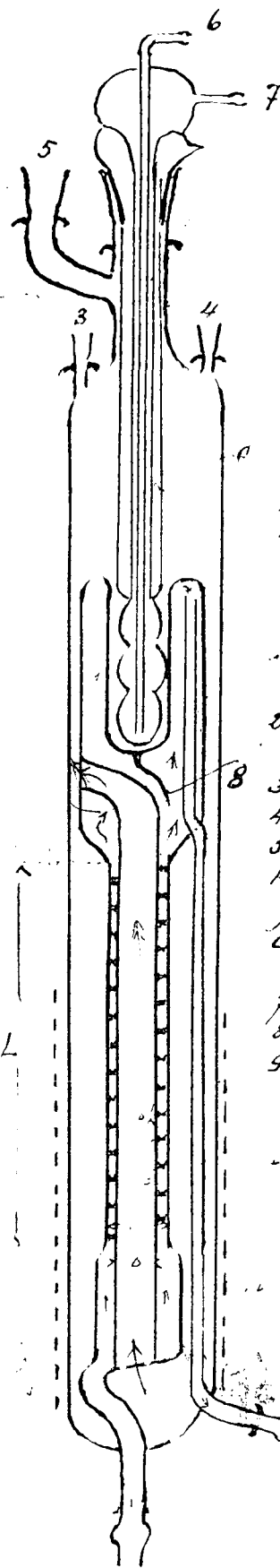
(mit regelbarem Rücklauf)

11. 8. Feinfraktionierung größerer Mengen im Labor rascher
 und mit gleichem Ergebnis durchzuführen zu können, wurde bei dem Re-
 zentrifugieren (Stern) eine kostengünstige Vorrichtung ausgedacht, mit einem
 durch Wasser oder Luftstrom regelbar gekühlten inneren Aufsatz der Kolon-
 ne versehen. Dieser ist kegelförmig und von der Kühltrommelung ge-
 trennt. Die herabfließende Bodflüssigkeit fällt den Zwischenraum aus und
 dient zur Wärmehaushaltung. Wir benutzen diese Abänderung in Verbindung
 mit den 500 mm langen Kolonnen. In der technischen Ausführung dieses
 Feinfraktionierkolonne hat sich eine besondere Vorrichtung zur Regelung
 des Rücklaufes als überflüssig erwiesen. Der Rücklauf kann beliebig durch
 scharfe Temperatureinstellung geregelt werden. Die Temperaturmessung er-
 folgt am genauesten und bequemsten durch die Siededruckmessung
 des konstant siedenden Bades.

Die gute Verwendung dieses Aufsatzes setzt eine bequeme Regelung
 des Über- oder Unterdruckes voraus. Hierin dient der gleichfalls abgebildete
 Schwimmervorrichtung. Ein hohler, oben und unten durch je 3 Glaswoxen
 in einem passenden Glasrohr gut geführter zylindrischer Glaschwimmer ist
 an seinem oberen Ende glattgeschliffen und darauf eine dünne ölfechte Buna-
 karte aufgebracht. Durch den regelbaren Auftrieb des Schwimmers wird dieser
 in dem geringsten Siegabdruck gegen ein am unteren Ende mit festverbunde-
 nem 1/2" im Innendurchmesser verjüngtem 1/2" Rohr gepreßt, das durch ein Gummischlauch-
 stück elastisch mit dem inneren Glasrohr verbunden ist. Der höchste erreichbare
 Unter- oder Überdruck hängt von dem Verhältnis $\frac{\text{Schwimmervolumen}}{\text{inneren Rohrquerschnitt}}$ ab.

Oppauer Feinfraktionier- aufsatz

n. Ber. v. 21. 4. 36 ergänzt 2. 1. 39 Str.

 Fraktionier-
aufsatz


Maße mm

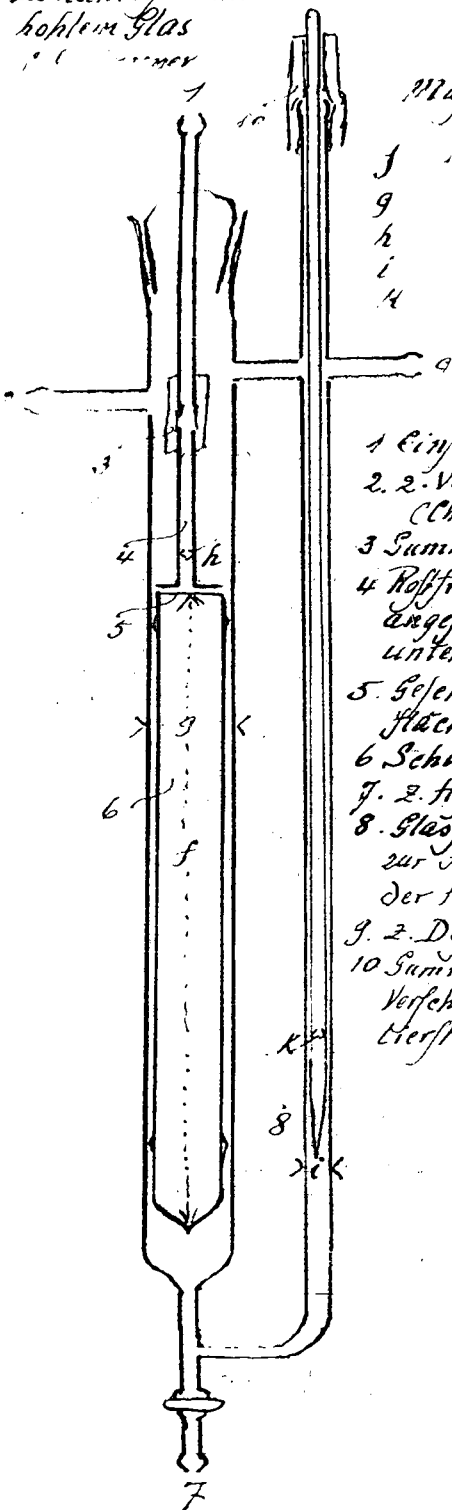
L	150	155	160
a	24	26	28
b	10	30	30
c	10	15	15
d	2	3	2

1. 2. 3. 4. 5. 6. 7. 8. 9. 10.

1. Schliff 2. Destillat
2. Schliff 2. Destillat
3. Thermometersehl.
4. Siedekapillarsehl.
5. Schliff 2. Rücklauf-
Kühler des konstant-
siedenden Bades
6. Einlauf des Rück-
wassers od. d. Luft
7. Ablass derselben
8. Abtropfspitze
9. Eintauchtes Stöpsel
in d. regulier-
Kühler
10. Elektr. Heizung
d. konstant-sieden-
den Bades

 Druckregler mit
hohlem Glas

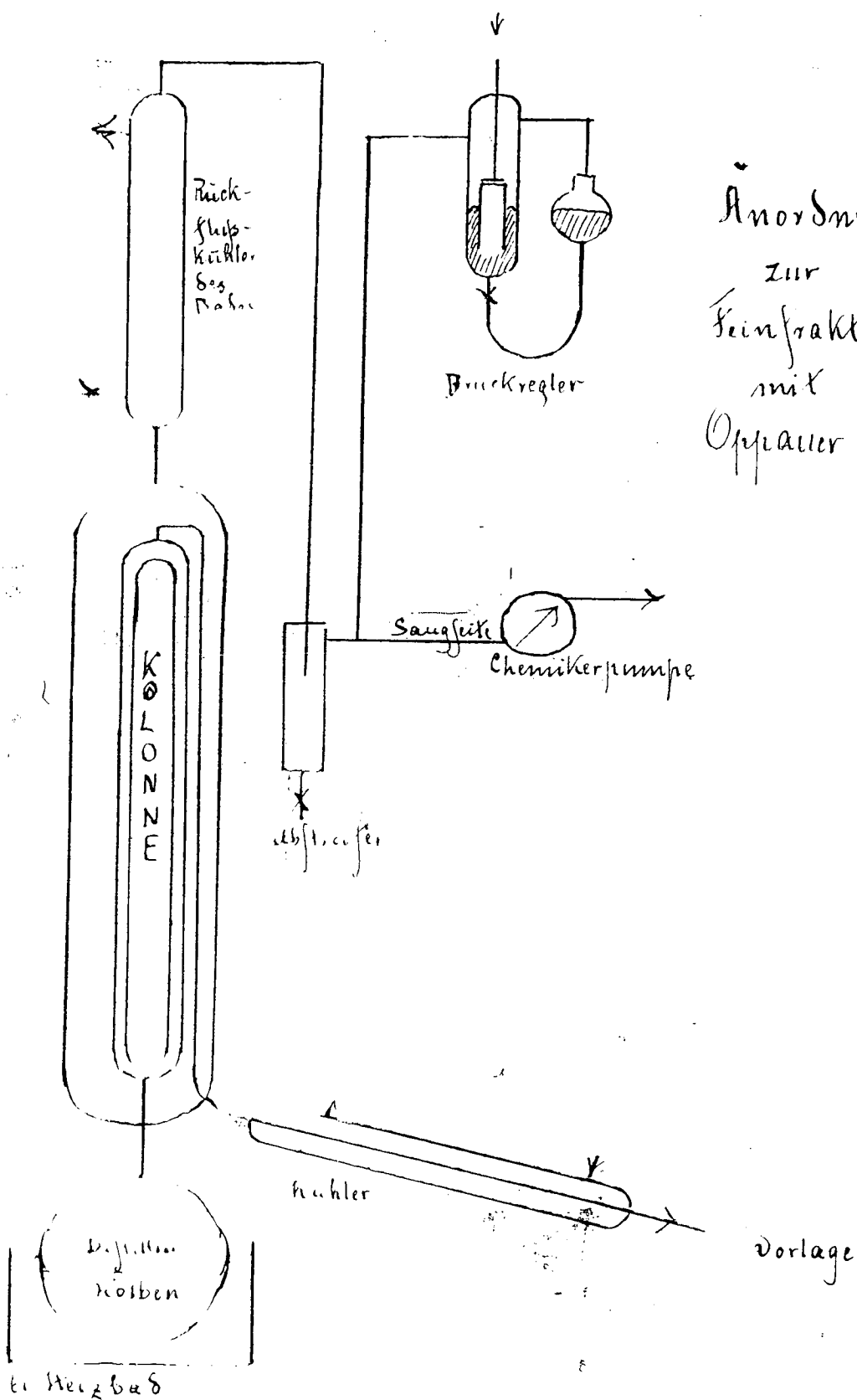
1. 2. 3. 4. 5. 6. 7. 8. 9. 10.



Maße mm

f	30	60
g	14	15
h	2	4
i		10
k		

1. Einfangleitung
2. 2. Vakuumpumpe
(Chemikerpumpe)
3. Sammischlauch
4. Rohrfreies Rohr mit
angeschraubtem
unten geschliff. Ringe
5. Geschlossene Glas-
fläche
6. Schwimmkörper
7. 2. Hg-niveau-glas
8. Glasstab in Spitze
zur Feineinstellung
der Hg-höhe
9. 2. Destillationsapp.
10. Sammischlauch 2.
Verschieben d. Hg-
Eierstabes.

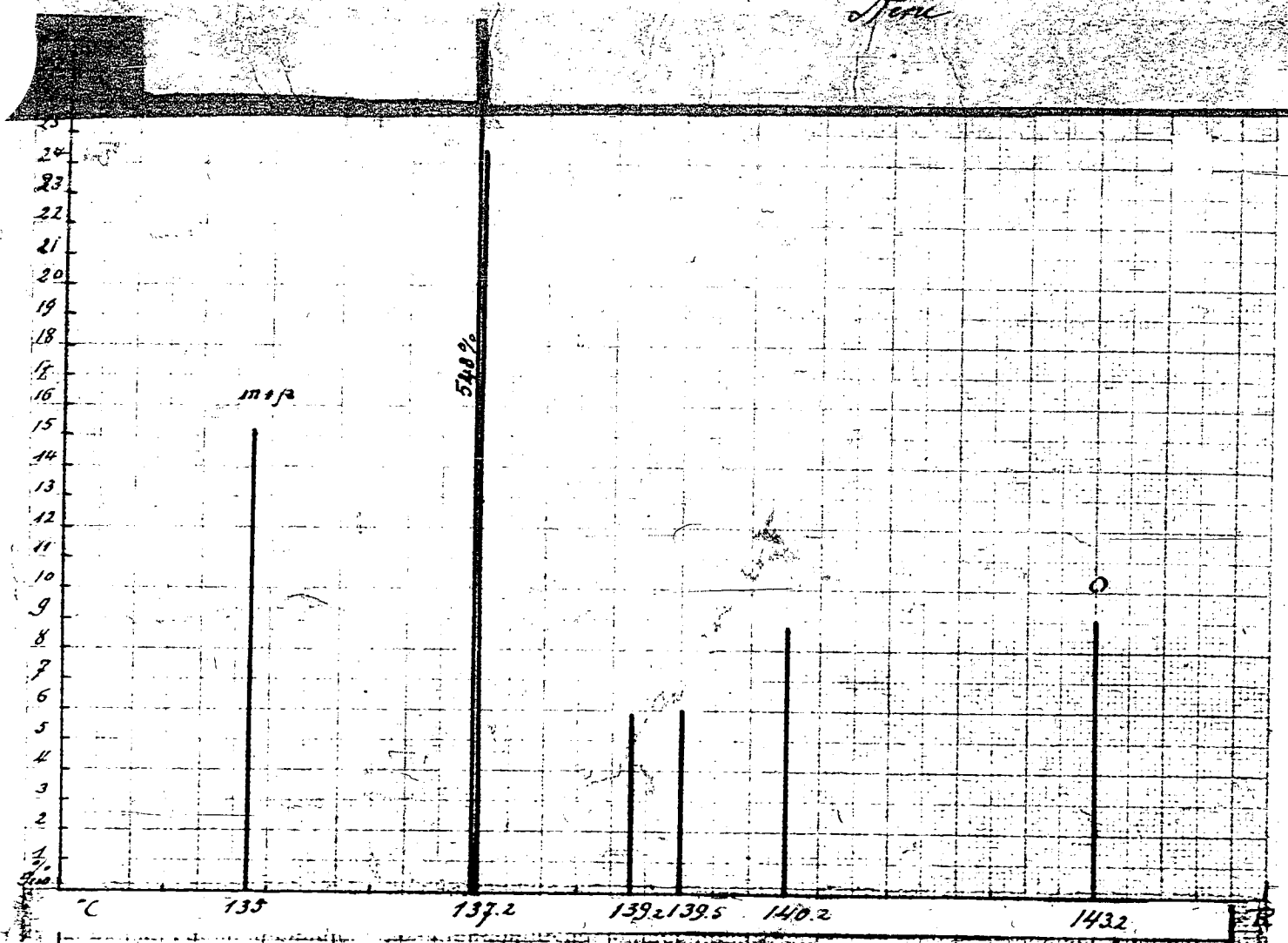


Anordnung
zur
Feinfraktionierung
mit
Oppauer Aufsatz

Um die Leistungsfähigkeit des Oppauer Apparates zur Feinfraktionierung zu prüfen, haben wir ein Gemisch aus gleichen Teilen o, m, und p Xylol hergestellt und dies fraktioniert. Auch hier wurden die Raman-Spektren zur Bestimmung und zur Schätzung der Gehalte der einzelnen Siedeanzeile benutzt. Das Ergebnis zeigt demnach folgendes:

Ein Teil, etwa $\frac{1}{3}$ des o. Xylol ließ sich als etwa 95% O Xylol in der letzten Fraktion gewinnen. Die erste Fraktion (135°) war o Xylol frei, enthält noch m- und p. Xylol nebeneinander. Die Fraktion 137° ließ sich auch bei einer 4. Trennungsprobe nicht weiter zerlegen, sie scheint ein konstant siedendes Gemisch zu sein. Die Anteile bei 139° u. 140° sind wahrscheinlich noch zerlegbar.

