

## Isolierung und Identifizierung von Kohlenwasserstoffen aus Gemischen nach neuen Methoden.

Dr. Stern.

I. G. Farbenindustrie A. G., Oppau.

Im Rahmen dieser Tagung wurde ich beauftragt, Ihnen über neue Methoden zur Abtrennung und Bestimmung von Kohlenwasserstoffen aus Gemischen zu berichten. Diese Methoden sind von meinen Mitarbeitern und mir im letzten Jahrzehnt im Werke Oppau ausgearbeitet worden, um Einblick zu bekommen in die Zusammensetzung der Drucköle, die durch variierte Bedingungen der Methanolsynthese entstehen, der Produkte, die man daraus herstellt, und der durch thermische Spaltung gewonnenen Cracköle. Die bei den letzteren auftretenden Verbindungen kommen auch bei der Kohleverflüssigung als unbeständige Zwischenglieder vor. Da Cracköle im Ausland in sehr großem Umfang hergestellt werden, so war es wichtig festzustellen, welche Einzelbestandteile sie enthalten, und wie sich diese Einzelbestandteile technisch auswerten lassen oder auf welche Auswertung von seiten des Auslandes man sich vorbereiten muß.

Da analytische Methoden zum Beweis auch eingehender Beispiele bedürfen, habe ich Ihnen diese in Beilagen mit diesem Bericht zur Hand gegeben.

Ich bespreche diese Methoden etwa in der Reihenfolge, wie sie bei uns entstanden: die Feintrennung durch Destillation mit dem Oppauer Aufsatz, dessen kleinste Ausführung ich Ihnen hier vorzeige; die Bestimmung der Olefine, der Diene; diese letzteren kommen, außer dem Butadien, hauptsächlich in den Produkten der thermischen Spaltung vor, und zum Schluß gebe ich Ihnen ein Beispiel der Untersuchung eines vielgliedrigen CO-H<sub>2</sub>-Drucköles.

### Feinfraktionierung.

Unser Fraktionieraufsatz ist entstanden aus dem folgerichtigen Ausbau der Grundsätze des Hahnschen Aufsatzes: Beide Wände, an denen die Dämpfe vorbeiströmen, sind vom siedenden Bad umgeben. Die Wärmezufuhr, die dieses Bad im Sieden hält, wurde nicht durch die Destillationsdämpfe, sondern durch eine eigene gleichmäßige Heizung — eine elektrische — besorgt. Hierdurch wird der Aufsatz auch für sehr kleine Mengen in gleicher Wirksamkeit brauchbar. Zunächst hatte ich nur einen engen Ringraum ohne eingelegte Spirale benutzt, dann durch Einbau einer zweigängigen Spirale eines Pt-Drahtes den Weg der Dämpfe verlängert und zwangsläufiger auch bei kleinen Dampfgeschwindigkeiten gemacht. Die beste Lösung stellt aber die auch im Widmeraufsatz benutzte geschliffene Glasspirale dar, die auf dem inneren Rohr aufgeschmolzen ist. Sie dichtet am besten ab, erfordert aber auch, besonders bei den großen Typen, eine große glasbläserische Kunstfertigkeit. Metalldrähte, z. B. Ag, kann man je nach dem Destillat auch verwenden. Die Trennschärfe leidet darunter kaum, nur eignen sich diese Destillate nach unseren Erfahrungen nicht zu spektroskopischen Untersuchungen. Glasgespinstschnüre sind ungeeignet. Voraussetzung zur genauen Trennung ist: konstanter Druck, am besten für jeden Apparat eine eigene Pumpe. Schema der Anordnung, Druckregler und verschiedene Ausführungen finden Sie in der Beilage zusammengestellt. Die Temperatur regelt man am besten nicht mit den meist so ungenauen Thermometern, sondern nach dem Unter- oder Überdruck des konstant siedenden Bades, der sich genauer messen läßt.

Als Feinfraktionierbeispiel gebe ich die Trennung von gleichen Teilen o-, m-, p-Xylol. Nach dreimaligem Fraktionieren war etwa die Hälfte des o-Xylols als 95%iges Produkt als Nachlauf gewonnen, der Vorlauf bestand aus o-freiem m- und p-Xylol. Das ternäre Gemisch des Hauptlaufes ließ sich nicht weiter trennen. Die Xylolgehaltsbestimmungen sind ramanspektrographisch gemacht.

