

DR 1018

000259

Abt. Kl. - 1g/ce  
Jahrg. 43/37

den 18. März 1943

Über eine neue Methode zur analytischen Bestimmung des Kleringehaltes von Benzinen und Dieselölen: die Hydrierzahl.

Die bereits in früheren Berichten über die hydrometrische Bestimmung von ledigen Siften erwähnte Hydriermethode ist in ihren insbesondere erzielten Ergebnissen, dass die so erhältene Werte verhältnismässig verlässlich zu sein scheinen. Das Prinzip der dargestellten Methode besteht in der Zersetzung von Hg mit Hilfe beständiger Säuren unter möglichst milden Bedingungen (Normaldruck, Normaltemperatur) an die jeweils verschiedenen Hydrierungen, wobei eine quantitative Erfassung der restativen Siftegehalt leicht hergestellt werden muss. Wenn es auch aus Raum- und Zeitgründen nicht möglich ist, die teilweise recht scharf verlaufende Zersetzung der Sifte zu verfolgen, so soll doch so gut wie auf die wichtigsten Werte hingewiesen werden.

Die ersten Versuche führten mit Siften von 0,5 cm. später 0,2 g. Innendurchmesser, als Abgangsmittel fand die Schüttelzelle Verwendung. Die Schüttelzelle befand sich in einem kleinen Tropfgefäß mit einem Stopfen. Dieser ließ sich bei diesen Versuchen nicht abnehmen. Die Sifte enthielten noch kleine Mengen oleinfärlicher Stoffe. Sie erstreckten sich durch eine Trichterhydrierung beobachtet wurden, so dass die Temperatur war, in der verbleibenden Form gegen Benzol- und Butanol viel zu niedrig, sodass durch Kontraktion bzw. Expansion des Wassersstoffes in der Schüttelzelle beträchtliche Fehler auftreten. Aber wurde die Temperatur vom Grunde aus neu aufgebaut. Diese einfache Anordnung und das kleine, unverwechselbare Maile waren die weiteren Veränderungen zu erfüllen möglichst gute Temperaturkonstante, die Möglichkeit geringe Mengen an Benzine und Lösungsmittel um eine kurze Hydrierzeit zu gewährleisten, möglichst starke Reduzierung verbrauchten Wasserstoffes, nicht zuletzt sparte die Drage der Sifte unge und kost eine wesentliche Menge.

Die Sifte im Betrieb befindliche Hydriermutter besteht aus einem gläsernen von 87 cm Höhe, 50 cm Breite und 50 cm Tiefe. Innen ist er, bis auf die Stirnplatte, die nach oben herabgenommen wird, in Form und aus einem Holzrahmen mit eingesetzter Glasplatte hergestellt, doppelseitig mit einem Ausschlag von 50 mm. Für den Innenraum sind 6 Hydrierzusammengesetzte vorgesehen, jedoch zunächst nur 3 tatsächlich vorhanden, da diese bisher völlig verrostet waren. Der einen Zelle-Elektrolytwasserstoff wird mit alkalischem Bleichloridlösung und Pyrogallollösung gewaschen. Dann in einem Tropf mit Fliegel getrocknet. Der zweite reiweggehahn tritt oben in die Messbürette ein.

Die eigentliche "Hydriermutter" besteht aus der bündelnden reiweggehahn und dem obige verdeckten Teil brauchen zu entnehmen. Von den Messbüretten sind zwei mit einer 1/50 Teilung versehen, (Vol. 10 cm) während die dritte eine 1/100 Teilung besitzt (Vol. 50 cm) und für Überflächen mit niedrigen Kleringehalten bestimmt ist. Diese Normierung hat sich am besten beahrt, einige früher angewandte Spezialkonstruktionen wie z.B. ein festes Augenvolumen von 2 cm mit eingesetzter Kapillare von ca. 3 mm l. und eines Volumens von 3 cm wobei das 3 cm Volumen bei Überflächen mit hoher S.Z., das Volumen von 1 cm bei S.Z. = entnommen

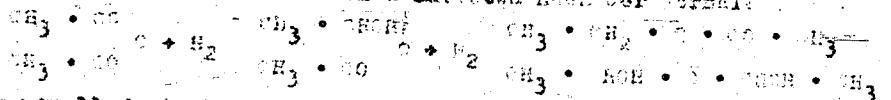
mit kleiner S.R. eingesetzt wurde ermöglichte zwar eine sehr genaue Ablesen infolge der vergrößerten Blende 1, der andere Nachteil wie geringe Fokussierung in der Anwendung, bestätigte sich in der exakten Führung der Komplexe, wiederholte Fehlzeiten der Millaren beim Schütteln usw. machten eine Nutzung untauglich.

Bei diesem so in apparetiver Weise nicht ein verläufiger Abschluss erreicht werden konnte mit den ersten quantitativen Untersuchungen begonnen werden. Rhetische Schwankungen in den gefundenen Arten bei Anzahlung verschiedener Arten keine bezw. Kontrastwangen sowie Bezugsmittel reichten, dass die methodischen Fehlerigkeiten wechs nicht überdeckt wurden.