C. 111 au 23 4 37



Vorschrift für die Bestimmung der Penten-
und Hexenfraktion im
V-Rohr. 1)

I. Gruppe x. 2) (Isobutylengruppe)

In der Fraktion Brzahl nach Mc Ilhenny.

Rohr mit H_2O ausspülen, evacuieren, feucht wiegen,

8x Vol. des KW 4.5 n HBr einsaugen, $1\frac{1}{2}h$ schütteln, HBr absau-
gen, H_2O einsaugen, so oft wiederholen, bis H_2O nicht mehr sauer,
gut zusammenlaufen lassen, H_2O absaugen Rohr wiegen.

KW von einem Seitenschenkel (Pent. 70° , Hex. $90^\circ C$) zum anderen
($0^\circ C$) destillieren, Rückstand herausaugen, Rohr wiegen.

Behandlung mit 4.5 n HBr so oft wiederholen, bis Gewichtsab-
nahme des KW. unter 5% bleibt.

Gesättigte KW. x — x — x

Brzahl nach Mc Ilhenny bestimmen.

5x Vol. des KW. an 0° gesättigter HBr einsaugen, z.h. schütteln,
gut zusammenlaufen lassen, Säure abtrennen,

Bromidhaltigen KW. in einem Seitenschenkel sammeln, mitt-
leren Schenkel teilweise mit KOH 1:1 füllen, über Nacht ru-
hig stehen lassen zum Entfernen des gasförmigen HBr , KOH
absaugen, dann Rohr wiegen.

Brzahl des KW-bromidgemisches bestimmen zur Prüfung voll-
ständiger HBr -aufnahme. KW-Bromidgemisch von einem Seiten-
schenkel (Pent. 70° Hex $90^\circ C$) zum andern $0^\circ C$ destillieren. Destillat
im mittleren Schenkel sammeln, herausaugen, Bromid im Seitenschen-
kel $0^\circ C$ abkühlen, KW-dampfrest durch Absaugen bis zur Ge-
wichtskonstanz entfernen.

1) Nach Entfernung Ser Diene (Blz. 8. 19) und des Peroxyds.

2) Michael u Zisler A. 379, 288, 297.; 385, 252, 269

II. Gruppe $\cdot = \cdot - \overset{x}{\underset{|}{\text{C}}} - x$ (Isopropyläthylengruppe)

H_2O in Rohr mit Bromidgemisch einsaugen, schütteln, absaugen,
so oft erneuern, bis H_2O nicht mehr sauer. HBr in H_2O titrieren

Faktor für $\cdot = \cdot - \overset{|}{\text{C}} - \cdot$ 2

$\cdot = \cdot - \overset{|}{\text{C}} - \cdot$ 2.5



4

$\cdot = \cdot - \overset{|}{\text{C}} - \cdot$ 10

Br-zahl nach McIlhenny im Restbromid bestimmen, wenn Olefin
neu entstanden, dann

IIIa Gruppe $\cdot = \cdot - \overset{|}{\underset{|}{\text{C}}} - \cdot$ (Tertiärbutyläthylengruppe)

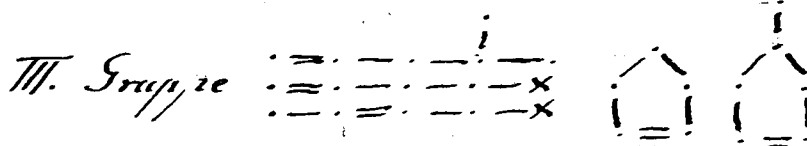
vorhanden. Das aus dem $\cdot = \cdot - \overset{|}{\text{C}} - \cdot$ zu 90% entstehende ¹⁾

$\cdot - \overset{\text{Br}}{\underset{|}{\text{C}}} - \cdot$ gibt bei der H_2 Obearbeitung $\cdot - \overset{|}{\text{C}} - \cdot$

und dies schon bei Zimmertemperatur $\cdot - \overset{|}{\text{C}} = \cdot$ ²⁾ Retro. Pinakolin-
Umlagerung

In Crackbenzinen wurde Gruppe IIIa bisher nie gefunden.

Bei den Diisobutylenen tritt diese Gruppe auf.



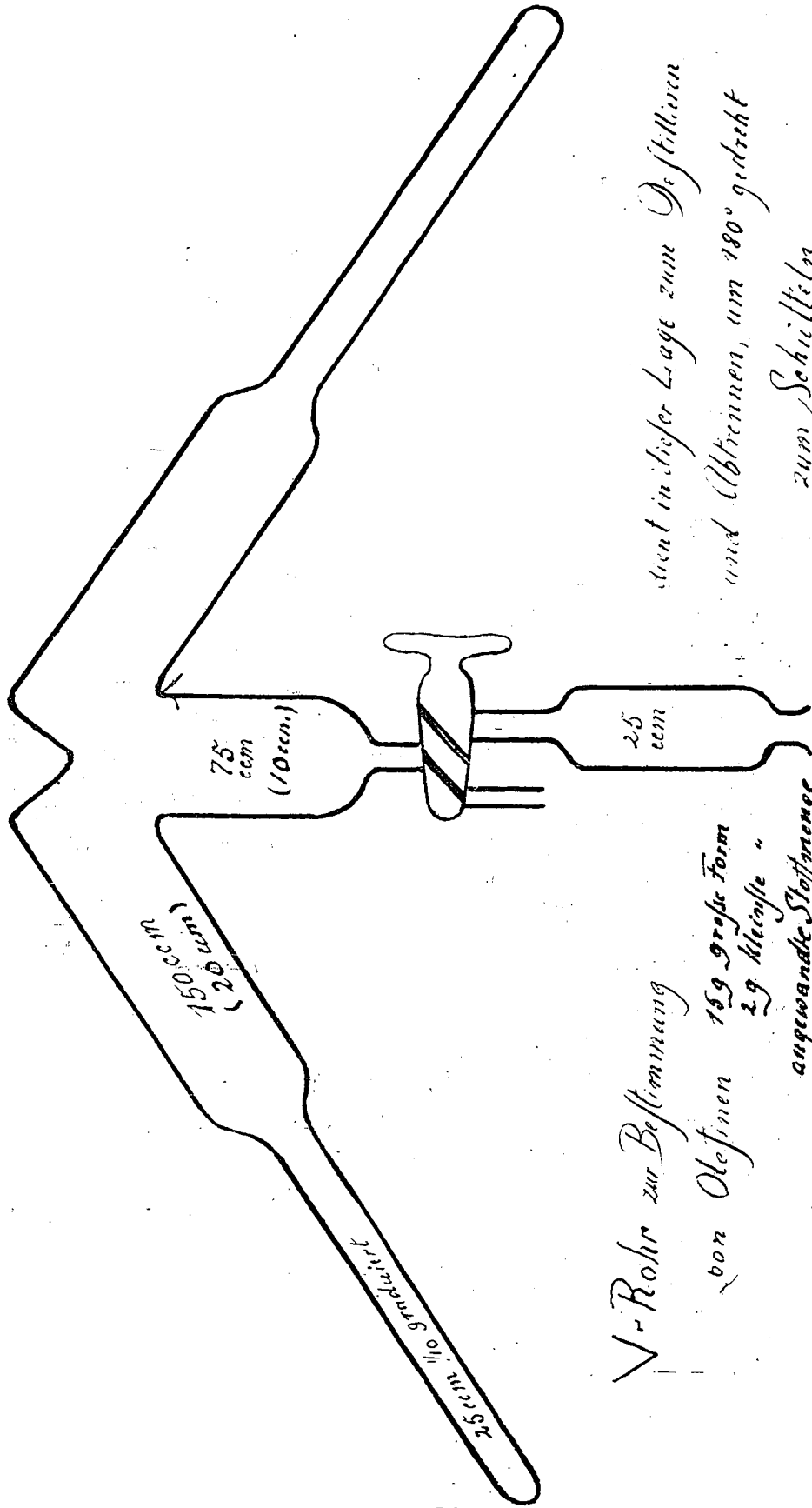
Das noch im KW gebundene Br gibt den Gehalt an obigen
vorwiegend norm. Kette aufweisende Olefine an.

Zur Analyse verwenden wir etwa 10 g KW im abgebildeten Rohr
mit 150ccm, Schlenkel. Für geringere Mengen benutzen wir

kleinere Rohre **Durchschlag**

¹⁾ vergl. Delacre 6406.74.98

20.1.35
Stern



V-Rohr zur Bestimmung
von Oefinen 15 g große Form
2 g kleinste "
angewandte Stoffmenge

steht in dieser Lage zum Destillieren
und Abtrennen, um 180° gedreht
zum Schütteln

Die Zahlen in () sind Maße für die kleinste Form. Verengte, Schenkelverlängerung
lassen wir weg, sie ist, wenn alle Werte wie in Vorchrift gewichtsmäßig bestimmt
werden, zu entbehren.

Neu
22.33.

Ergänzt. 22.1.35 Stern

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.
Stickstoff-Abteilung

Br. Zahl Reagiert Gibt bei 0° mit
n. Mc. Kinney mit neutr. $KMnO_4$
addiert substituiert 4.5n HBr im Überschuß oxyd.
ber. gsf. 20° 40°

x Trimethyläthylen =	228 220 30 35	löslich	Aceton, Essigs.	
Asymm. Methyläthyläthylen =	228	"	Methyläthyl- keton Lit.	
Isopropyläthylen =	" 225 26 93	nicht	Isobutters., Oxals.	
x Penten 1. =	"	"	n-Butters., "	keine Bernsteinf.
x Penten 2. =	" 227 6 5	"	Acetons., Propions.	wie die Lt. angiebt
x Cyclopenten 	236 238 15 20	"	Essigs., Glutarf.	
x Methyl 3 penten 2 =	190	löslich	nicht, rieft.	
Methyl 2 penten 2 =	"	"		
x Tetramethyläthylen =	" 190 20 35	löslich bei wie derholter Behand- lung		Der tert. Alkohol zerfällt schon bei Zimmertemp. in H_2O und Olefin in Gegenwart von Säure. Das reine Olefin schmilzt beim Stehen langsam zu H_2O .
Asymm. Diaethyläthylen =	" 175 60 75	löslich		
Asymm. Methylpropyläthylen =	"	"		
Asymm. Methylisopropyläthylen =	"	"		
Tert. Methyl cyclopenten 	195 194 68 80	polymerisiert		

Durchschlag

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.
Stickstoff-Abteilung

Br-Zahl nach Me Whiney Reagiert Siebt bei 0° mit
addiert substituiert mit neutr. K Mn O₄
bei 20° 40° 4,5 n HBr um Überführung
oxydiert

Methylpenten 1. • = • - - - - -	190 185 25 150	nicht	Äthylmethyleffig. Oxals.
Isohexen • = • - - - - -	"	"	Isovalerians. Oxalsäure
Alkives Methyl cyclopenten 	175 190 51 180	"	"
Hexen 1 • = • - - - - -	190	"	n. Valerians.
Hexen 2 • = • - - - - -	"	"	Amel. Oxals.
Hexen 3 • = • - - - - -	"	"	n. Butter. Effig.
Sym. Methylisopropyläthylen 180 15 70 • = • - - - - -	"	"	Provision.
Sym. Methyl cyclopenten 	195	"	Iso butter. Effig.
Tert. Isobutyläthylen 190 • = • - - - - -	"	"	Trimethyleffig. Oxal.

Synthetisch nach der
Literatur rein dargestellt

Synthesen: Dr. W. Hoefs
Analysen: Fr. Hedw. Lotz

Trennung von tertiären Olefinen von andern Olefinen durch selektiv-katalytische Überführung in Halogenide an Bariumhalogenid

Verfahren W. Friedrichsen EP. 473501, Fr.P. 823567, Fr.P. 351855, USA. 2 156 070, OZ 11655

Krao. 4001 10% Isobutylen in Buten-2 mit 40% gasf. HCl gemischt bei 95° in Krao sch. über 1 1/2 eines porösen BaCl₂-Kontaktes geleitet, ergeben 92% Ausbeute eines mindestens 98%igen Tertiärbutylchlorids, das durch Feinfraktionieren aus dem Gemisch gewonnen werden kann. Der Kontakt wird hergestellt, indem man gleiche Teile kryst. BaCl₂ und Wasser mischt, in der Hitze in einem kräftigen Luftstrom zu einer bläulichen Masse eintrocknet, davon erbsengroße Stücke bei 150-200°C im HCl-Strom völlig von Wasser befreit.