Wir können mit diesem Laboraufsatz besser trennen, als es unsere großen Betriebskolonnen gestattet, bisher war dies umgekehrt. Wir haben diese Oppauer-Kolonnen nun auch betriebstechnisch ausgeführt, sie leistet hier mindestens das gleiche wie im kleinen, was die Trennschärfe betrifft.

### Olefine.

Ich bespreche nun die Analyse der Olefine in Kohlenwasserstoffgemischen. Die uns geläufige Chemie der Kohlenwasserstoffe in der Farb- und Heilstofftechnik ist ja ganz überwiegend eine Chemie der Aromaten. Das Cracken von Erdölen und Teeren und die synthetischen KW aus CO und H<sub>2</sub> oder deren Weiterverarbeitungsprodukte bieten nun eine Rohstoffquelle; hiervon sind die Olefine der Menge und der Reaktionsfähigkeit nach die wichtigsten. Wie kann man nun in einem chemischen Kollektiv, wie es z. B. solch ein Cracköl darstellt, das man durch Feinfraktionieren in die einzelnen C-Gruppen zerlegt hat, die einzelnen chemischen Isomeren bestimmen? Um eine Grundlage zu gewinnen, stellten wir uns die Aufgabe, die einzelnen Isomeren der Pentene aus Gemischen zu bestimmen, in der Hoffnung, dann von da aus auch Wege für die Hexene und Heptene zu finden. Nun, ganz so vollständig ließ sich diese Aufgabe nicht lösen, indessen konnten wir Pentene und Hexene in naheverwandten Gruppen zusammenfassend bestimmen. Als wir diese Aufgabe vor etwa zehn Jahren angingen, schlug uns Prof. Mohr vom Untersuchungslabor Ludwigshafen vor, dies durch Bromieren und Fraktionieren der Bromide zu versuchen. Dieser Weg hatte sich nicht bewährt; durch Bromieren entstehen nicht nur Additions-, sondern auch Substitutionsprodukte, die sich noch dazu wieder leicht zersetzen, und so wird das zu untersuchende Gemisch vielgliedriger, was nach Möglichkeit zu vermeiden war. Wir benutzten dann mit Erfolg die Addition von HBr und konnten nun mit Hilfe der Reaktionen, die vor einer Reihe von Jahrzehnten Michael und Zeidler an den bromierten Pentenen beobachtet hatten, die Pentene voneinander und von den Paraffinen in 4 Gruppen-abtrennen. In einem geeigneten Reaktionsgefäß, einem V-Rohr mit innerem Mittelschenkel, das Sie hier sehen, wird das Olefin-Paraffin-Gemisch zunächst mit 4<sup>1</sup>/<sub>2</sub> n. HBr geschüttelt, die Br-Zunahme bestimmt und nun das tertiäre Bromid, das aus Trimethyläthylen und assym. Methyläthyläthylen entstanden ist, mit H<sub>2</sub>O zersetzt und durch Titration des entstandenen HBr bestimmt. Nun werden mit bei 0° gesättigter HBr alle Olefine bromiert, das Paraffin durch Absieden in den anderen Schenkel abgetrennt und bestimmt. Ist Isopropyläthylen in dem Gemisch vorhanden gewesen, so ist aus diesem durch Umlagerung tertiäres Bromid entstanden, aus dessen Bestimmung man unter Berücksichtigung des Umlagerungsfaktors 2 das Isopropyläthylen errechnen kann. Die übrige Br-Aufnahme ergibt dann die Menge der geradkettigen Pentene. Wir gewinnen so, außer der Paraffingruppe, drei Pentengruppen: 1. tertiäre Olefine, Trimethyläthylen, assym. Methyläthyläthylen, 2. Isopropyläthylen und 3. geradkettige.

Bei den Hexenen kommt zu diesen drei Gruppen noch eine vierte (IIIa) zwischen der Isopropyläthylengruppe und den gradkettigen hinzu: Tertiärbutyläthylen. Dies lagert sich nämlich beim Verseifen seines Bromids infolge der Retropinakolinumlagerung in 2 · 3 · Dimethyl 2 butanol um, und dieser Alkohol geht unter diesen Bedingungen fast vollständig in Tetramethyläthylen über. Weitere Einzelheiten zeigt das Schema. Über die Hexene hinaus haben wir diese Methode nicht angewandt, die Abtrennung durch einfaches Umsieden im V-Rohr ist dann unvollständig.