Bei schon hier eine Reaktion eingetreten ist, die sich immer wieder bestätigt hat; je schwächer eine Wirkung vom Katalysator, desto langsamer gelingt die katalytische Anlagerung von Acrylostoff. Hier liegt also nur für druckloses Arbeitsschema bei niedrigen Temperaturen, also der Voraussetzung der zweistufigen beschriebenen Methode. Glybenzin insbesondere reagiert im Spülbad, wird sogar bei zu langer Inwirkung leicht substituiert, lässt sich dagegen unter normalen Bedingungen nur schwierig katalytisch hydrieren. Eingeschärft eindringt u.a. Grankektin in die Linse nur dann wenn sie selbst schnell, wenn diese in frischer Form bzw. verändert ist. Substitution tritt auch in diesem Falle nicht ein. Bei der katalytischen Hydrierung liegen gegenwärtig verschiedene Arten vor, eben mit schwach aktiven Katalysatoren gelingt eine rechtzeitige Aktivierung der Linsen in relativ kurzer Zeit. Diese Beobachtungen wurden in grossen Urfällen bei Vogelkäfigüberprüfung erzielt.

Um nun das betreffs des Lösungsmittels klar zu sehen, wurde eine Mischung von organischen Verbindungen der verschiedensten Art untersucht. Ein Reaktionsmittler (aktiviert auf Eisengel, selbst hergestellt) diente in allen Fällen als Katalysator, das zu hydrierten Leiningeräuchern enthielt vor allem Cyclohexan bzw. ein ziemlich reines Diisobutyle. Kontakt- und Lösungsmittelkennzeichen waren stets dieselben.

Es aus Tab. I hervorgeht, gibt diese ein weites  
Sie bestimme, ferner verläuft die Oxydation und Reduktion  
des Kortikates vor dem Einsatz der Substanz längstens befriedi-  
gend und glatt. Mehrere Abstufungen zeigen anomale Reaktionen:  
"Säureanhydrid" allein ergibt beispielsweise einen unbeständigen  
"Oxidationsverbrauch", es könnte dies auf die Reaktion einer oder  
beider CO-Gruppen zurückzuführen sein; eben auch der Anomie.



und eventuell fortschreitender Hydratisierung der sek. Alkoholgruppe bis zum Diathyläther. Tukolin und Tetralin ergeben keinen Höhenspunkt bei der Sättigung. Auch endare Verbb. zeigen im allgemeinen Reaktionen, die aus der Tabelle im einzelnen zu ersehen ist.

Nachdem so die PR ge eines zuverlässigen IJungsamts mittels geklärte schien, wurde der Kontakt herstellung erklärt.

- 3 -

Aufmerksamkeit zugeschenkt. Mit einer Mischung von Trägerkatalysatoren, u.a. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Vf., Fer. 3, Fer. 4, Kieselgur, Zisselgel, usw. wurde in verschiedenster Form untersucht. Die Aufbringung des Aktivators-Palladium oder Platin-gegenüber in Form einer entsprechend verdünnten Chlorid-Lösung mit dem Träger unter überndem Röhren auf dem Wasserbad eingestellt wurde. Die Aktivitätsprüfung überliefert eine Indizierung an, häufig erzielte die Indizierung, dass mit diesen zahlreichen Katalysatoren jeweils verschiedene Benzinen, z.B. Benzin, Kreislaufbenzin, Holzbenzin usw. hieraus am besten die grosse Anzahl von erzielten, die wir durchfuhren, um ein einigermaßen klares Bild zu gewinnen.

Der soll hier auf die Versuche dieser Gruppe insbesondere auf die Ergebnisse mit selbst hergestellten Portionen lassen sich in folgenden Sätzen zusammenfassen: 1. Nur die eine bzw. olefine im Gegenwart von Sauerstoffhaltigen Verbindungen haben sich Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Kieselgut und Kieselgel als beste Trägersubstanzen ergeben. 2. Es gelingt mit diesen Trägersubstanzen und Palladium als Aktivator in glatter Reaktion unverzweigte Olefine, ferner unverzweigte Sauerstoffhaltige Olefine, wie Aldehyde, Ketone, Ester usw. soohl in Form wie in Form quantitativ zu hydrieren. 3. Die Hydrierung von verzweigten Oleinen beispielsweise Polyethylen lässt sich nur schwierig quantitativ zur Brüder, die Reaktion am meisten bei Benzene nach Lösungsmittel hat sich bisher erwiesen. 4. In Form liturgiaart des Reaktionstyps ist praktisch nur bei Polybenzinen, wobei verweigten Oleinen von Einfluss auf die Hydriergeschwindigkeit und den quantitativen Ablauf der Reaktion. 5. So nahm eine Doppelbindung einer Aldehyd- oder Carboxylgruppe steht, desto leichter erfolgt die Hydrierung. Im Gegensatz dazu addieren solche Doppelbindungen mit steigender Ausbildung an diese Gruppen immer schwieriger Eros, vor allem tritt mehr in quantitativer Reaktion. Möglicherweise ist die Ursache hierfür in einer starischen Widerung zu suchen, wodurch das grosse Protonenmolekül mehr beeinflusst wird, als das erstaunlich kleinere Sauerstoffmolekül. Doch kommt auch noch eine innere Wirkung hinzu: die Sauerstoffhaltigen elektronegativen Gruppen wirken hemmend auf die Reaktion eines so eichfalls elektronegativen Stoffs, wie z.B. Pro. Besonders wenn dieses in Nachbarschaft stehendes Sauerstoff eindeutig zum Eintreten des elektrogenitiven Wirkens ist. Im Gegensatz dazu wird zum Eintreten des elektrogenitiven Wirkens kein Widerstand entgegengesetzt. 6. Somit ist die F.s.d.z. einzig bisher bekannte Methode, um schnell, quantitativ und vorerst geringe Doppelbindungen analytisch zu erkennen, obwohl eine Apparatur ist.