Nimmt man HBr und BaBr₂, so erhält man den gleichen Umsatz mit gleicher Ausbeute bei 65°C.

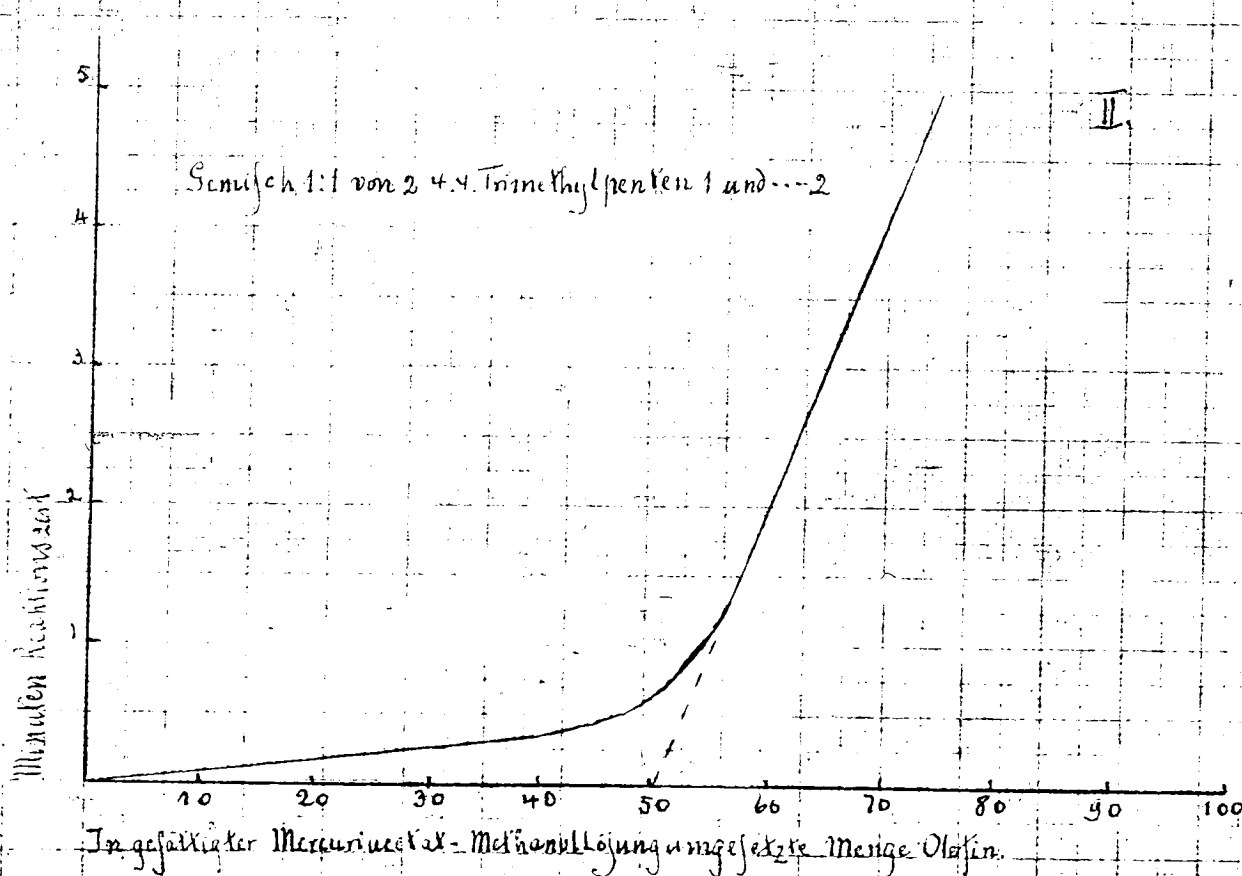
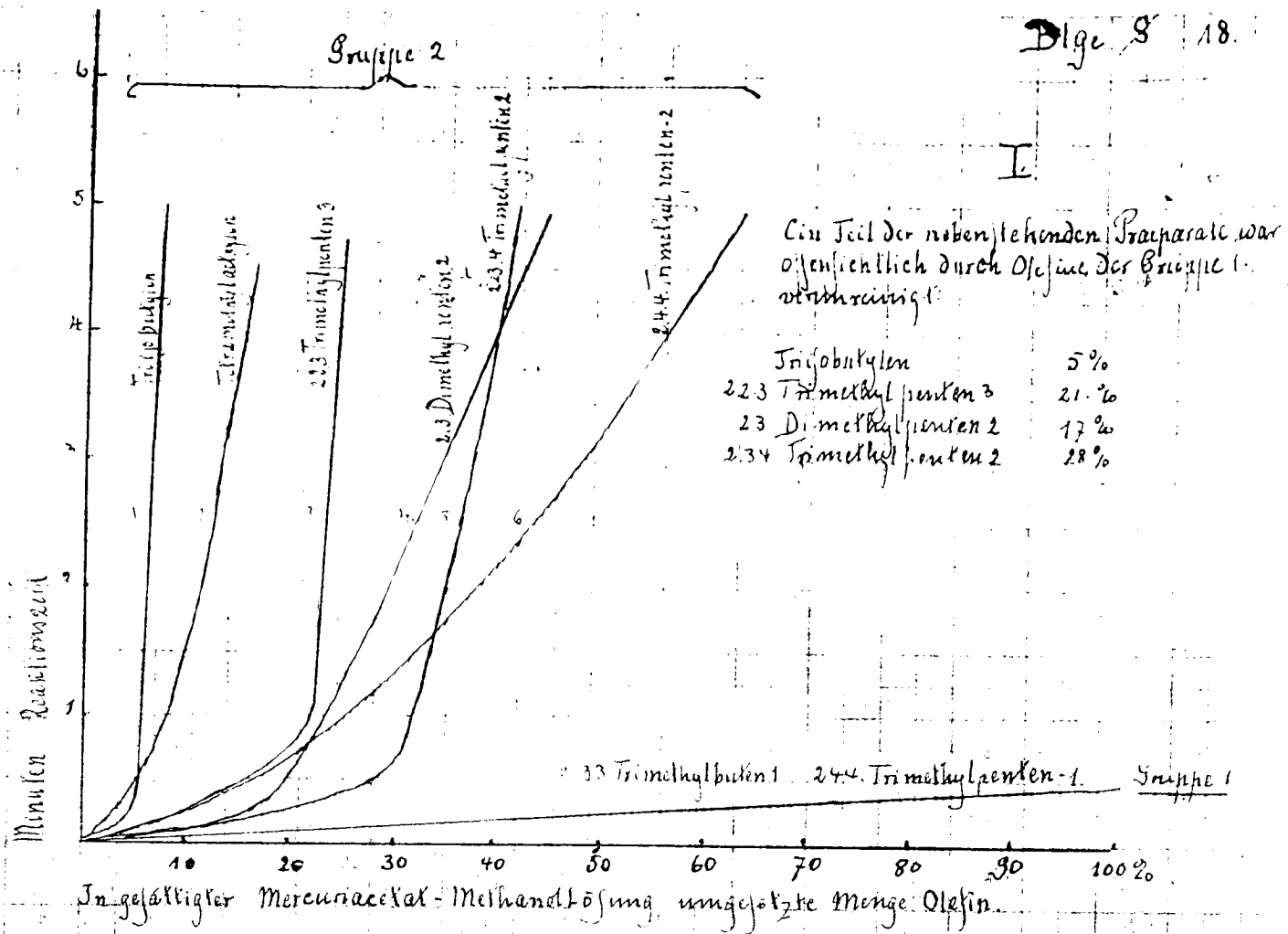
Nach diesem Verfahren kann man auch Trimethyläthylen von Isopropyläthylen trennen. Es eignet sich nicht nur zur technischen, sondern auch zur analytischen Trennung, insofern als sich die tertiären Olefine selbst aus 2-3%igen Gasen sehr vollständig abtrennen lassen. Zur technischen Trennung benutzt man am besten das Herauswaschen des Halogenids mittels eines hochsiedenden Kohlenwasserstoffs aus den Reaktionsgasen oder -dämpfen und Ausreiben des Halogenids aus der Lösung.

10.3.40. Skm.

Dikator, um die bei der Reaktion entstandene Essigsäure zu bestimmen. Auf gleiche Art werden nach verschiedenen Zeiten noch weitere Werte ermittelt. Die auf diese Weise aus der Reaktionsgeschwindigkeit erhaltene Kurve in Tafel II gibt durch Rückverlängerung des gerade aufsteigenden Kurvenstücks im Schnittpunkt mit der Abszisse die Zusammensetzung des Olefingemisches zu je 50% an.

Neben der quantitativen Bestimmung erlaubt diese Methode auch bei der Konstitutionsermittlung von Olefinen, beispielsweise Triisobutylen, Aussagen über die Zuordnung des betreffenden Olefins zu einer der beiden Gruppen.

Vor allem leistet sie gute Dienste zur Feststellung des Reinheitsgrades von Olefinen bei präparativen Arbeiten. So zeigen beispielsweise die 1. 3. 4. u. 5. Kurve in Tafel I deutlich eine Verunreinigung des betreffenden Olefins durch ein anderes, das mit Mercuriacetat schnell reagiert. Diese Olefine wurden aus den dazugehörigen tertiären Alkoholen durch Wasserabspaltung mit Oxalsäure oder Jod dargestellt, beispielsweise 2.3.4. Trimethylpenten-2 wie folgt: $\text{---!---} + \text{Jing CH}_3 \rightarrow \text{---!---} + \text{H}_2\text{O}$
 $\text{---!---} + \text{---!---} \rightarrow \text{---!---}$ Die Wasserabspaltung verläuft also nach zwei Richtungen. Letzteres Olefin als ein solches mit entzündiger Doppelbindung reagiert naturgemäß schnell mit Mercuriacetat und war, wie die Kurve zeigt, in einer Menge von 28% enthalten.



Zu 2 Friedrichsen: Massanalytische Bestimmung
zweier Olefingruppen.

28.3.39

ff

Bestimmung der Diene

Kommissionsbericht v. 23. 11. 34. ergänzt 20. 1. 35.

Ausgangsol: Fraktion bis 120°C .

Gang der Bestimmung:

1. Brzahl n. Mc. Illhiney

Bestimmung der Diene (mit konjugierten =) vergl. ^{D.R.P. 646 821} ~~DZ 8294, 8314~~

a. Cyclische: Zusatz von α Naphthochinon 1% Suo. unter kräftigem Schütteln od. Rühren bei Zimmertemp. . Stehenlassen bis die gelbe Farbe verschwunden und Zusatz so oft wiederholen, bis die gelbe Farbe 24 h lang bestehen bleibt, oder, wenn das Öl gefärbt, das Naphthochinon mit Phenylhydrazin noch nachweisbar ist. Trennung des Adduktes vom Öl durch Abdestillieren bei Zimmertemperatur im Vakuum. Max. temp. 30°C . Das Addukt kann bei hohem Gehalt an Cyclopentadien und Methylcyclopentadien deren Dimere enthalten, es ist daher zweckmäßig, schon nach dem ersten Zusatz abzu-destillieren und hierdurch die weiteren Addukte frei von Dimeren zu erhalten. (Dross.)

b. Acyclische: Zusatz von Maleinsäureanhydrid wie oben procentweise unter kräftigem Rühren bis alles gelöst und dann 24 h stehen lassen. Es ist zweckmäßig nach jedem Zusatz abzu-destillieren, die Gewichtszunahme zu bestimmen und die erhaltenen Adduktfraktionen für sich getrennt zur Kristallisation zu bringen. Zur Abtrennung der Kristalle von der Mutterlauge eignen sich für kleine Mengen besonders gut die bei Haldenwanger in Berlin erhältlichen Tonplatten, da sie es gestatten auch sehr kleine Mengen von Kristallen abzutrennen, ohne daß diese durch abgeriebenen Ton verunreinigt werden.

Wir lassen bei den weiteren Maleinsäurezusätzen diese 8 Tage stehen, ehe wir die Gewichtszunahme bestimmen und beenden die Zusätze wenn hier-

bei keine mehr erfolgt.

Man kann die Aldehydsäuren nach beistehender Tab. I¹⁾ mikrochemisch prüfen oder durch die Schmelzpunkte und Analysen der erhaltenen Hydrophatsäuren, für die wir Tab. II²⁾ beilegen, identifizieren.

Bei größeren Mengen von Benzinen benutzen wir auch zur Entfernung der cyclischen Diene Maleinsäureanhydrid, nachdem wir vorher den Gehalt daran mit Naphthochinon bestimmten, um die Kleinheit von größeren Mengen des Chinons zu vermeiden.

Nach Entfernung der Diene wird das Öl feinfraktioniert.

Ob man die einzelnen Fraktionen Penten u. Hexen-Fraktion auf einzelne Olefine untersucht, prüft man auf Peroxyd, besonders die Hexen-Fraktion und entfernt dieses auf bekannte Weise: FeSO_4 , $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3$, Maleinsäureanhydrid bei mäßiger Wärme, oft genügt es auch einen hochsiedenden Kk. z. B. Paraffin, etwa 10%, zuzusetzen und nochmals zu destillieren. Man vermeidet hierbei auch die Gefahren, die durch Anreicherung der Peroxyde im Destillationsrückstand entstehen können. Auch ein Zusatz von Anilin ist mitunter als hochsiedender künstlicher Rückstand zu empfehlen, da er sich durch Säure vollkommen entfernen läßt.

Besonders cycl. Olefine neigen zur Peroxydbildung: Cyclohexen, Methylcyclopenten. Meist tritt ein Tag nach der Reinigung schon wieder Peroxydreaktion auf. Im künstlichen Cyclohexen sind 1% Peroxyd meist vorhanden 0.01 % sind noch nachweisbar. In diesen Peroxyden sind wahrscheinlich die Summbildner zu suchen. Zur Bestimmung der Einzelnen Pentene u. Hexene mit HBr im Vork. ist die Peroxydentfernung unbedingt nötig, sonst erhält man in der Gruppe I viel zu hohe Werte.