Eine zweite Bestimmungsmethode für tertiäre Olefine ist die selektiv-katalytische Anlagerung von HCl oder HBr an einem Bariumchlorid- oder -bromidkontakt an dampfförmiges Olefin (Friedrichsen). Sie gestattet es z. B., geringe Gehalte von Isobutylene aus Gemischen von anderen Butenen als Halogenid quantitativ abzutrennen.



zu 95 neu bestimmt. Die Verunreinigungen, die die OZ von III herabsetzen, befinden sich hauptsächlich im Nachlauf; daneben macht sich natürlich auch der höhere Gehalt an 2·3·4 Trimethylpentan geltend. Eine OZ von 95 wird verlangt, allein ist es also nicht störend.

#### Zusammengesetzte Gemische.

Nachdem ich nun einen Überblick über die von uns benutzten Methoden zur Trennung und Bestimmung von Olefinen, Dienen und Paraffinen gab, will ich noch kurz zeigen — wobei ich in Einzelheiten besonders auf die Beilagen verweise —, wie weit man auf diesen Wegen die mannigfaltig zusammengesetzten CO-H<sub>2</sub>-Drucköle aufklären kann. Außer KW enthalten diese noch die O-haltigen Bestandteile: Alkohole und Säuren vor allem, die man vor der Untersuchung abtrennt und für sich bestimmt. Diese Abtrennung geschah bei Alkoholen bis C<sub>4</sub> und den Säuren auf bekannte Weise. Für die höheren Alkohole und auch allgemein zur Bestimmung der OH-Zahl ist die von uns benutzte Methode mit Phthalsäureanhydrid statt Essigsäureanhydrid erwähnenswert. Nach Gewinnung der Estersäuren werden diese mit Diazomethan in die gemischten Methylester übergeführt; da diese weniger leicht hydrolysieren wie die Essigsäureester, ist die Menge unverbrauchtes Phthalsäureanhydrid leichter zu bestimmen. Sie sind auch weniger leicht flüchtig und lassen sich so leichter von den KW abtrennen.

In der vorletzten Tafel ist das Ergebnis an einem Öl graphisch dargestellt und in der letzten die Gegenüberstellung von mehreren.

Bei solchen Untersuchungen muß man sich immer vor Augen halten, daß man allgemeine Analysenregeln kaum geben kann, das sollen auch diese Ausführungen nicht. Man muß für jedes zu untersuchende Produkt die Wege sich passend wählen.