Die Frage der quantitativen Hydrierung von Glycidbenzinen wurde nun erhoben und erfüllt dies denken. Einige apparative Anmerkungen: die völlige Vermeidung von Zuvielverbindung ist in keiner Erfolg. In Tab. 2 sind einige Versuche enthalten, die beweisen, dass eine Verbindung des angewandten Sauerstoffhaltigen Träger-Aktivators nicht unerheblichen Einfluss auf die Hydriergeschwindigkeit ausübt. Es ist dabei nicht unbedingt auf die Gesamtmenge der aktiven Substanz ankommt zeigt der letzte Fall der Kontrolle bestätigt, dass den bekannten Fd-Gesetz, aber weder die Hydriergeschwindig-

- 4 -

Sigkeit nach der Endwert zeigen die besten Ergebnisse.

Tab. 3 bringt noch eine Anzahl von Verbundarten hervor, dass eine Oxidation des Fertigentztes jedoch Aktivität erheblich steigert. Ein Optimum bezüglich der Temperaturgeschwindigkeit liegt bei  $800^{\circ}$ , 13 Shore Temperaturen lassen die Aktivität gänzlich verschwinden, während sie bei 1500° liegt. Es sei hier noch hinzugefügt, dass Versuche mit  $\gamma$ -Strahlung das Platinum weitgehend negativ verliefen, ebenso wie andere Materialien.

Es lassen sich die Ergebnisse der Tab. 3 innerhalb eines recht verhältnismässig kurzen Zeitraumes herstellen, so dass man im weiteren Verlauf dieser Untersuchungen doch festgestellt werden kann, ob die Reduzierbarkeit teilweise oder vollständig beobachtet wird. In der Tabelle der Welle konnten obige Kontaktarten festgestellt werden, ein nicht unbedeutender Nachteil der erhaltenen Werte ist jedoch dass dem normalen Nutzen der Welle nicht entspricht. Es wurde z.B. vorausgesetzt, dass es bei vollständigen z.B. hydrierlichen Peroxydabbau auf der Metalloberfläche zu Kurzschlüssen bzw. Vergiftung der aktiven Zentren führen könnte. Eine direkte Bestätigung für diese Annahme konnte jedoch nicht beobachtet werden. Da die Reaktivitätspotenz einer möglichen Kuperpolymerisation des Polybenzins unter Einschaltung der saueren kontaktfähigen Materialien, wie z.B.  $\text{SiO}_2$ , Kieselgur usw. brachte keine Flavierung in diesen Praktiken, da z.B.  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , und AgO als Trägermaterialien ebenfalls Kontaktete mit stark abweichen der Aktivität ergaben.

Es kann die obigen Produkte auch bei einigen speziell produzierten vorsichtigen, z.B. konnten die halogenhaltigen reaktionsprodukte, die bei der Hydrierung mit Krom erhalten wurden, hier nicht exakt analysiert werden, machen die Untersuchungen mit eigenen Methoden zunächst abgebrochen werden. Es sei hier noch erinnert, dass auch eine Reduktion des Fertigentztes vor dem Einsatz keine befriedigende Lösung des Problems erbrachte.

Nun wurden in den Untersuchungen zwei neue Verbundungen gegen, die früher aus dem der Wasser gefiltert. Es handelt sich um ein Eisenoxyd auf Eisenkugeln und ein Eisenoxyd auf Eisenkugeln. Beide Materialien liegen in reduzierter Form vor, die Hydrierung für jede Hydrierung erfolgte stets unter völliger Luftabschluss in einer  $\text{CO}_2$ -Atmosphäre. Die Ergebnisse liegen in Tab. 4 vor.