Blge. 8 21 u. 22

2) " " 23

Durchschlag

500 - 500x virgato / serif
180 180x

Reaktionen der Maleinsäureanhydrid-
Addukte in H_2O gelöst, saure Lösung;
kalt gesättigte Lösungen,

Pb-	Cu-	Ca-	Ca-	Sr-	Ba-
acetat	acetat	acetat	carbonat	carbonat	acetat

$$C = C - C = C$$
$$C = C - C = C - C$$

3) Isopren. $\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{C}$

**Cyclopentadien.*

§ 2.3 Dimethylbutadien

$$\begin{array}{c} \text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{C} \\ | \quad | \\ \text{C} \quad \text{C} \end{array}$$

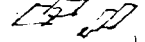
6) Methylcyclopentadien.

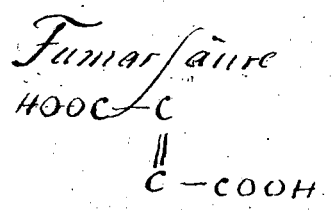
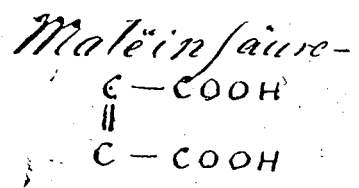
7) Cyclohexadien
Dihydrobenzol 

	Kalt	Kalt 300	Kochend	Kochend	Kochend	Kochend
Kalt ↓ 500 überf. L.	↓ 500 amorph. traubig 1% Effiz.	—	beim Eind. flache!			
↓ 500 Überf. schwer	↓ hädige kurzschmelz. Fäden in 1% Effiz. L.	—	beim Eind. 500		beim Eind. 500	
↓ 500 Überf. schwer	—	—	beim Eind.			
↓ 500 Überf. schwer	—	↓ 500 ungef. für Eind.	↓ wie acetat	beim Eind. 180	Beim Eind. 180	
↓ 500 Überf. schwer	—	↓ 500 Hautfäden u. Geruch	beim Eind. viel Rückst. 500			
↓ 500 Überf. schwer	—	↓ 500 !	↓ wie acetat	beim Eind. 500		
↓ 500 Überf. schwer	—	↓ 500 !	↓ wie acetat	beim Eind. 500		
↓ 500 Überf. schwer	—	↓ 500 !	↓ wie acetat	beim Eind. 500		

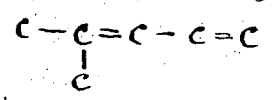
I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.
Stickstoff-Abteilung

Pb- Cur Car Car Sr- Ba-
acetat acetat acetat carbonat carbonat acetat

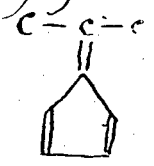
Kalt beim 1. Tropfen kein ↓ dann:  im Übersf. leichtl.	Kalt neutral  500 und beim Eind.	Kochend —	Kochend  sehr leichtl.	Kochend 	Kochend  180 
 stark licht- brechend. ähnlich Oxalat		—			
Kalt weiss ↓ hellbraun überf. l.	↓ hellblau	—			
↓  überf. unt	etwas ↓ gelatinisiert  500	wie acetat	500 	180 	



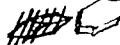
1,1 Dimethyl-
butadien-maleinsf.



9) Dimethylfulven



Addukt^{sauren} der Penta und Hexadiene
mit Maleinsäureanhydrid.

- | | | | |
|--|---|---|-----------|
| 1.  | $\cdot = \cdot - \overset{!}{-} = \cdot$ | Isojuren: β Methyltetrahydrophthal ^{saure} | F. 160° C |
| 2.  | $\cdot = \cdot - \cdot = \cdot$ | Piperylen: α Methyltetrahydrophthal ^{saure} | " 161° |
| 3.  | $\cdot = \overset{!}{-} - \cdot = \cdot$ | 2 Äthylbutadien: β Äthyltetrahydrophthal ^{saure} | " 187° |
| 4.  | $\cdot - \cdot - \cdot = \cdot - \cdot = \cdot$ | 1 Äthylbutadien: α Äthyltetrahydrophthal ^{saure} | " 154° |
| 5.  | $\cdot - \cdot = \overset{!}{-} - \cdot = \cdot$ | 1,2 Dimethylbutadien: $\alpha\beta$ Dimethyltetrahydrophthal ^{saure} | " 147° |
| 6.  | $\cdot - \cdot = \cdot - \overset{!}{-} = \cdot$ | 1,3 Dimethylbutadien $\alpha\delta$ Dimethyltetrahydrophthal ^{saure} | " 162° |
| 7.  | $\cdot - \cdot = \cdot - \cdot = \cdot - \cdot$ | 1,4 Dimethylbutadien $\alpha\delta$ Dimethyltetrahydrophthal ^{saure} | " 172° |
| 8.  | $\cdot = \overset{!}{-} - \overset{!}{-} = \cdot$ | 2,3 Dimethylbutadien $\beta\gamma$ Dimethyltetrahydrophthal ^{saure} | " 178° |

1-8 sind aus flüssigster kristallisiert.

Die Konstitutionsbestimmung dieser Säuren geschah durch Dehydrierung zur Phthal^{saure} und deren Oxydation zu Benzolpolycarbonsäuren, letztere sind alle bekannt.

Friedrichsen.

Beschreibung der Kristallbilder: 1. dünne rautenförm. Blättchen. 2. dicke rechteckige Platten. 3. derbe bedigte Platten. 4. kurze Säulen mit rautenförmigem Querschnitt. 5. dünne ungleich rautenförmige Blättchen. 6. derbe an einer Seite abgeschrägte viereckige Platten mit einer abgestumpften Ecke. 7. sechseckige Platten.

Diese Kristallformen sind typisch für mehrmals umkristallisiertes gereinigtes Material. Es ist zweckmäßig synthetisch gewonnene Substanz zum Vergleich heranzuziehen.

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESellschaft LUDWIGSHAFEN A. RH.
Stickstoff-Abteilung

Untersuchte Diolefine

Br.-zahl
n. Me. Thieney
Reagiert
mit
4.5 n. H.Br
Grbt bei 0° mit
neutr. K Mn O₄
im Überschuß oxyd.

add. ber. gef.	add. 20°	substituiert 40°			
Butadien ==.-.-==	592		nicht!		nicht geprüft.
Piperylen .-.-.-.-	470	450	10	polymerisiert	
Isopren .-.-.-!	"	410	40	polymerisiert u. läßt sich teilweise	
2.3. Dimethylbutadien x .-.-!-.-	390				
Methyl 3 pentadien 1.4. x .-.-!-.-	"	370	30	polymerisiert	
Cyclopentadien x 	485	485	50	versch. zt	
Sym. Methyl- cyclopentadien xx 	400			"	
Methyl 2 cyclo- pentadien 	"			"	
Methyl 3 cyclo- pentadien xx 	"			"	
Dihydro- benzol !!-.-!!	"			polymerisiert	

x nach Literaturangaben
synthetisch hergestellt,

xx auf neuem Wege synth.
hergestellt. Dr. W. Krogg

Analysen: Fr. Hedw. Lotz

Kommissionsbericht Dez. 1935 Dr. Friedrichsen.
Hto Crack-urf.Abtrennung und Identifizierung
von
Dienen aus Crackbenzin

Crackbenzin wird in Fraktionen von etwa 20 zu 20° zerlegt und jede Fraktion stufenweise mit 1% Maleinsäureanhydrid unter gutem Umschütteln versetzt und 3-4 Tage stehen lassen.

Das Benzin wird dann im Vacuum bei Wasserbadtemperatur abdestilliert, der Rückstand in K_2CO_3 -Lösung gelöst und letztere ausgeäthert. Durch Ansäuern und weiteres Ausäthern werden die Addukt säuren in öltiger Form erhalten. Der alkalische Ätherauszug bleibt für sich, er enthält keine Säuren.

Durch kräftiges häufiges Rühren krystallisieren nach 8-14 tägigem Stehen etwa 20-25% Tetrahydrofäuren aus:

Krystalle A,

Mutterlauge B.

Aufarbeitung und Identifizierung von A.

Auftrennung des krystallinen Gemisches A durch Auflösen aus verschiedenen Lösungsmitteln.

Die Identifizierung geschieht:

- 1) durch Vergleich mit synthetischen Produkten.
- 2) " Br.-abbau zu Phalssäuren.
- 3) " Oxydation der Phalssäuren zu den entsprechenden Benzolcarbonsäuren.

Durchschlag

Die Dehydrierung wurde mit Br, S und alkalischer Kaliumferriocyanidlösung versucht; die beiden letzteren haben sich für analytische Zwecke als wenig geeignet erwiesen.

Der Bromabbau:

Die übliche Methode der Dehydrierung von hydrierten Benzolverbindungen nach Willstätter und Einhorn (Erhitzen mit der berechneten Menge Br im Einschlußrohr auf 200° Ausb. 75%) konnte verhessert werden (Ausb. 90-95%) und wurde für größere Mengen ausgearbeitet.

Neue Methode:

Lösen des Anhydrids in der 5-fachen Menge CCl_4 , Abkühlen auf 0° , tropfenweiser Zusatz von Br bis zur Absättigung der Doppelbindung. Tetra abdestillieren und Rückstand bis zum beginnenden Sieden erhitzen, HBr -abspaltung. Dann mehr CCl_4 und Überschuß von Br zusetzen. Lösungsmittel verdampfen und Rückstand destillieren. Sofortige Kristallisation des unbekannten Phthaläureanhydrids.

Wenn möglich Identifizierung mit Phthaläurehomologen sonst:

Oxydation

mit KMnO_4 in alkalischer Lösung zu Benzolcarbonsäure
Identifizierung mittels der gut charakterisierten Methyl ester.

Mutterlaugen B.

Die öligen Mutterlaugen können durch Dehydrierung mit Br zu einem großen Teil in kristallisierte Phthaläure übergeführt werden. Identifizierung wie oben.

St.

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.
Stickstoff-Abteilung

Bestimmung von Dimeer in einem Versuchsversuchssubstrat: Exaktion 60-80°

3297g Öl.

Daraus wurden in 4 Züßätzen folgende
181g ölige Abköpfungen
das entspricht 2,3% Dimeer.
36g Kristalle finden sich ab; das sind
20% der ölige Abköpfungen.

	F	g	Anteil an Kristallen	Dimeer als Lutadin	Art der Dimeerifizierung
1. Züßatz	220° 187° 147°	4,0 11,6 1,0	ca 10% 33% 3%	1,1-Dimeer (2) 2-Äthyl- 1,2-Dimeer	Abbau u. Oxydation " " " " " " " "
2. Züßatz	154°	12,3	54%	1-Äthyl-	Abbau u. Oxydation.
3. Züßatz	154°	4,5			
4. Züßatz	154°	2,0			

Bestimmung von Dimeer in einem Propanöl.

4580g Propanöl. Daraus wurden 100g ölige Abköpfungen
das entspricht 0,8% Dimeer.
27,1g Kristallgemisch finden sich ab.
Dieses bestand aus

38% Isopropyl-Malinsäure-Abköpfungen
und 62% Propyl-Malinsäure-Abköpfungen

Durchschlag

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.
Stickstoff-Abteilung

Erperimentierung von Dämmen in einer Erprobungsanordnung 80-100°

12 164 g Erprobungsanord. Daraus werden hergestellt in 4 Zylinder
742 g ölige Adduktportionen. Das entspricht 2,5 %
Erythradamm. 164 g Erprobungsanord. sind ab,
das sind 22,8 % des ölige Adduktportionen.

	F	g	Anteil am Gew. nach Pri/Poli/ol	Damm als Erprobungsanord.	Art des Erprobungsanord.
Zylinder 1.	207°	0,8	0,5 %	cyclische $C_6 H_8$ $C_6 H_8$	Kohlform Mischungsanord.
	164°	ke. Menge	—		
	147°	18,7	45 %		
147°	55	1,2-Dimethyl-			
Zylinder 2.	162°	40	24,5 %	1,3-Dimethyl-	Abbau u. Oxidation
	174°	ke. Menge	—	?	
	Zylinder 3.	172°	15	9 %	1,4-Dimethyl-
154°		23	21 %	1-Äthyl-	
Zylinder 4	154°	10,7		Kohlform u. Mischungsanord.	

Maßanalytische Bestimmung der

Diene.

(Dr. W. Friedrichsen)

Diese Methode benutzt die Eigenschaft von Maleinsäureanhydrid sich an Diene unter Bildung von Tetrahydro-Phthaläureanhydriden anzulagern. Gegenüber den schon bekannten Methoden auf gleicher Grundlage erlaubt sie außerdem die genaue Bestimmung von Dienen mit niedriger C-Zahl, wie Butadien, Isopren, Piperlylen u. s. w. Sie beruht auf der Beobachtung, daß die Hydrolysegeschwindigkeit von Maleinsäureanhydrid sehr viel größer ist, als diejenige der bei der Umsetzung entstehenden Tetrahydrophthaläureanhydride.

Ausführung der Bestimmung:

Man bringt die abgewogene dienhaltige Substanz mit einem Überschuß einer eingestellten Lösung von Maleinsäureanhydrid in einem trockenen, wasserunlöslichen organischen Lösungsmittel, z. B. Benzol oder Toluol, in einem Rohr bei gewöhnlicher oder erhöhter Temperatur zur Reaktion, wäscht das unverbrauchte Maleinsäureanhydrid mit Wasser heraus und bestimmt es titrimetrisch. Die geringe Menge des mit in Lösung gegangenen Tetrahydrophthaläureanhydrids wird nach dem Entfernen des Maleinsäureanhydrids, durch nochmalige Behandlung mit Wasser unter gleichen Bedingungen gesondert bestimmt und in Abzug gebracht. Die Methode erlaubt eine Genauigkeit von $\pm 0.1-0.2\%$.