## Beilagen zum Bericht: Stern

### Isolierung und Identifizierung von Kohlenwasserstoffen aus Gemischen nach neuen Methoden

#### Inhaltsangabe:

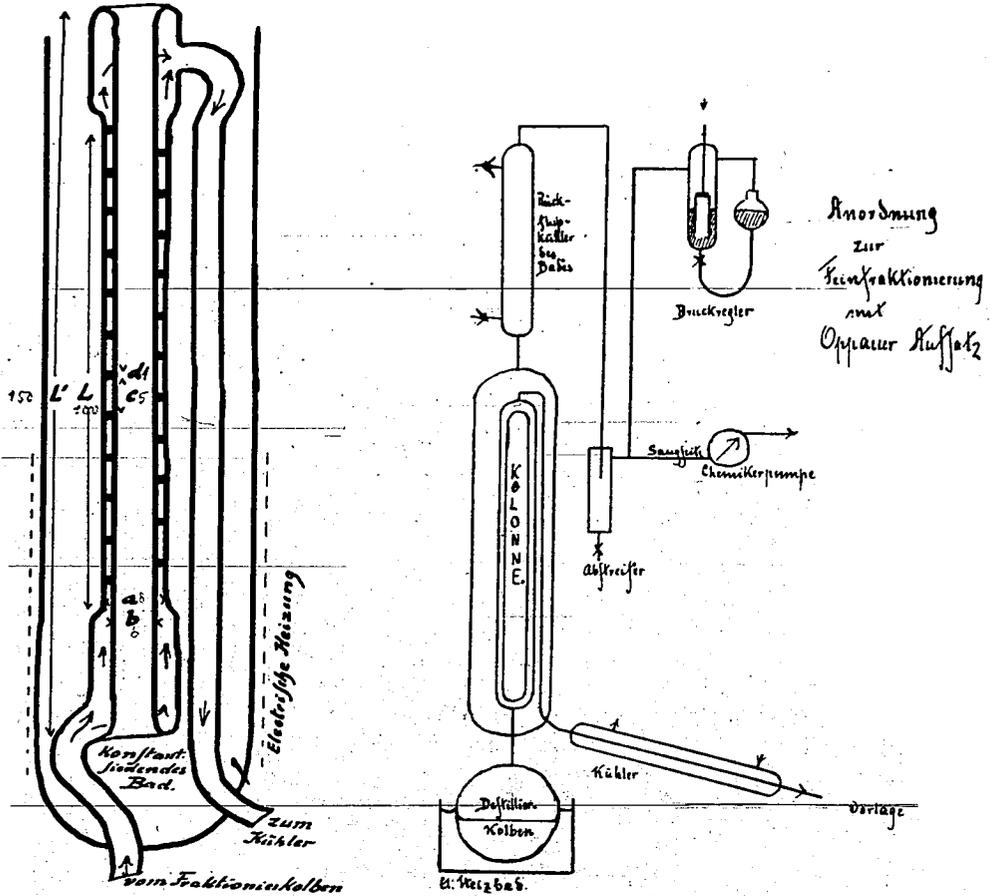
|  | Seite |   | Seite |
|--|-------|---|-------|
| Oppauer Feinfraktionieraufsatz                           | 21    | Maßanalytische Best. der Diene im Benzin .....                  | 40    |
| Anordnungsschema dazu .....                              | 23    | Bestimmung von Paraffin-KW ..                                   | 42    |
| Trennung von o-, m-, p-Xylol .....                       | 24    | Ramanspektrographische Untersuchungen .....                     | 42    |
| Bestimmung der Olefine .....                             | 25    | Isooktanfraktionen-Tafel Brechungsindices .....                 | 43    |
| V-Rohr .....   | 26    | Isooktanfraktionen-Tafel (Raman) ..                             | 44    |
| Trennungsschema der Pentene und Hexene .....             | 27    | Trennung zusammengesetzter Gemische                             |       |
| Tabelle der untersuchten Pentene ..                      | 28    | CO-H <sub>2</sub> -Drucköle .....                               | 45    |
| Tabelle der untersuchten Hexene ..                       | 28/29 | Alkoholbestimmungen C <sub>1</sub> .....                        | 46    |
| Abtrennung tertiärer Olefine mit BaCl <sub>2</sub> ..... | 30    | Alkoholzahl Phthalsäureanhydridmethode .....                    | 47    |
| Verbesserte Taußsche Methode (Friedrichsen) .....        | 30    | Alkoholidentifizierung .....                                    | 47    |
| Kurventabelle dazu .....                                 | 31    | Säurebestimmung .....   | 48    |
| Bestimmung der Diene .....                               | 33    | Analysenunterlagen .....  | 50    |
| Mikroreaktion der Maleinsäureaddukte                     | 35    | Zusammensetzung eines Drucköls ..                               | 53    |
| Tabelle der untersuchten Diene ...                       | 37    | Gegenüberstellung der Zusammensetzung verschiedener Drucköle .. | 55    |
| Abtrennung und Identif. der Diene im Benzin .....        | 38    |   |       |

Die mit diesen Aufgaben zusammenhängenden technisch-wissenschaftlichen Versuche führten in gemeinsamer Arbeit mit dem Berichterstatte aus:

Dr. Ernst Hochschwender (Sommer 1926), Dr. Rob. Hasenclever (Herbst 1926 bis Frühjahr 1931), Dr. Werner Hoeß (Herbst 1931 bis heute), Dr. Wilh. Friedrichsen (Ende 1934 bis heute). Die physikalischen Aufgaben, insbesondere die Ramanspektroskopie, bearbeitete Dr. Bernh. Timm, während die chemischen und Destillationsanalysen in diesem ganzen Zeitraum fast ausschließlich und mit größter Ausdauer und Genauigkeit meine langjährige Assistentin-Frl. Hedwig Lotz ausführte. Ihnen allen sei hier bestens gedankt.