Zur Analyse wurden natürlich vor allen schwer hydrierbare Produkte eingesetzt, darunter das schon erwähnte polybenzin und ein brennbares Hydrierungsprodukt sowie ein z.B. gebildetes Polybenzin, das stark peroxydhaltig war, ein technisches Isobutyl und ein Petroläthyl. Während der Kontaktzeit wurde hier überall verschwunden, somit die freien Radikale mit Fe-Molybdate bestätigte, zeigte der Reduktionsgrad eine Überraschung, da die Aktivität auch bei diesen, unter normalen Bedingungen nur schwierig zu hydrierenden Verbindungen, mit Ausnahme des Petroläthers wurden in allen Fällen innerhalb 2-3 Stunden gut überreinstimmend und

reproduzierbare Ziffern erhalten, ist auch eine zuverlässige Kontrolle des Endwertes aufzuzeigen. Allerdings gilt dies nur für Eisen, die Hydrierung von beispielsweise Cobaltanzin nur langsam, ein Hydrierpunkt ist oft nach 12 Std. noch nicht erreicht. Somit scheint dieses Verfahren erheblich ungenügend zu sein. Inzwischen ist auch eine andere, nach dem Parallelverfahren mit der bromat-metrischen Mikroanalyse durchgeführt worden, die erste Arbeitweise im Z. Mikroanalysbericht enthalten. Es sind Schwierigkeiten in letzterer nicht aufgetreten, kann sie auf die quantitative analytische Erfassung von Verbindungen in Tensinen und Ionen abgelenkt werden. Zu berücksichtigen ist aller Vorsicht, dass dieserartitive Kontrolle ziemlich schwierig und fehlerhaft ist, was bei mehrfacher Analyse von Probenkonzentrationen berücksichtigt werden muss. Es folgt nun eine allgemeine die Beschreibung der Methode.

#### Urführung der Hydrierreaktion

Apparatur: Die Verwendung von möglichst reinem 100%igem Wasserstoff ist verboten. Gaszuleitungen sind zweckmäßig zu verwenden, die Verbindungen einzelner beweglicher Teile des Reaktionsgefäßes mittels dünner Kunststoffschläuche, die natürlich ebenfalls rein sein müssen. Vorzuhalten ist, dass zur Vorratsampulle passend in kleine Diamantiergläserchen ( $\varnothing 10 \text{ mm} \cdot L = 5 \text{ mm}$ ) befüllt, wodurch das Innere insbesondere gegen Wind wird, trotzdem aber stets die gleiche Temperatur erreicht wird. Keine Schwankungen in der Reaktionstemperatur sind hieraus auf die Anordnung und die Brüder-Grimm-Kugelform hat Stets unter volligem Kühlschrankdruck in einer Atmosphäre zu gesuchen, da sonst der Kontakt in seiner Aktivität geschwächt wird. Der Reaktor empfiehlt sich die Verwendung von Trockenreinigung. Bei der Urführung einer größeren Anzahl von Analysen erfordert sich das wiederzuschmelzen der Spülflüssigkeit, in welcher der Reaktionsraum schließt wird, und es genügt, die Spülflüssigkeit in einer 100 cm<sup>3</sup> flüssigkeitsdichten 250 cm<sup>3</sup> eiem Toluol-Schliffflasche unter Druck aufzubewahren. Anfangs als Schmelze kann die Spülflüssigkeit zum Gebrauch wieder voreingestellt werden. Nach Beendigung der Analyse wird der Reaktionsraum in eine Vorratsflasche für Aortekreise gegeben, das Palladium kann nach dem Abkühlen einer gewissen Stunde zurückgenommen werden. Das Reinigen der Schliffkontakte muss nach jeder Hydrierung mit Chromsäurelösung vorgenommen werden. Anschließend ist mit viel Aceton zu waschen und bei 100°C im Trockenschrank zu trocknen.

Hydrierliche Konzentration: Mindestens p.a.-99-100% Merck oder vergleichbar.

Kontakt: Palladiumkonzentrat 10%ig auf Kieselgel Rennbr. (Wittler) Göttingen ausserdem Alkoholbeständigflaschen (Ø 12 mm L W 5 mm), für den Aufzählerkontakt und für die zu analysierende und einzuhängende Tüpfelplatte.

Urführung der Analysen: Die spülflüssig verunreinigte Schliffkontakte müssen der Reaktionsröhre am Schliff der Gaszuleitung befestigt. Der Leiter kann einen langgezogenen Wasserstoffstrom hindurch, wobei der Anfüllstutzen geöffnet bleibt und von durch wiederholtes An- und Abziehen des Röhrenkopfes dafür sorgt, dass sich die