Beispiel:

Für die Bestimmung ist eine Lösung von etwa 50 g frisch destilliertem Maleinsäureanhydrid in 1 L. wasserfreiem Benzol oder Toluol erforderlich, wobei eine ge-

ringe Menge etwas ungelöst gebliebener Anteile abfiltriert wird. Der Titer dieser Lösung wird unter genau gleichen Bedingungen durch Ausschütteln mit Wasser ermittelt, wie im Folgenden bei der Durchführung einer Bestimmung. Es ist zweckmäßig den Titer von Zeit zu Zeit nachzuprüfen, da er sich in Folge geringer Verdunstung des Lösungsmittels allmählich ändert.

Zur Ausführung einer Bestimmung werden 2g Stoffen in einem 25ccm Messkolben abgewogen und mit wasserfreiem Benzol bis zur Marke aufgefüllt. 2ccm dieser Lösung, entsprechend 0,16g Stoffen, werden mit 10ccm Maleinsäureanhydridlösung, die 108,8 ccn $\frac{1}{10}$ n NaOH verbrauchen, in das beiliegend abgebildete vorher evakuierte Rohr aus dem Schäß 1 eingesaugt und mehrfach mit etwas trockenem Benzol nachgespült, danach wird der Dreiweghahn, der mit einem Hauch Vaseline gesettet ist, so fest eingedreht, daß er ohne Erwärmen nicht mehr zu lösen ist. Das Rohr wird nunmehr etwa 5 Stunden, bei höheren Temperaturen entsprechend länger, in einem auf 80° konstant gehaltenen Bad erwärmt. Nach Beendigung der Umsetzung wird durch leichtes Erwärmen mit der Stange der Dreiweghahn gelöst und der Inhalt des Rohres unter häufigem Nachspülen mit Benzol durch den Ansatz 2 in den zylindrischen, graduerten, 250ccm fassenden Scheidetrichter 3 gesaugt. Die im Scheidetrichter befindliche benzolische Lösung wird nunmehr mit der $1\frac{1}{2}$ - 2-fachen Menge Pentan und 70ccm Wasser versetzt und das Ganze auf einer Schüttelmaschine 3 Minuten langsam geschüttelt. Nach Abtrennung der wässrigen Schicht wird diese Operation noch 3 mal mit der gleichen Menge Wasser unter gleichen Bedingungen wiederholt. In den vereinigten wässrigen Lösungen befindet sich nunmehr die gesamte Menge an unverbrauchtem Maleinsäureanhydrid als Säure, vermehrt um einen geringen der Hydrolyse anheimgefallenen Anteil des bei der Reaktion entstandenen Tetrahydrophthalänsäureanhydrids. Um diesen Anteil zu er-

- 3 -

mitteln wird die Benzol-Punktlösung noch ein weiteres Mal mit 70 ccm Wasser 3 min geschüttelt und der hierbei ermittelte Verbrauch an $\frac{1}{10}$ n Natronlauge 4-fach von dem oben gefundenen Wert in Abzug gebracht. Aus der Anzahl ccm $\frac{1}{10}$ n Natronlauge, die dem verbrauchten Maleinsäureanhydrid entsprechen, ist nach folgendem Ansatz die Menge Isopren zu errechnen:

$$g \text{ Isopren} = \frac{0.34 \times \text{gefund. ccm } \frac{1}{10} \text{ n NaOH}}{100}$$

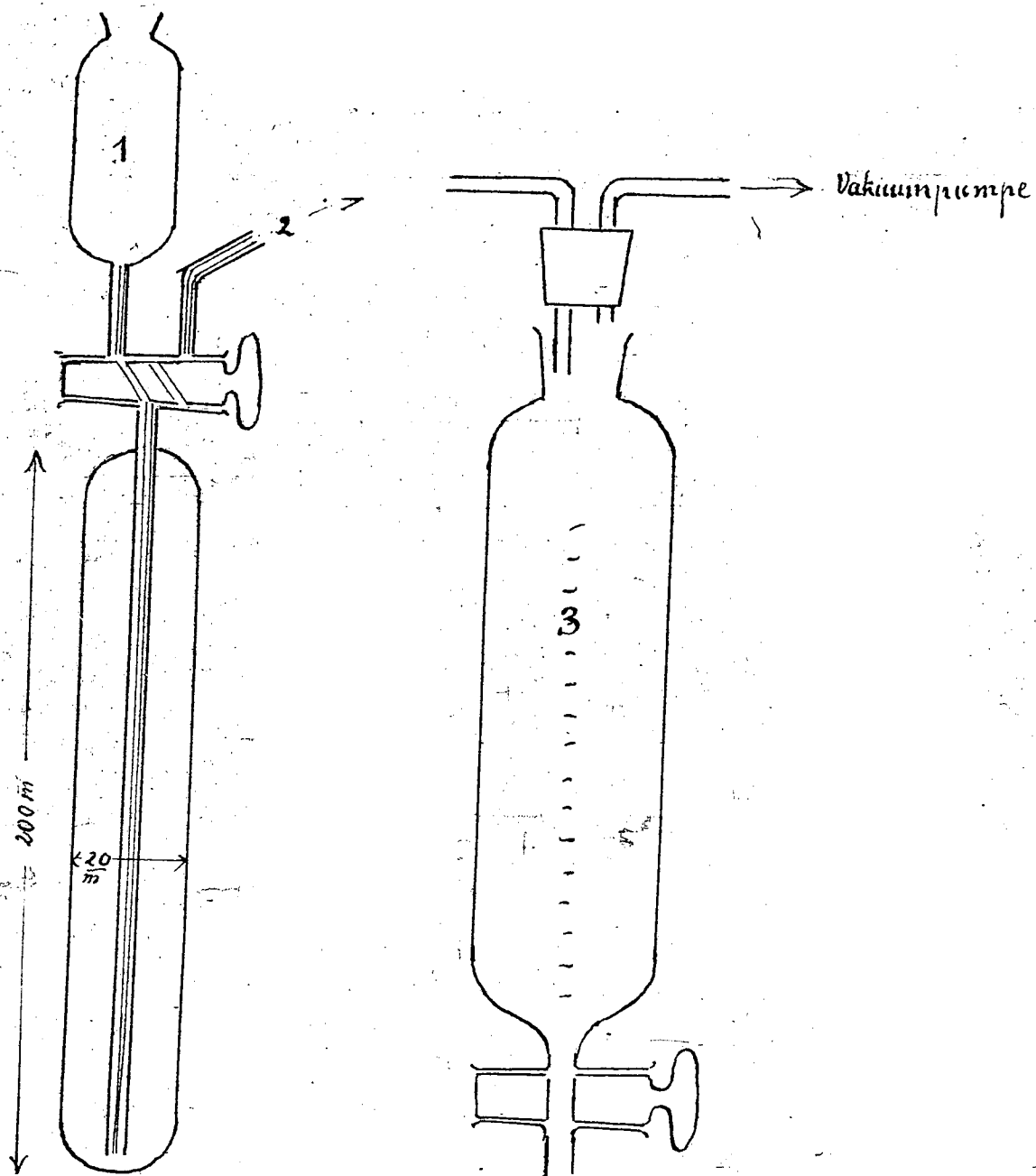
Hervorzuheben ist noch, daß es sich bei der Titration der maleinsäuren Lösungen zur besseren und sicheren Erkennung des Umschlagpunktes von Phenolphthalein als zweckmäßig erwiesen hat, mit der Natronlauge zunächst überzutitrieren und mit $\frac{1}{10}$ n Salzsäure auf farblos zurückzutitrieren.

21. März 39

Literatur: Diazometrische Bestimmungsmethode des Dien H.W.
E.R. (Doklady) Acad. Sci. U.R.S.S. (N.S.) 1935 IV. 267-72 Moskau Akad. S. W. S.
Schütteln des Diens mit vorher eingestelltem Nitrophenyldiazoniumlösung
u. m. $\frac{1}{10}$ β -Naphthol-Lösung den Überlauf zurückzutitrieren.

Dientitration auf Fett säuregebiet: Kaufmann u. Baltes: Fetten Seifen
1936 Heft 6-7 893

Lösungsmittel Aceton, kochen in Röhren ca 24 h. Eingießen in H_2O und
Titrieren.



Vertraulich

Verwendung von Raman-Spektren z. KW-Bestimmung

Bericht Dr. Timm und Dr. Stern

über Tjooktan Leuna

Zusammenfassung ^{14.4.38}
^{25.8.38}
^{20.3.39}

Neben den üblichen physikalischen Konstanten haben neuerdings die Molekülspektren insbesondere der Raman-Effekt zur Analyse und Konstitutionsbestimmung an Bedeutung gewonnen. Wir haben schon bei Bestimmung des Schmelzpunktes der 3 isomeren Xylole (Blge. S. 8.) ein Beispiel seiner Anwendung zur mengenmäßigen Bestimmung gegeben. Diese Aromaten zeigen besonders starke und charakteristische Frequenzen und erlauben so die hierunötige Messgenauigkeit zu erreichen. Wir hatten schon vorher, auf eine Anregung Dr. Fr. Winklers hin, von Dr. Timm im physikalischen Labor Dr. Hochheims, die Raman-Spektren zur Identifizierung von n-Hexanol in Wassergasdruckölen¹⁾ benutzt und erkannt, daß diese Spektren für analytische Untersuchungen dort mit Erfolg angewandt werden können, wo chemische Methoden versagen und andere physikalische Konstanten zu wenig charakteristisch sind. So besonders bei Paraffin-KW. z. B. bei den Tjooktanen, an die für Flugzwecke sehr hohe Anforderungen in Bezug auf Reinheit gestellt werden müssen.

Nun kann man, um die Raman-Spektren mit Erfolg deuten zu können, diese nur von einem Gemisch von höchstens drei Bestandteilen aufnehmen, technische Produkte muß man daher vorher durch Feinfraktionierung zerlegen und die Spektren von diesen Fraktionen aufnehmen und mit denen synthetisch hergestellter reiner Stoffe vergleichen. Da eine weitgehende Zerlegung in Einzelfraktionen oft nur wenige cem liefert und die zum Vergleich hergestellten, durch Syn-

These gewonnenen, sehr reinen chemischen Einzelstoffe gleichfalls, ohne übermäßigen Arbeitsaufwand auch nur in Mengen von 10-50 g herstellbar sind, müssen wir von der Spektrographenapparatur fordern, daß diese nicht mehr wie 10 g bei mäßig langer Belichtungszeit erfordert. Der von Herrn Dr. Timm in kurzer Zeit ausgearbeitete Apparat gestattet, wenn notwendig, schon Aufnahmen mit 1 g Substanz.

Die Intensität eines Raman-Spektrums steigt ungleichmäßig mit zunehmender Konzentration und erreicht bei 50% igen Lösungen nahezu den Höchstwert der reinen Stoffe. Geringe Intensitäten kann man durch längere Belichtungszeiten sichtbar machen. Auf ähnliche Weise läßt sich auch der Anteil eines bestimmten Stoffes in einem Gemisch mengenmäßig bestimmen. Der genaue Vergleich eines unbekannten Stoffgemisches mit bekannten reinen Einzelstoffen durch ihr Spektrum, setzt bei beiden Aufnahmen eine sehr genaue Messung der Frequenz der einzelnen Linien voraus. Man stellt dann durch Vergleich fest, ob nach Lage und Intensität der einzelnen Linien zueinander ein bekannter Stoff, den man auf Grund anderer physikalischer oder chemischer Hinweise darin vermutet, vorhanden sein kann oder ob dies nicht der Fall ist.

Literaturangabe: Zusammenfassende Darstellungen über Raman-Spektren.

K. W. F. Kohlrausch: Der Smekal-Raman-Effekt. Berl. 1931; Ergänzbd 1931-37. Berl. 1937

J. Goubeau: in Böttgers Physik. Meth. d. anal. Chemie Bd 3. Leipzig 1939

A. Andant: Application de la spectrographie Raman à l'analyse des essences minérales

Publ. sci. Techn. Ministère de l'air, Paris N° 21, 1933 u. N° 99, 1936

Die Zusammenstellung der nächsten Seite zeigt einen Vergleich dreier technischer Isoktane: I Isoktan mit H_2PO_4 polym. OZ 97; II Isoktan mit H_2SO_4 polym. OZ 100, III Isoktan aus Rückspaltung von Triisobutylene OZ 91.