### Oppauer Fraktionieraufsatz.

Dieser Aufsatz zur Feinfraktionierung wird ganz aus Glas hergestellt und ist in ein an der unteren Hälfte mit elektrischer 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 Siedestäbe<sup>1)</sup> 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.

Auf Bruchteile eines Grades genau kann man die gewünschte Temperatur einstellen durch Wahl der Badflüssigkeit und entsprechenden Über- oder Unterdruck. Die vom Rückflußkühler zurücklaufende Flüssigkeit darf nicht auf das innere Spiralarohr tropfen, sie soll an der Außenwand des Badraumes herunterlaufen.

<sup>1)</sup> Oder Siedekapillaren.

Der Rundkolben mit der zu zerlegenden Flüssigkeit ist wie üblich durch Schliff mit dem Aufsatz verbunden und wird durch ein gleichfalls elektrisch geheiztes Bad, dessen Temperatur gemessen wird, erhitzt. 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 zu  $a$  und der Länge  $L$  kann man die Bedingungen in weitgehendem Maße der gerade vorliegenden Aufgabe anpassen.

Nach unseren Erfahrungen ist folgendes besonders zu beachten:

Die konstant siedende Flüssigkeit muß wenig zersetzlich sein, aber sie braucht nicht unbedingt ein reiner Stoff zu sein. Sie darf nicht zu Siedeverzug neigen und muß außer einem passenden Siedepunkt auch eine Verdampfungswärme haben, die nicht kleiner ist als die der zu zerlegenden Substanz. Zur KW-Trennung benutzen wir: Äther, Pentan, Tetrachlorkohlenstoff, Benzol, Wasser, Toluol, Xylol, Pseudocumol, Dichlorbenzol, Tetralin, letzteres zeigt schon sehr bald Zersetzungserscheinungen. Wir gehen gewöhnlich nicht tiefer als etwa  $40^\circ$  unter und nicht mehr als  $15^\circ$  über die Siedetemperatur der Badflüssigkeit bei Atmosphärendruck. Den Druck regeln wir durch ein in Hg tauchendes verschiebbares Rohr.

Die zu trennende Flüssigkeit muß gleichmäßig und genügend stark sieden; ist sie an einer Fraktion erschöpft, so geht nur noch sehr wenig über. Wir erhöhen die Badtemperatur erst dann, wenn beim normalen Apparat die Tropfgeschwindigkeit am Ende des Kühlers unter 3 bis 4 Tropfen je Minute, beim kleinen unter 1 Tropfen je Minute gesunken ist. Über 60 Tropfen je Minute als Höchstgeschwindigkeit gehen wir beim normalen Apparat nicht hinaus. Da nur die Badtemperatur zu beaufsichtigen ist, kann man leicht eine größere Anzahl Destillationen nebeneinander in Betrieb halten.

Wir benutzen Aufsätze folgender Abmessungen:

| Nr. |                                   | in mm |    |    |   |     |     |
|-----|-----------------------------------|-------|----|----|---|-----|-----|
|     |                                   | a     | b  | c  | d | L   | L'  |
| 1   | kleine Mengen 5 bis 100 ccm ..... | 8     | 6  | 5  | 1 | 100 | 150 |
| 2   | normale Mengen 250 bis 3 000 ccm  | 14    | 10 | 10 | 2 | 200 | 300 |
| 3   | lange Kolonne .....               | 24    | 20 | 10 | 2 | 200 | 300 |

Bedeutung der Buchstaben: siehe Zeichnung S. 21.