- 6 -

Bestreute gut vor W. verarbeitet wird. Bei der Anwendung der Bogenangaben kann gewaschen und über Chloralum oder L. - al getrocknet. Mikroabzüge geben dann vom Eisenguss P.M. mit in einer k. lithrierten 5 cm - Lipette in der Hälften. Liegt nun ein Mikroabzugslipette mit dem unter der Zunge liegenden Rest (ca. 0,5 mm²) auf die Lippe, so dass kein Abzugspfeil mehr verhindert wird, um den Zellstoffinfusionscircuit in der Zunge fixiert zu haben. Mit dieser Sonderheit steht unter den Eigenanwendungen von Bogenabzügen eine sehr verlässliche Verarbeitung, bei der das Füllfertig-Abzugsmittel (F.A.B.) unbedingt in der Zunge verwahrt werden muss, sonst tragen wir nach 10-15 Minuten einen schlechten Eindruck mit dem Abzugsstiel in den Eisenguss hinein. Mit dem kleineren recht spitzlichen Stiel des Verabzugsstöpfen im Füllfertigcircuit festgehalten, das Abzugsmittel zwischen den Schlitzen durchdringen und zur Befestigung bringen. Ist es noch trüb und unverarbeitet, so sind die Schlitze nicht richtig abgezogen und es besteht die Möglichkeit mit einem Füllfertigverarbeiteten Infusionscircuit auszutauschen. Ist die Temperatur eines solchen Abzugsstückes erhöht, bleibt der Abzugsstiel jetzt durch die Körnung, in dem Abzugsstück gesetzte ist, hängen.

Nur sieht man daran denken das „im ungefährig ver-  
gessen“ in die Werkblätter - ca. 8-9,5 cm. „im spirit und  
durch mich“ ist das „Frieden“ keine liebste „Friedensstifterin“  
hier, dieses jetzt nur noch „Frieden“ und „Friedensstifterin“ darf  
nicht mehr vorhanden sein. „Gedankt“ ist von der Friedensstifterin.

Bei abgängiger Witterung bleibt die  
Fertigstellung des Kreuzes in der  
Zeit von 1-1,5 Std. bestehen. Bei  
einer Witterung ist zweckmäßig die  
Fertigstellung des Kreuzes in der  
Zeit von 1-1,5 Std. bestehen. Bei  
einer Witterung ist zweckmäßig die  
Fertigstellung des Kreuzes in der  
Zeit von 1-1,5 Std. bestehen.

Der Kasten ist jetzt von den Wasserstoffketten abgeschnitten, der Kasten steht noch auf dem Gasrohrleiter- und -fließrohr und ist oben abgedichtet, wenn man den Druck abgeschaltet wieder um, sodass nur unbedeutendes Wasser ausgetreten kann und öffnet nach oben wieder die Türen der Wasserspeicherstutzen, vor al dem Wasserstoff er auf die Leitung platzte - der Druck ist jetzt gelöscht, genau wie vorher dass Wasser energisch - aber mit dem Kontakt, das Wasserabflussschalen mit der innenliegenden Lebendkugel des Verschlussstopfens und setzt die zu entlastende ein, wobei noch nichts in den Wasserspeicher gelangen darf, (Wasserdruck ist hier in noch stärkerem Maße als beim Anfüllen des Wassers darauf zu achten, doch nichts verschütten darf). - In Anwendung der zu untermauern Kugel wird erst unmittelbar vor dem Verbindungsverfahren ein am besten so, dass man in das Wasserabflussschalen etwas Wasser aus der Kugel, dann sicht, wieviel er die Analysegenauigkeit heraufsetzt 2 oder 3 Tropfen mittels eines Kapillar ausgewogenen Glasrohrs und durch herabgelassen lassen die Arbeit der Wasserleitung beendigt. Sohn kann über 100 erforderlich 15-16 kg.

000265

- 7 -

Substanz, liegt der Wert vor aussichtlich zwischen 60 und 150 bestimmt man 30-50 mg, Bestimmungen mit einer J.Z. von 50 und tiefer führt man am besten mit einer Inwase von 50-100 mg durch.