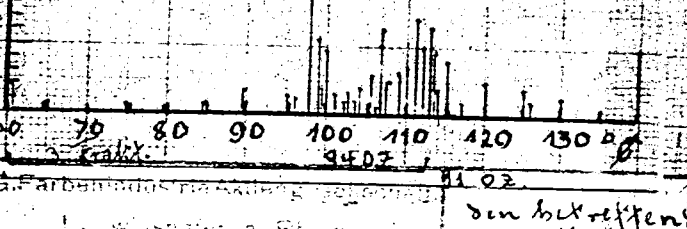
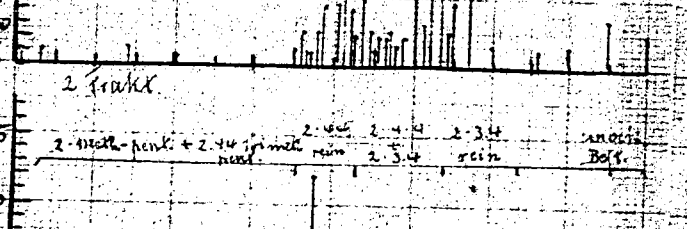
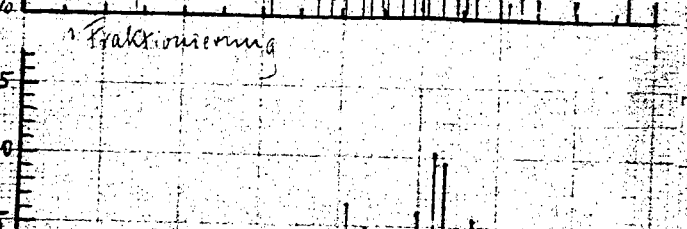
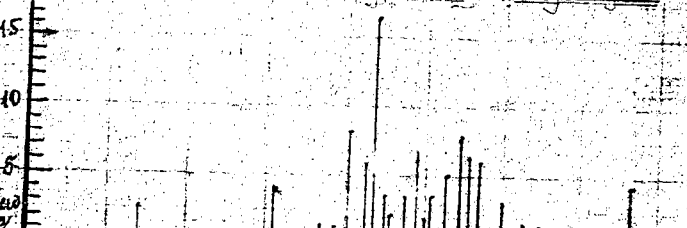
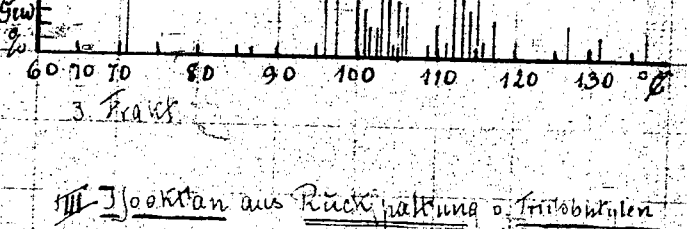
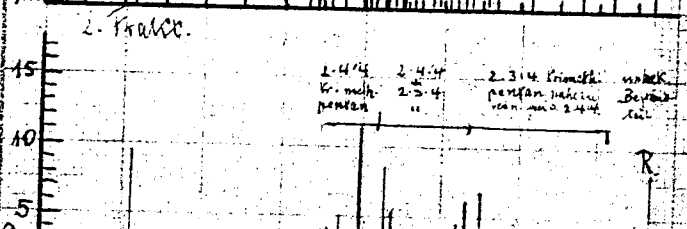
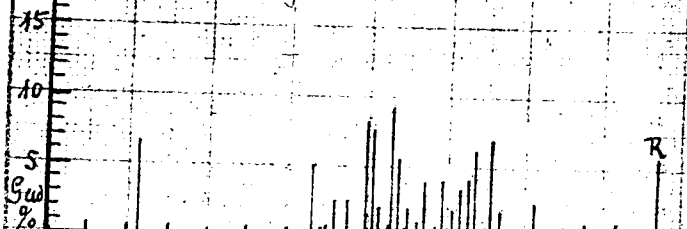
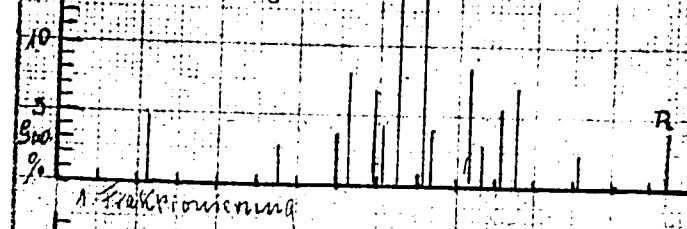
Die drei Proben sind mit dem Oppauer Apparat fraktioniert. In III 3x, das an sich schon sehr reine II 2x. Die Kiedanteile in Gew % sind in der Zusammenstellung als Säule über der betreffenden Temperatur aufgetragen. Die Kiedanteile von I u III sind einander sehr ähnlich, I hat einen größeren Vorlauf wie III, letzteres einen größeren Rücklaufanteil. Beide stellen in ihrem Hauptlauf ein Gemisch von 2.4.4- und 2.3.4-Trimethylpentan dar, wobei bei III die letztere Verbindung in größerer Menge vorhanden ist wie in I. III wurde von Dr. Timm besonders sorgfältig raman-spektrographisch untersucht: Der Vorlauf ist mit sehr großer Wahrscheinlichkeit 2-Methylpentan, der Nachlauf von I u III aus zwei noch unbekannten Verbindungen, die sich nicht vom Triisobutylene ableiten lassen und von denen die eine, die beiden gemeinsam ist, eine geringere Verzweigung aufweist, die zweite stärker verzweigte Verbindung, die jeder Nachlauf noch enthält, ist in I u III verschieden. Durch Bestimmung der Brechungsindices (s. übernächste Seite) wurde das Vorhandensein von 2-Methylpentan und 2.3.4-Trimethylpentan neben 2.4.4-Trimethylpentan bestätigt. Das Auftreten des vorletzten läßt sich durch Eintreten der Retroisomerisierung an substituierten AlH_3 und an Alkyläthern C vgl. Blz 812 und der höheren Serien bei der Al_3PO_4 -polymerisation erklären; 2.3.4-Trimethylpentan ist auch ganz symmetrisch gebaut und wird daher am stabilsten sein.

	OZ 60	5%	bei OZ 3	} bei III nach Gew aus Siedeanalyse und Ramanuntersuchung geschätzten Werten.
	OZ 100	40	40	
	OZ 95	45	40	
unbek. Nachlauf	OZ 80	10	8	

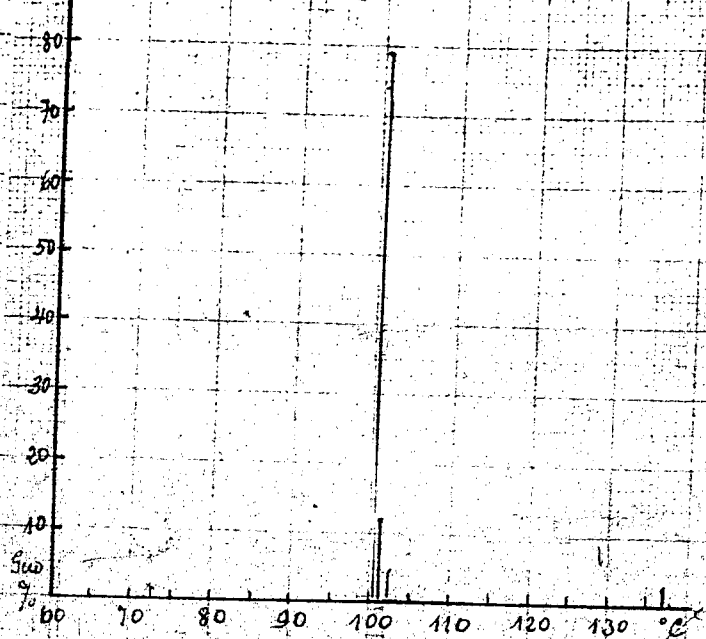
Vorbereitung

Beilage 8. 36.

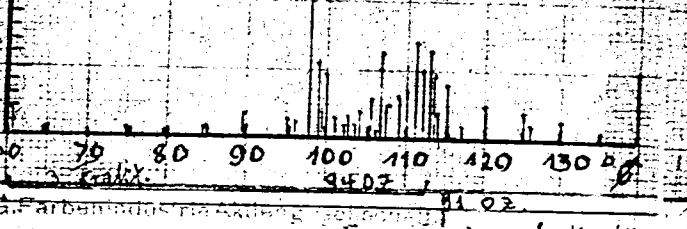
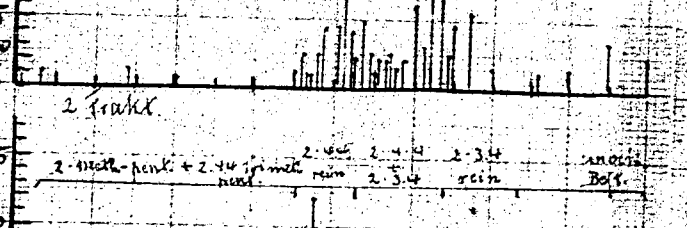
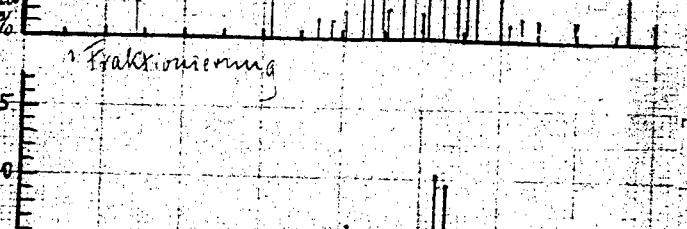
I. Jooktan aus
1. Fraktionierung



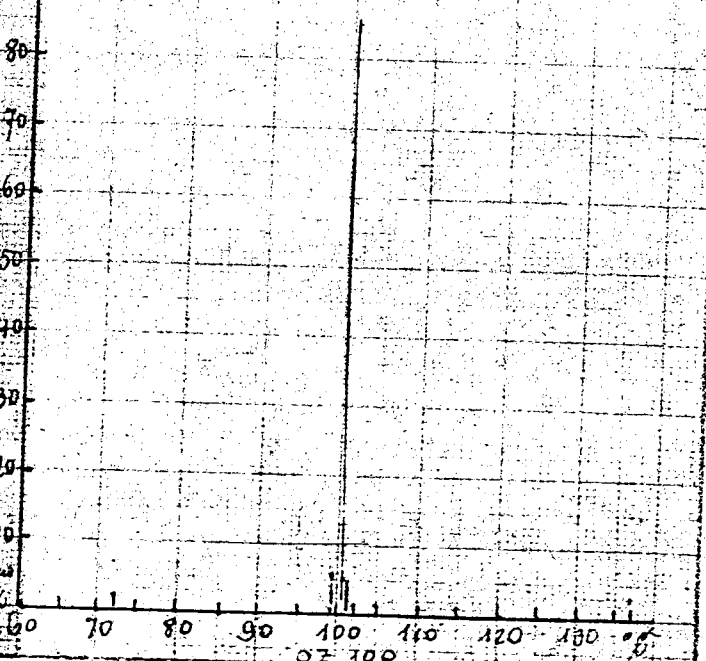
II. Jooktan Leinwa. mit H_2SO_4 polym.
1. Fraktionierung



III. Jooktan aus Rückhaltung o. Fraktionierung
2. Frakt.



IV. Jooktan Leinwa. mit H_2SO_4 polym.
2. Frakt.

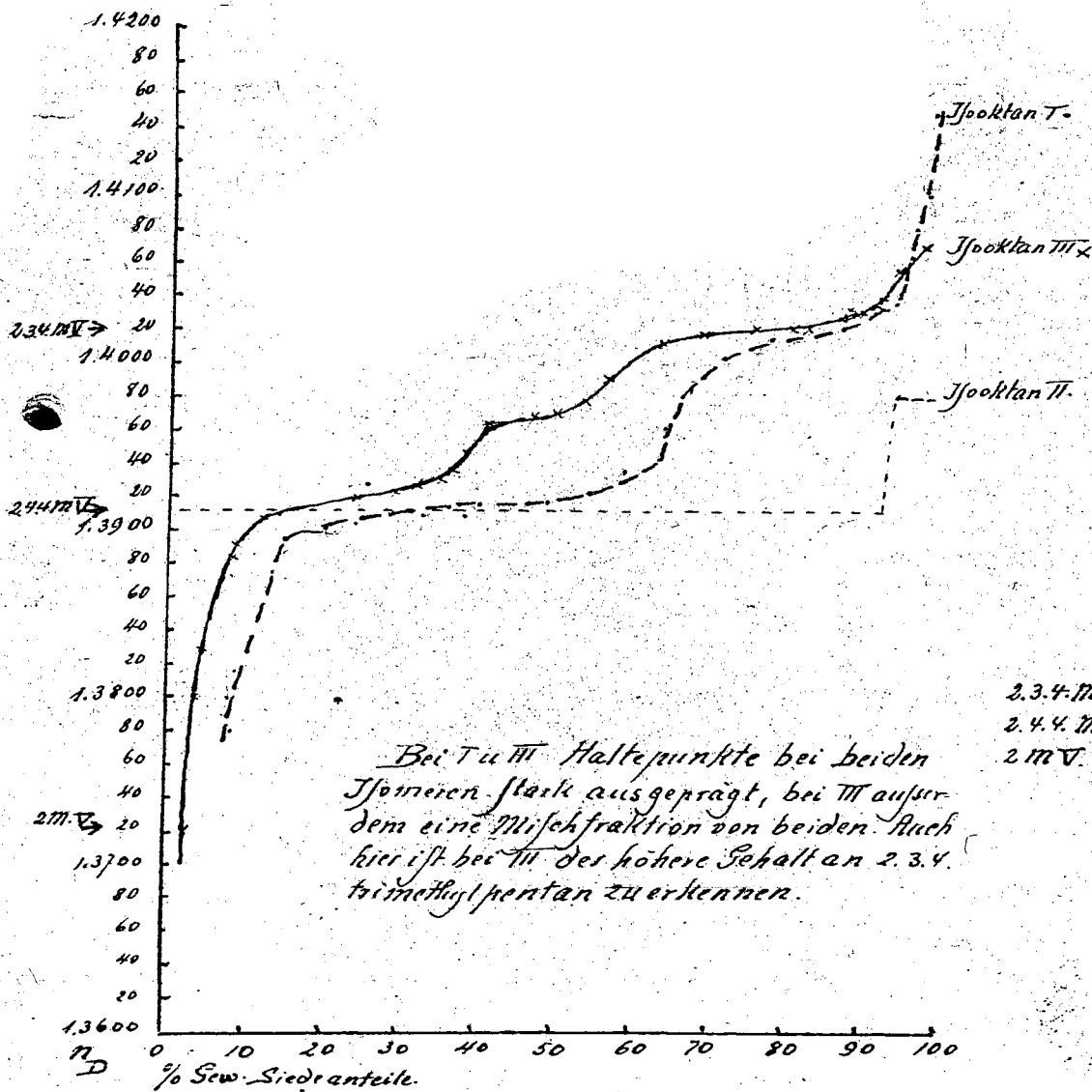


Oktan-2.	
1. Frakt.	100
2. Frakt.	95
3. Frakt.	80
4. Frakt.	60

I.G. Farbenindustrie AG. 1934. 1. 2. 3. 4. 5. 6. 7. 8. 9. 10. 11. 12. 13. 14. 15. 16. 17. 18. 19. 20. 21. 22. 23. 24. 25. 26. 27. 28. 29. 30. 31. 32. 33. 34. 35. 36. 37. 38. 39. 40. 41. 42. 43. 44. 45. 46. 47. 48. 49. 50. 51. 52. 53. 54. 55. 56. 57. 58. 59. 60. 61. 62. 63. 64. 65. 66. 67. 68. 69. 70. 71. 72. 73. 74. 75. 76. 77. 78. 79. 80. 81. 82. 83. 84. 85. 86. 87. 88. 89. 90. 91. 92. 93. 94. 95. 96. 97. 98. 99. 100.