Nr. 1 benutzen wir zur Trennung kleiner Mengen,

» 2 für normale Verhältnisse,

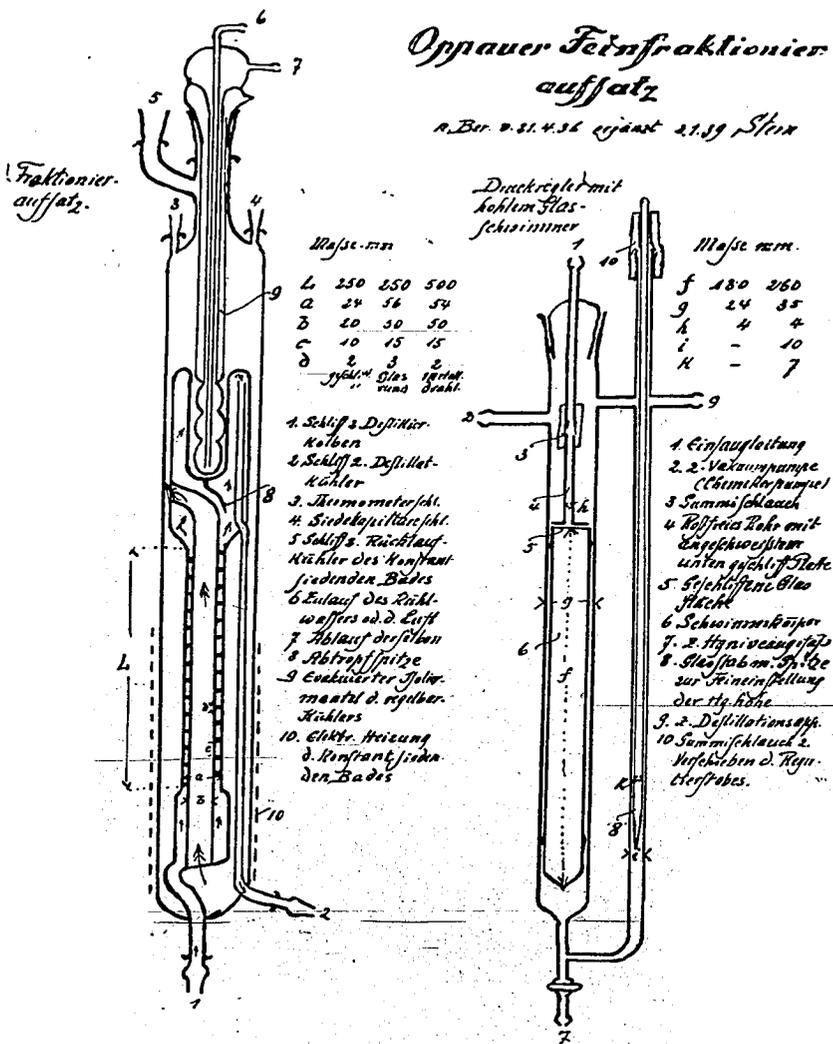
» 3 wenn besonders scharfe Trennung erwünscht ist.

### Oppauer Fraktionieraufsatz

(mit regelbarem Rücklauf).

Um die Feinfraktionierung größerer Mengen im Labor rascher und mit gleich guter Wirkung ausführen zu können, wurde der im Bericht S. 21 und S. 22 beschriebene Aufsatz, wie die Zeichnung S. 23 wiedergibt, mit einem durch Wasser- oder Luftstrom regelbar gekühlten inneren Aufsatz über der Kolonne versehen. Dieser ist reagenzglasförmig und von der Kühlvorrichtung getrennt. Die herabfließende Badflüssigkeit füllt den Zwischenraum aus und dient zur Wärmeübertragung. Wir benutzen diese Abänderung in Verbindung mit den 500 mm langen Kolonnen. In der technischen Ausführung dieser Feinfraktionierkolonne hat sich eine besondere Vorrichtung zur Regelung des Rücklaufes

als überflüssig erwiesen. Der Rücklauf kann beliebig durch scharfe Temperatureinstellung geregelt werden. Die Temperaturmessung erfolgt am genauesten und bequemsten durch die Siededruckmessung des konstant siedenden Bades.