Nachdem also die Analysensubstanz so ist, in Schüttung eingebracht worden ist, sieht aber noch in Form Mikrobechergläsern auf dem Platinarm des Verschlusstopfens, befindet, verfährt man genau so wie schon oben bei der Kontaktatmung angegeben, beschleichen die Sopernas vom "ersten" und das 2. Ende auf die Verbindungsschüttelkette. Hierzu hat man zwei Senken der Riveaufgässes den verbrauchten Wasserstoff in der Schüttelkette wieder bis zu einem Stand von ca. 9-9,5 cm ergraut. Nun lässt man bei Riveauleichheit möglichst genau den 12. St und in der Flasche ab. Nun erst drückt man den Verschlusstopfen um 180°, wodurch die Mikrobechergläser mit der Riveaue in den zweig füllt und das Rivenin bzw. die Analysensubstanz sich löst. Hierzu steht man den Schüttelkoch raus in Betrieb, da die Hydrierung mindestens ca. 1,5 Std. dauert, ist früheres Ablesen des H<sub>2</sub>-Standes in der Schüttelkette nicht notwendig. Zu beachten ist, dass die Hydrierung vorstillihaft bei einem Druck von 40-50 mm Hg durchgeführt wird, vorausgesetzt das Riveaufgäss 150 ml entsprechend beladen ist. Nach 90 Min. hydriert und kontrolliert man die weitere Anzahlstiefe, welche, die zum Schluss ziemlich langsam verläuft, ca. 10 Min. hat ein weiterer Verbrauch von Hg innerhalb 30 Min. zu beobachten, d.h. wird bei Durchsetzung einer eventuellen Anpe... reaturhäsierung 3-mal der gleiche Wert für 0,1 ml cm. hydriert, so ist die Hydrierung beendet. Man lässt die Schüttelkoch von der Schüttelkette ab, reinigt sie und kann dann anschliessend eine neue Hydrierung beginnen, bzs. falls ein neueres Schüttelgefäß vorhanden ist, sofort eine neue Analyse durchführen. - Die Anzahlstiefe der Verunreinigung des gleichen Kontaktes ist eventuell möglich, nach zweiten Riveaue z.B. weiter auf, deren Preise in Riveaufgäss noch nicht fest gestellt werden konnte. Dies gilt insbesondere für die Hydrierung von schwer hydrierbaren Produkten wie z.B. Polystyrolen. Es folgen bei ht hydrierbare Verbindungen zu analysieren, es kommt hier gegen eine wiederholte Verwendung des gleichen Kontaktes dann keine Bedenken, wenn man sich mit einer Genauigkeit von ±3% begnügt, während sonst sich die Reproduzierbarkeit auf ±5-10% des Zählwertes beläuft. Eine mehrfache Verwendung des selben Kontaktes ergibt neben Material auch eine beträchtliche Zeiterinnerung, da sich die Kontaktatmung nunmehr erübrigter und unmittelbar zur Vorbereitung einer Hydrierung, eingeschoben ist, wie eben geschildert, in das Schüttelgefäß gegeben werden kann.

000266

- 3 -

## Berechnung der Hydrierjodzahl:

$V_1$  = Ges. Vol. der Apparatur zu Beginn der Hydrier.  
(Schüttelkante + Hahnbürette) abzüglich 3 cm für Füllöffnung

$\tilde{V}_1$  = dto. nach der Hydrierung

$V_2$  = Ges. Vol. zu Beginn der hydrier. reduziert auf 0° und 760 mm Hg

$\tilde{V}_2$  = dto. nach der Hydrierung

$B_1$  = Barometerstand ) zu Beginn der Hydrierung  
 $t_1$  = Temperatur )

$B_2$  = Barometerstand ) nach der Hydrierung  
 $t_2$  = Temperatur )

$$V_2 = V_1 - \frac{B_1}{(1 + 0,00366 \cdot t_1)} \cdot 760 \quad \tilde{V}_2 = \frac{V_1}{(1 + 0,00366 \cdot t_2)} \cdot B_2$$

$$\text{H.J.Z} = 0,011318 \cdot (\tilde{V}_2 - V_2)$$

$B$  = Flüssigkeitsmenge in g

Die Messgenauigkeit für die H.J.Z. drückt sich am besten aus in g Jod/100 g Substanz. Die aufgenommene H<sub>2</sub>-Menge wird auf die äquivalente Menge Jod umgerechnet. Dazu dient der Faktor 0,011318 in der Endformel.

Besondere Hinweise: Die volumetrische Bestimmung des verbrauchten Gasvolumens bedingt ein möglichst temperaturkonstantes Arbeiten. Die Apparatur darf daher nur an einem Platz aufgestellt werden, der weitgehend frei von Temperaturschwankungen ist. Das Volumen der Schüttkante ist daher nur h-Ausfällen mittels Quecksilber oder anderer spezifisch schwerer Flüssigkeiten das Volumen zu bestimmen. Der Barometertest und die Temperatur sind stets zu Beginn und nach Beendigung der Hydrierung abzulesen, ebenso wie das H-A-Volumen auf Normalbedingungen korrigiert wird. Das Quecksilber in der Bürette und dem Hahnübergang muss von Zeit zu Zeit erneut werden, da - wahrscheinlich durch etwas Schlauch krieb - Verunreinigungen auftreten. Auf die Verwendung möglichst schwefelfreier Schlauchverbindungen und eines völlig reinen Gasvolumens sei noch einmal ausdrücklich hingewiesen.

## TABELLE

Versuche mit verschiedenem Lösungsmittelpunkt und Lösungsmittelverhältnis

Kontaktzeit 0,2 g Lösungsmittel pro 1 g Substanz

000267

Substanz	Einwage g	Lösungsmittel	Hydrierzeit in Std.	Bemerkungen
Dimethylbenzol Danthol	2,5 - 5	Methanol	nach 1 1/2 Std. abgebrochen	sehr langsamer Verlauf der Hydrierung
		NaOH	-	sehr langsamer Verlauf der Kontaktstättigung
		Pyridol	-	
		Di - Is - Propylketon	-	
		Quinol + tech.	-	
		Tetrahydrofuran	-	als Lösungsmittel zu versch.
		Esterlösung - Acetat	-	sehr unruhiger Wasserstoffverbrauch bei der Kontaktstättigung
Alkoholzin Zellulose	34,5	Isobutanol	nach 3 Std. abgebrochen	Hydrierverlauf äusserst langsam
		Anisol	-	Kontaktstättigung sehr langsam
		Stearin	-	
		Forsantid	-	
		Salizyläures. Atyp	-	