Änderung des Brechungsindex mit der Summe der Siedeanteile von Isooktan Leuna

T. II. III



2.3.4. mV	2.3.4. Trimethylpentan.	n_D 1.4020
2.4.4. mV	2.4.4. "	1.3976
2 mV	2. Methylpentan	1.3720

Dr. Timm.
25.8.38

Untersuchungsmethoden

Das Drucköl von 1005 wurde zuerst untersucht und hierüber schon im Bericht vom 3. 12. 35 ein Teil der Ergebnisse und die angewandten Methoden angegeben. Es enthält, sowohl freie Säuren und Alkohole als auch Ester. Die Säuren Alkohole und Ester wurden zusammen verseift und dann von einander getrennt. Das Drucköl von 997 wurde oft fraktioniert. Die kleineren Zwischenfraktionen zu zwei Hauptfraktionen geschlagen, in diesen Fraktionen für sich jeweils die freien Alkohole durch Erhitzen mit einem kleinen Überschuß an Phosphorsäureanhydrid, entweder 6 h Kochen am Rückflußkühler oder bei etwa 120° im eingeschmolzenen Rohr, in die Essigsäure übergeführt. Die bis 150° leicht übergahenden Fraktionen wurden durch Destillation von den Phosphorsäureester-säuren getrennt. Die höher siedenden Fraktionen wurden, um eine Zersetzung der entstandenen Essigsäuren zu vermeiden, bei kleinen Mengen durch Diazomethan in die gemischten Ester der Phosphorsäure übergeführt, die sich unzerlegt destillieren und so auch bei hohen Fraktionen leicht durch Fraktionieren trennen lassen, bei größeren Mengen (mehr als 10g) durch Ca-Metall in die Ca-Salze der Phosphorsäureester-säure umgesetzt. Die Ca-Salze fallen hierbei fest aus und werden nach dem Abfiltrieren und Nachwaschen mit Äther mit Wasser zerlegt und die Alkohole für sich gewonnen. Die gemischten Methyl-ester werden mit NaOH zerlegt und die mit Methanol gemischten Alkohole gewonnen. Bei der Diazomethan-Methode läßt sich vorhandenes Methanol natürlich nicht bestimmen, wir haben daher im weiteren Verlauf der Untersuchung die Ca-Methode vorgezogen. Nach Abtrennung der freien Alkohole wurden die Ester, die nun noch im Öl vorhanden waren, mit NaOH verseift und die Lauge mit Pentan vom Öl befreit. Die Lauge angesäuert und die Säure ausgeäthert. Der Pentanteil

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESellschaft LUDWIGSHAFEN A. RH.
Stickstoff-Abteilung

enthält nun neben Olen und Paraffin die Essigsäure als freie Alkohole, die
wie vorher bestimmt. Nun werden die erhaltenen Olen- und Paraffin-
fraktionen die von 10 aufwärts bis hin vereinnigt und nochmals teuftraktion
3. Der nun erhaltenen Fraktionen werden die Olen durch Sättigen bei -80°
mit H_2O_2 und SO_2 langsam erwärmen lassen in der Wärme zergeteilt
und die Fraktionen von der Paraffin getrennt. Die Fraktionen unter
 80° werden nach der fröheren 30. 30. 1. kohl-ebenen 1. 2. Methode untersucht.
Haben Untersuchung mit dieser Methode, erst H_2O in HBr und $Wolke$ mit H_2O
dann $8n$ HBr . Abdestillieren des Paraffins, $Wolke$ mit H_2O und $Buttersäure$ des
zergeteilt Br , haben ergeben, daß von den Fraktionen an aufwärts die Br -Anla-
gerung mit $8n$ HBr nicht mehr vollständig genug verläuft. Man muß gleich
 $8n$ HBr oder gasförmige verwenden. Man findet daher die Isobutylengruppe und
die Isopropyläthylengruppe zusammen. Die Umlagerung des Tertiärbutyl-
äthylens und die Zersetzung des daraus entstehenden tert. Alkohols in
Olen und H_2O bei Zimmertemperaturen bleiben bei den Olylen noch er-
halten. Dies ist für die Auffindung des Diisobutylens in Fraktionen wichtig.
Von den Fraktionen an aufwärts ist es, da die Siedepunkte der Bromide näher
an die der Paraffine heranrücken, auch zweckmäßig zur Trennung einer Fraktion
aufsatz zu verwenden.

Die Identifizierung: (vgl. den Bericht v. 3.12.35.)¹⁾

Alkohole: die niederen bis C_5 Trennung nach den hierfür bekannten Methoden
und Kennzeichnung durch die α -Naphthylisocyanate. Zur Feststellung des prim-n-Heptyl-
alkohol benutzen wir den Vergleich der Raman-Spektren von synthetisch hergestellten

1) vgl. Blz. 8.9

2) vgl. Blz. 8.43

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.
Stickstoff-Abteilung

und dem mit Kontakt Fe 997 erhalten Produkt. Diese für kleine Mengen von Dr. Timm bei Dr. Heckheim auf Anregung von Dr. F. Winkler ausgearbeitete Methode ermöglichte es auch festzustellen, daß keine anderen insbesondere Isohexylalkohole vorhanden waren.

Säuren: Die niederen bis C₅ durch Fraktionieren der freien Säuren getrennt, als Ag-salze identifiziert und analysiert. Kein Hinweis auf Iso-säuren. Die höheren als Methyl ester (Diazomethan) fraktioniert und analysiert.

Olefine: Bis zu den Heptenen Trennung durch V-Rohranalyse und Elementaranalyse der erhaltenen Bromide. Die höheren: Trennung von Olefin und Paraffin mit HBr und Fraktionieren und Analyse der Bromide. Hier lassen sich die Bestimmungsmethoden voraussichtlich durch Raman-Spektrenaufnahmen noch weiter vervollständigen, wenn eine genügend große Anzahl synthetisch hergestellter Verbindungen in ihren Spektren bekannt sind. Bromide sind hierfür ungeeignet, sie zerfallen im Licht und löschen dann durch ein kontinuierliches Spektrum die Raman-Linien aus. Acetate eignen sich besser für diesen Zweck.

Bestimmung höherer Alkohole
C₃ u. C₄

Methode Dr. Friedrichsen.

16g Alkoholgemisch werden mit 150 ccm rauchender Bromwasserstoffsäure (D: 1,78) an einem Oppauer Fraktionieraufsatz, mit Toluol als Badflüssigkeit, zum Sieden erhitzt, man steigert im Verlauf einer Stunde die Badtemperatur langsam von 20° auf 100°. Die abdestillierenden Bromide werden in zwei gegeneinander geschalteten, mit etwas Wasser beschickten und mit Eis gekühlten Waschflaschen aufgefangen. Sie ^{werden} im Scheidetrichter abgetrennt, nochmals mit etwa der gleichen Menge Wasser gewaschen und mit wenigen Körnern Chlorcalcium getrocknet. Die einzelnen Bromide werden mit Hilfe eines kleinen Oppauer Aufsatzes durch Fraktionieren voneinander getrennt. Zweckmäßig werden sie vor dem Fraktionieren mit 15g Pseudocumol oder einem ähnlich hoch siedenden Kohlenwasserstoff vermischt. Die Fraktionierung wird so geleitet, daß zunächst am Aufsatz die Temperaturen etwas niedriger gehalten werden als sie dem jeweiligen Siedepunkt des betreffenden Bromids entsprechen. Sobald die Destillationsgeschwindigkeit klein geworden ist, wird, wie die Tabelle zeigt, höher eingestellt:

Für Bromid des:	Äthanol	Anfangstemp. 38°	Endtemp. 44°
	Isopropanol	55°	57°
	n-Propanol	70	72°
	i-Butanol	90	92°
	n- "	Rückstand über 92°	

Jede Fraktion ist zu Ende, wenn weniger als ein Tropfen je Minute übergeht. Das erhaltene Bromid wird gewogen, oder noch zweckmäßiger wird jedesmal der Gewichtsverlust des Destillationskolbens bestimmt. Äthanol läßt sich nur durch Differenz bestimmen. Fehler $\pm 1\%$ aufs Gemisch bezogen.

Beispiele: Äthanol ang. 68.8% Diff 69.5 grf.
i-Propanol " 18.7 " 18.0
" " 12.5 " 12.5

Äthanol	angew. 18.25	Diff. 14.6
i-Propanol	18.75	35. 18.6
n-Propanol	18.75	79.5
i-Butanol	18.75	18.5
n- "	25.0	26.3
Wasser	5	1.6

Bestimmungsmethoden:

1. Wasserbestimmung mit Phthal säureanhydrid (frisch umkryst. u. fein zerk.)

0.5-1.0 g Isobutylalkohol mit einem Überschuß an Phthal säureanhydrid werden zusammen mit 1 cem Benzol in ein kleines Reagenzrohr (10 x 100 mm) eingeschmolzen, und etwa 12 h im Dampfbad liegen lassen. Das kalte Röhrchen wird dann gut abgetrocknet, geöffnet in einen gut verschließbaren ^{mit trockenem Stickstoff ausgefüllten} Erlenmeyer gebracht und der Inhalt durch Abkühlen auf 0° kristallisieren lassen. Dann wird mit 80 cem Benzol aufgenommen und kurze Zeit unter Umschütteln auf dem Wasserbad erwärmt und wieder auf Zimmertemperatur abkühlen lassen. Der entstandene Niederschlag wird auf einem Glasfitteriegel (1 B. 4) abgesaugt mit 20 cem kaltem Benzol nachgewaschen, in kaltem Wasser gelöst und mit $\frac{1}{10}$ NaOH titriert. (Durch das Ausfrieren werden überfettigte Phthal säurelösungen in Benzol vermieden). Fehler 0,15 - 0,3 %

Alkoholzahl (mit Phthal säureanhydrid und Diazomethan)

Diazomethanherst. Z. f. angew. 1930 N: 22 und 1933 N: 21

0.25-0.5 g Alkohol werden wie oben, jedoch ohne Zusatz von Benzol mit einem Überschuß von Anhydrid verestert, das geöffnete Röhrchen in einem ^{trockenem} mit N_2 ausgefüllten 250 cem Kolben nacheinander mit kleinen Mengen Diazomethan unter häufigem Umschütteln solange versetzt, bis Alles gelöst ist und die gelbe Farbe einige Minuten lang bestehen bleibt.¹⁾ Äther und Diazomethan werden nun abdestilliert - sie können für weitere Bestimmungen benutzt werden - , der Kolbenrückstand mit etwa 100 cem Wasser versetzt, etwa 1/4 Stunde auf dem Wasserbade erwärmt und warm mit $\frac{1}{10}$ Natronlauge titriert. Man titriert bis nahe an den Endpunkt, gibt dann 2-3 cm Natronlaugeüberschuß zu, schüttelt gut um und titriert mit $\frac{1}{10}$ Salzsäure zurück. Unter Berücksichtigung des nach 3 getrennt bestimmten Wassers wird die Alkoholmenge berechnet.

1) Bei zu langer Berührungszeit von Phthal säureanhydrid mit überschüssigem Diazomethan entstehen Phthal säureverester durch eine Reaktion zwischen beiden.

Alkoholidentifizierung

Das von Säuren befreite Öl wird mit festem KOH getrocknet, dann mit einem Überschuss von Phthal säureanhydrid 5-6 h auf dem Wasserbad erhitzt, mit Diazomethan die entstandenen Halbester in die gemischten Phthal säureester übergeführt, das überschüssige Anhydrid kalt mit verdünnter Lauge entfernt, getrocknet und destilliert. Die Phthal ester bleiben zurück und können durch Vacuumdestillation von etwa entstandenem Harz getrennt werden. Sie werden dann verseift mit Pentan extrahiert, mit den durch Pentan schon vorher gewonnenen Alkoholen vereinigt, siehe Säurebest., und feinfraktioniert. Die einzelnen Fraktionen werden in die Naphthylisocyanate übergeführt und die erhaltenen kristallisierten Verbindungen durch Schmelzpunkt und Analyse genau bestimmt.

3/12/35

Stern

Drucköl aus C_{10}H_2 , Säurebestimmung

Das Öl wird mit einem Überschuss von KOH, fest, und unter Zusatz von Methanol auf dem Wasserbad einige Stunden am Rückflusskühler erhitzt. Nach dem Erkalten wird Wasser zugesetzt und das Öl mit Wasser nachgewaschen. Die alkalische Lösung wird zur Entfernung der Alkohole mit Pentan, in dem die höheren Fett Säuren viel schwerer löslich sind als in Äther, perforiert, dann wird angesäuert, die saure Lösung mit Äther ausgeschüttelt und dann noch einige Tage mit Äther perforiert. Im ersten Ätherteil sind die Monocarbonsäuren, im zweiten, wenn vorhanden, die Dicarbonsäuren gelöst. Beide Ätherlösungen werden für sich im Feinfraktionierapparat von Äther befreit, dieser auf Säuregehalt geprüft. Der Rückstand, es waren 10-15g im kleinen Feinfraktionieraufsatz bis ca 140°C abdestilliert. Essigsäure und Propionsäure gehen über, siehe Tab., die höheren bleiben zurück und werden mit Diazomethan in die Methyl ester übergeführt. Das Abdestillieren der Essigsäure und Propionsäure hat den Zweck Verluste an diesen niedrigsiedenden Methyl estern zu vermeiden. Die Methyl ester werden aus der ätherischen Lösung nach Abfraktionieren des Äthers fraktioniert. Die Fraktionen der Säuren als auch der Methyl ester werden in die Agsalze übergeführt, diese durch mikroskopische Prüfung und Elementaranalyse auf n- und iso-Säuren geprüft.

3/12/35 J.