Rundschreiben Akademie für Hochgebiete  
Operaparatur-Holzholz

Geöffnetes Gefäßmaterial		Siegelsiegel oder Tropfen		Siegelsiegel oder Tropfen		Siegelsiegel oder Tropfen	
Artikel							
800 - 340 - 5 Anhänger	340 - 5 Anhänger	340 - 5 Anhänger	340 - 5 Anhänger	340 - 5 Anhänger	340 - 5 Anhänger	340 - 5 Anhänger	340 - 5 Anhänger
300 - 8 Anhänger							
340 - 6 Telefonkabinen							
320 - 7 Elastisol							
800 - Berlin A 220 - 6							
800 - Berlin B 230 - 1							
310 - 6 Schuhkartons-Art (für Anhänger)							
350 - 3 Anhänger							
240 - 1 Anhänger							
420 - 0 Anhänger							
300 - 0 Anhänger							
300 - 0 Anhänger							

Qualitätskontrolle Warenbeschaffung  
Qualitätskontrolle Vertrieb

Qualitätskontrolle Vertrieb

Qualitätskontrolle Vertrieb

Qualitätskontrolle Vertrieb

Qualitätskontrolle Vertrieb

TABELLE 11.

Versuche mit R<sub>1</sub>, aber verschiedenen Re-Konzentrationen  
Lösungsmittel: Etagessig 90% / Acet. 10% Ansatz:

000268

Reaktions- temperatur	g Katalyse- r Ag R <sub>1</sub>	Angewandte Kontakts- zeit	entsprechend er Menge	Substanz	Uhrzeit 5 g	Uhrzeit nach 1 Std. die 10 Std.	Bemerkungen	Rückgewonne e Akrylnitrilechloride	Operektoren-Hilfen
120° C	3 g	20 min	0,15 g	1 = g	Poly - Butin rot. 6.	22,5			
120° C	3 g	300 min	0,16 g	2,5 mg			Mehrheit viel zu grün,		
120° C	3 g	100 min	0,115 g	5 mg		36,7	2 1/4	Lauftest vorherlauf zu lang Versuchsablauf	
120° C	3 g	500 min	0,115 g	25 mg				Sättigung und Hydrierung ziemlich gut	
120° C	3 g	2000 min	0,0615 g	400 mg	Hydrier Fraktion	23,5	2		
120° C	3 g	2000 min	0,9232 g	620 mg					
120° C	3 g	2000 min	0,2462 g	160 mg				Kontaktsättigung vorherlauf langsam, Hydrierung gut	
150° C	3 g	100 min	0,15 g	5 mg		26,5	6		
120° C	3 g	100 min	0,15 g	5 mg		37,5	2 3/4	Sättigung sowie Hydrierung sehr langsam	
120° C	3 g	100 min	0,15 g	5 mg					
								Hydrierlauf zu langsam	
								Sättigung und Hydrierung gut	

**TABELLE III.**

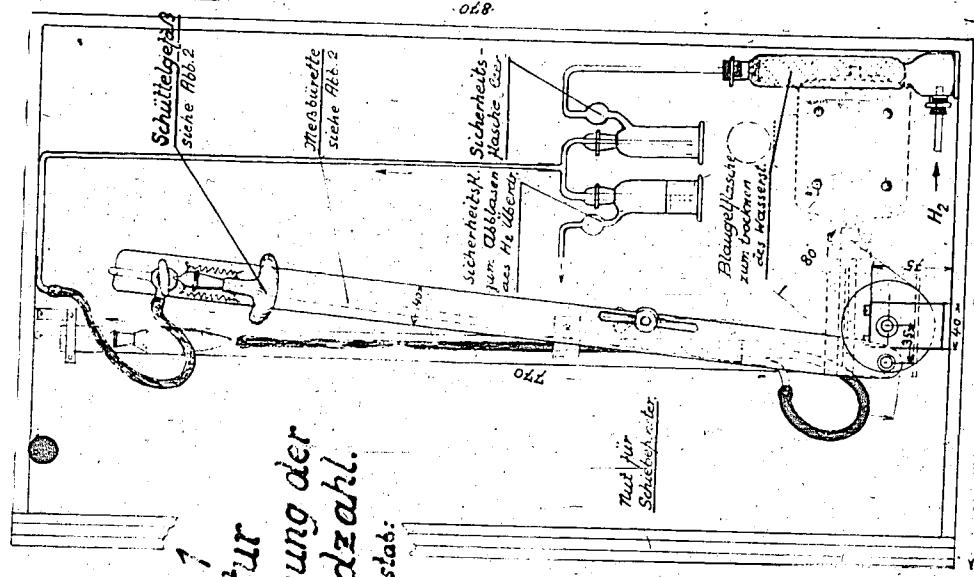
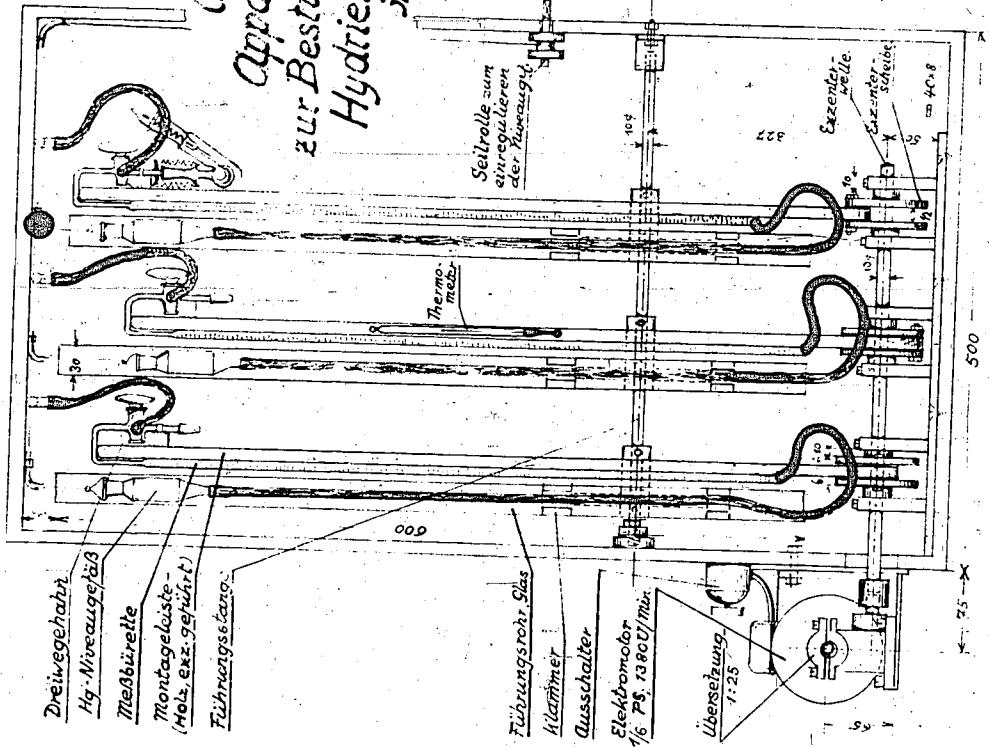
Versuche mit HK5 über verschiedene Trocknungstemperaturen  
Lösungsmittel: Eisessig, PARidel, Kontaktmenge ca. 0,15 g.

Haltbarkeitszeitraum in Stunden	Substanz	Einsatz °C	Hydrierbar in Std.	Sauerkugel.	
				nach 2 Std. da her da zu niedrig	nichtig
3 Std. 150 °C	Poly - BenzIn	29,5	3 1/4	140,5	
Std. 250 °C		28,0	3 1/4	zu niedrig	
3 Std. 400 °C		29,0	3 1/4		
3 Std. 600 °C		29,5	2 3/4	149,5	
3 Std. 800 °C		34,4	3	116	
3 Std. 800 °C		36,0	2	163,5	
3 Std. 800 °C		34,5	2 1/2	165	
3 Std. 1000 °C		23,5		nach 2 Std. abgetrocknet, da noch keine paraffinöse Abrede zu verzeichnen.	
3 Std. 1000 °C bei 1000 °C vorabgehört		30,5			
3 Std. 300 °C		33,0	2 1/2	137	
bei 150 °C vorabgehört					
3 Std. 1000 °C				nach 2 Std. abgetrocknet da fast keine Abrede zu verzeichnen	
bei 700 °C vorabgehört					
3 Std. 800 °C		33,0		165,5	
bei 750 °C vorabgehört					
3 Std. 800 °C		35,0		166	
bei 700 °C vorabgehört					
3 Std. 800 °C		36,5		165	
417,0 °C vorabgehört					
3 Std. 10 °C		29,0		130	

000270

TABLE IV:

Einsatzprodukt	Hydrierkontakt einges. Fuge	Lösungsmittel	Stärke Lösungsmittel	Chlorapp. in mg	Mittelalter	Gründungs- J. Z.
Polybenzil as C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	4,5 g	Acetess. p A	3	25,3	3	139
Kontakt 10% - 1g						
auf Silika - gel ge-						
festart von der						
abspaffilter A-G						
mittlungen						
Polybenzil A						
Benzin I						
Polybenzil B						
Benzin II QI						
Fliegerbenzin III						
Ispeten IV						
Benzin V gas. Fr.						
Ispeten technisch						
Benzin VI spaz. Prod.						
Ispeten gestilliert						
Olefinsäuren (rein)						
Ölsäure technisch						
Dicyclopentadien						
Polybenzin C						
0						
1						
2						
F						
Fliegerbenzin V						



930271

RE.

000272