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESSELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.
Stickstoff-Abteilung

Wassergasdrucköl Li

Analyse der Säuren (frei und veresterte zusammen bestimmt) aus Öl über 100 °C
= 38,5% - 22,5
+ 9,0 = üb. "

I. Als freie Säuren fraktioniert, als Ag-salz analysiert.

Säurefrakt.	% C	% Ag	
- 9	19,9	58,4	theor. C ₃ Propionsäure
- 125	6,3	21,05	46% C ₄ berechnet aus C-gehalt
- 144	9,8	21,31	46% "
- 155	5,7	22,3	50% "
	24,5	56,0	theor. C ₄ Butteräure

II. Als Methyl ester fraktioniert u. analysiert.

Esterfrakt.	% C	% O	Molgew.	
- 84	34	-	-	
- 95	465	63,08	24,6	82 als C ₃ berechnet (noch aetherhaltig)
- 104	14	-	-	
(102)	-	58,8	31,3	102 theor. C ₄ Butteräure methyl ester
- 120	1,39	59,46	30,38	100 20% C ₅
(127)	-	62,0	27,5	116 theor. C ₅ Valeriansäure-ester
- 135	14,73	62,95	26,81	114 40% C ₆
- 143	1,67	-	-	
- 156	2,83	64,49	24,69	125 95% "
(150)	-	64,6	24,8	130 theor. C ₆ Capronsäure-ester
- 165	1,62	-	-	
- 170	1,72	-	-	
- 175	6,97	65,69	23,05	131 50% C ₇
- 182	2,31	66,45	22,62	137 90% "
- 185	1,79	-	-	
(170)	-	66,7	22,2	144 theor. C ₇ Oenanthsäure-ester
- 195	4,08	67,69	21,3	145 60% C ₈
- 200	1,72	68,12	20,59	150 85% "
(190)	-	68,4	20,3	152 theor. C ₈ Caprylsäure-ester
- 208	3,34	69,04	20,01	165 45% C ₉
10 mm 127	4,2	69,8	18,6	172 theor. C ₉ Pelargonäure-ester
" 130	2,0	70,45	18,15	165 60% C ₁₀
" 157	4,15	70,9	17,3	186 theor. C ₁₀ Caprinsäure-ester
" 175	1,8	72,23	15,68	186 30% C ₁₁
" 182	7,5	72,0	16,0	200 theor. C ₁₁ Undecylsäure ester
" 187	1,8	72,8	14,95	214 theor. C ₁₂ Laurinsäure-ester
" 193	1,6	73,4	14,65	212 30% C ₁₂
" 208	4,3	73,2	14,0	228 theor. C ₁₃ Tridecansäure-ester
" 180	2,45	75,05	13,0	255 theor. C ₁₃ Pentadecansäure-ester
0,4 208	3,65	75,0	12,48	255 theor. C ₁₃
" 2	5,9	76,48	11,59	301
		77,73	10,29	330

Durchschlag

Versuche Li
28.10.36
Stem

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.
Stickstoff-Abteilung

III Als Säure abgetrennt als Ag-salz analysiert. (aus Öl über 200° = 9%)

Fraktionen des Oles	Menge g	C %	Ag %	
		32.3	48.2	therr. C ₆ Capronsäure
20 mm 75-102	4.7	33.25	46.7	45% C ₇
		35.4	45.4	therr. C ₇ Senanthsäure

III Als Säure abgetrennt als solche analysiert.

		% C	% O	Molgew	
20 mm 102-107	1.96	61.02	27.8	-	70% C ₆
-113	2.1	61.48	28.08	112	85% "
	-	62.0	27.5	116	therr. C ₆ Hexanensäure Capronsäure
-125	3.45	63.28	25.76	126	50% C ₇
-162	7.0	64.46	24.81	138	95% "
	-	64.6	24.6	130	therr. C ₇ Senanthsäure
-180	3.23	65.87	23.39	149	60% C ₈
-186	2.12	65.21	24.1	-	30% "
		66.7	22.2	144	therr. C ₈ Caprylsäure

V Als Säure abgetrennt als Methyl ester fraktioniert.

Efferfrakt.

14 mm -120	.8	66.7	24.1	144	therr. C ₇ Senanthsäure methyl ester
	-	66.65	21.97	-	10% C ₈
	-	68.4	20.3	158	therr. C ₈ Caprylsäure methyl ester
" -130	1.37	69.8	18.6	172	" C ₉ Pelargonsäure methyl ester
	-	70.33	17.97	ca 50%	
" -142	1.72	70.9	17.3	186	therr. C ₁₀ Caprinsäure methyl ester
	-	71.52	16.91	ca 50%	
		72.0	16.0	200	therr. C ₁₁ Undecansäure methyl ester
" -155	.89	73.2	14	228	therr. C ₁₃ Tridecansäure methyl ester
	-	74.03	14.04		
		74.5	13.2	242	therr. C ₁₄ Myristinsäure
" -165	.35	75.0	12.48	256	" C ₁₅ Pentadecansäure
-180	.30	75.32	12.73		
		76.6	11.12		
		76.6	10.75	298	therr. C ₁₈ Stearinsäure
R	1.4				fest asphaltartig.

Versuche Li

28.10.36

Stern

Durchschlag

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.

Stickstoff-Abteilung

Wassergasdrucköl Li

Zusammenstellung der Alkohole

I primäre

% bez. auf Gesamtöl

2.75 Methanol

5.23 Ethanol

1.0 Propanol

.2 n-Butanol

.2 n-Amylalk.

.23 Alk. - 200°/760

.30 " 140/3

3.2 höhere

II sekundäre ?

III tertiäre

2.36 Tertiärbutylalkohol
als 5ter

III Wasser in Alkoholen

3.88%

Fraktion der höheren Alkohole

°C	g	g	% C	O %	
105-115	.01	.03	61.84	24.88	} Propyl-Butyl-gemisch
138-142	.03	.02	62.88	23.63	
			63.0	21.6	C ₄ n-Butyl-
			70.8	15.6	C ₆ n-Hexyl-
-163	.01	.07	70.85	15.52	
			72.6	13.8	C ₇ n-Heptyl-
177-185	.08	.07	73.56	12.62	
			73.9	12.3	C ₈ n-Octyl-
			76.1	10.15	C ₁₀ n-Decyl-
190-200	.07	.06	76.25	10.06	
			77.0	9.35	C ₁₁ n-Undecyl-
			80.0	5.92	C ₁₂ n-Dodecyl-

I. II

I aus Fraktion über 200 bei 20 mm 102-185 °C
II " " " " " 20 " 75-102 "

Versuche Li

28.10.36

Stern

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.
Stickstoff-Abteilung

Wassergasdrucköl Li.

Analyse der Sauerstofffreien K.W.

Fraktion	Anteil bez. auf	Ester	Olefin	Isoolaf.	Isoolaf.	Paraffin	
°C	Ses-öl	%	n %	T %	II %	%	
-20	20,6 {C ₃ C ₄	-	16,3 36,0	- 9,0	-	10,3 23,5	
-25	10,0 {C ₄ C ₅	-	37 13	12,5 3,5	- 6,3	20,7 6,8	
-30a	5,4 {C ₄ C ₅	-	5,5 16,8	14,5 4,5	- 10	-	
-30b	3,6 C ₅	-	55	10	10	25	
-36	2,3 } C ₅	-	150	15	10	25	
-40	.07 }						
-48	.38 }						
-50	.6 } C ₆	20	45	-	10	25	
-55	.87 }						
-57	.45 }						
-60	2,7 } C ₆	35	25	-	10	30	
-62	1,3 }						
-66	.07 }						
-67	.11 }	C ₆	23	37	-	15	25
-68	1,8 }						
-70	.19 }						
-74	.35 }						
-78	.23 }						
-80	.26 }						
-84	3,62 } C ₆₊₇						
-85	.43 }	50	30	-	-	20	
-86	.09 } einsehb.						
-87	.03 } Rth. u. S.						
-89	.3 }						
-102	4,65 } C ₇						

Versuche Li

28.10.36

Stern

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESellschaft LUDWIGSHAFEN A. RH.
Stickstoff-Abteilung

Wassergasdrucköl Li

Analyse der Sauerstofffreien K.W. Fraktion 100-200°C = 38%

T. Frakt. II Frakt. Vac. Fraktionieren der Bromide
°C °C g. °C mm g. % C % Br Mol. % Olefin % Paraffin.
100-180 - 5.32 nicht getrennt. - - 1.32 4 aus Br-Zahl

150-175, 150-181 { 127.20 2.85 65.02 22.9 - 60% Bromid
- 176.28 { 80.15 4.55 - 150
- 181.19 { 96.7 10.30 54.8 35.2 - 30% C₁₁
54.2 36.2 42 theor. C₁₀
R R 1.53 - - -

186-187 181-89 { 80.10 7.97 - ca 13 30% Bromid
- 186.19 { 104.11 5.49 53.16 35.3 - 50% C₁₁
- 187.23 { 110.1 2.55 55.6 34.8 - 75% C₁₁
- 189.63 { 56.1 34.1 56 theor. C₁₁
124.11 1.02 - -
125.5 83 - -
R .62 - -

202-204, 189-208 { 90.10 5.52 - 168
104.11 2.25 65.44 22.7 - P. 66% Br C₁₂
- 195.67 { 110.1 1.73 -
- 208.28 { 57.8 32.2 170 theor. C₁₂
117.11 5.51 58.15 32.0 - 20% C₁₃
125.5 4.52 58.76 31.0 - 60%
R .6 - -

Fraktion über 200 (225) = 9%

°C mm	g	Br-Zahl
-94.12	3.65	48
-111. "	2.75	48
-120. "	3.20	48
-90.7	12.70	48
-108.1	8.4	44
-111.6	7.7	42
-123.6	3.68	44
-123.06	10.55	32
-125. "	2.55	30
-145. "	21.1	23
-190. "	1.7	7
R	37.3	

Ein Teil des mit HBr erhaltenen Bromids ist in HBr löslich. ca 50% Olefin 50% Paraffin

Das mit HBr erhaltene Brd ist in HBr löslich. 12% ca 50% Olefin 50% Paraffin

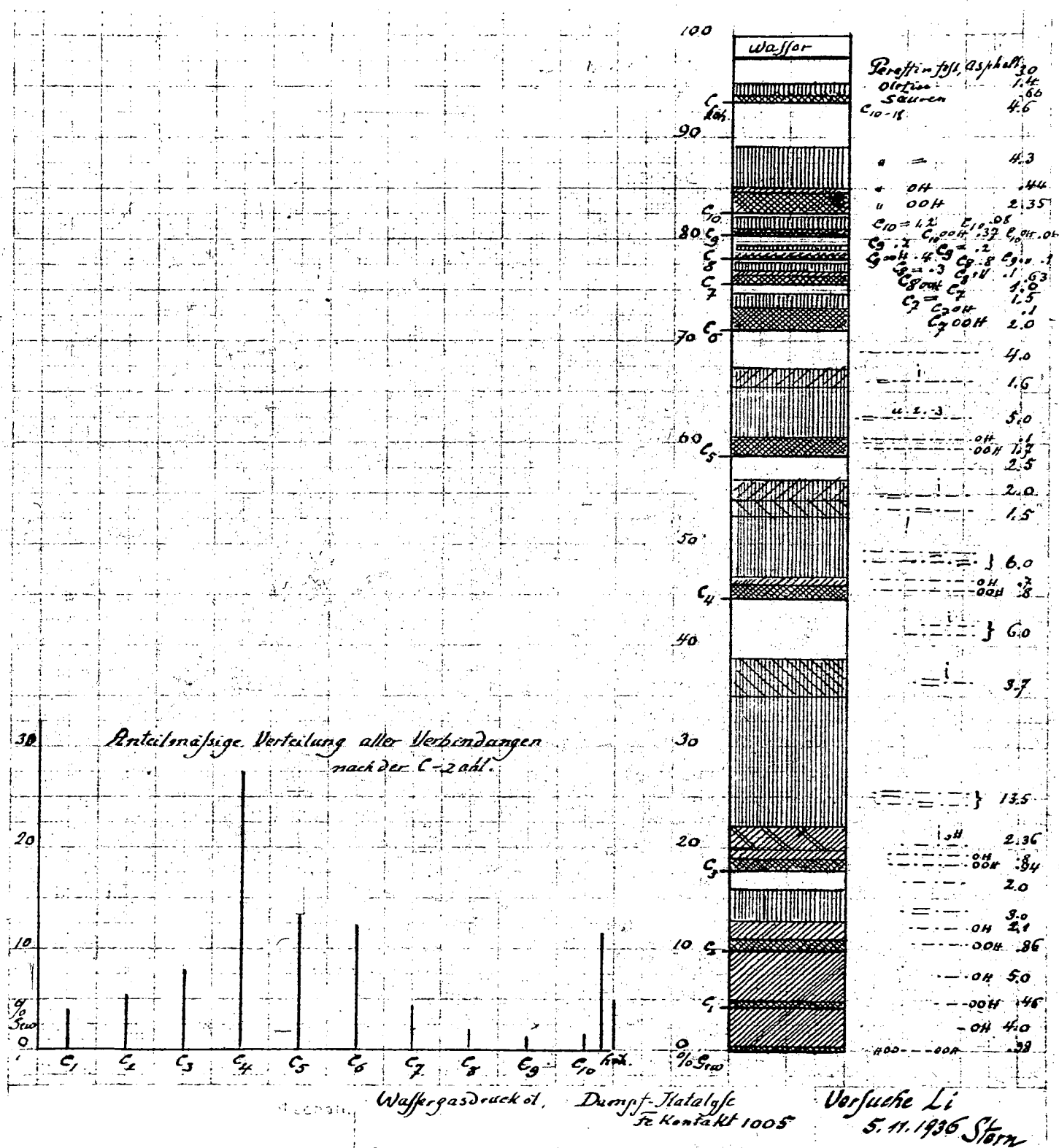
6% Säure 10.5% Paraffin 5.7% Asphalt 4% Unlösliches

28.10.36

Stern

Durchschlag

Überficht der Zusammensetzung von Wassergasdrucköl Li
Fe-Kontakt 1005



Nachtr. z. Ber. 25. 11. 36 Stern