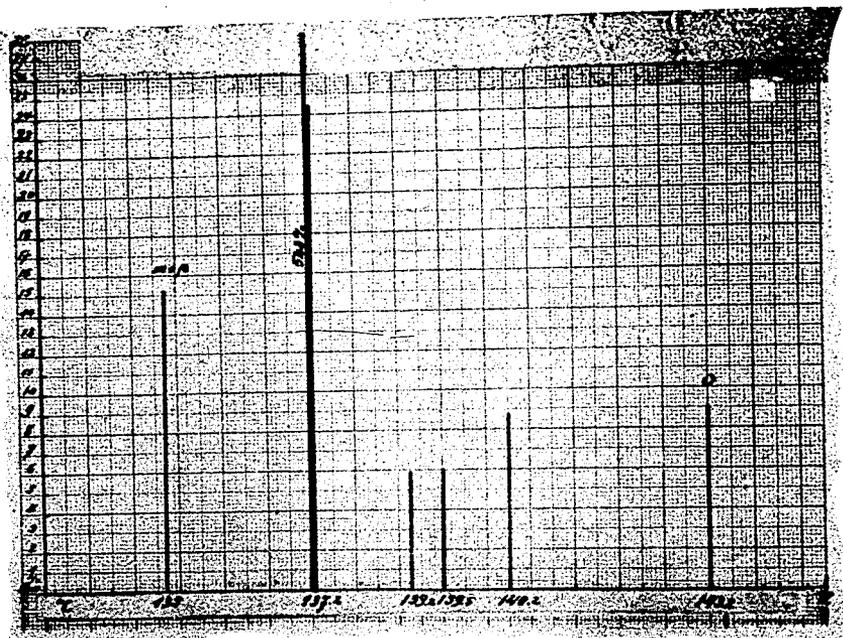


Die gute Verwendung dieses Aufsatzes setzt eine bequeme Regelung des Über- oder Unterdruckes voraus. Hierzu dient der gleichfalls abgebildete Schwimmerdruckregler: Ein hohler, oben und unten durch je 3 Glaswarzen in einem passenden Glasrohr gut geführter zylindrischer Glasschwimmer ist an seinem oberen Ende glattgeschliffen und darauf eine dünne ölfeste Bunaplatte aufgeklebt. Durch den regelbaren Auftrieb des Schwimmers wird dieser mit dem gewünschten Gegendruck gegen ein am unteren Ende

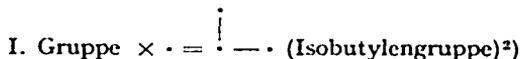
mit fest verbundener Führungsscheibe versehenes  $V_1A$ -Rohr gepreßt, das durch ein Gummischlauchstück elastisch mit dem inneren Glasrohr verbunden ist. Der höchste erreichbare Über- oder Unterdruck hängt von dem Verhältnis  $\frac{\text{Schwimmervolumen}}{\text{inneren Rohrquerschnitt}}$  ab.

Um die Leistungsfähigkeit des Oppauer Aufsatzes zur Feinfraktionierung zu prüfen, haben wir ein Gemisch aus gleichen Teilen o-, m- und p-Xylol hergestellt und dies fraktioniert. Auch hier wurden die Ramanspektren zur Bestimmung und zur Schätzung der Gehalte der einzelnen Siedeannteile benutzt. Das Ergebnis zeigt die untenstehende Tafel.

Ein Teil, etwa  $\frac{1}{3}$  bis  $\frac{1}{2}$  des o-Xylol ließ sich als etwa 95%iges o-Xylol in der letzten Fraktion gewinnen. Die erste Fraktion ( $135^\circ$ ) war o-xylolfrei, enthielt noch m- und p-Xylol nebeneinander. Die Fraktion  $137^\circ$  ließ sich auch bei einer vierten Trennungsprobe nicht weiterzerlegen, sie scheint ein konstant siedendes Gemisch zu sein. Die Anteile bei  $139^\circ$  und  $140^\circ$  sind wahrscheinlich noch zerlegbar.



### Vorschrift für die Bestimmung der Penten- und Hexenfraktion im V-Rohr<sup>1)</sup>.



In der Fraktion Br-Zahl nach McIlhiney.

Rohr mit  $\text{H}_2\text{O}$  ausspülen, evakuieren, feucht wägen, 8 mal soviel 4,5 n-HBr als KW. einsaugen,  $1\frac{1}{2}$  h schütteln, HBr absaugen,  $\text{H}_2\text{O}$  einsaugen, so oft wiederholen, bis  $\text{H}_2\text{O}$  nicht mehr sauer, gut zusammenlaufen lassen,  $\text{H}_2\text{O}$  absaugen, Rohr wägen. KW von einem Seitenschenkel (Pent.  $70^\circ$ , Hex.  $90^\circ \text{C}$ ) zum anderen ( $0^\circ \text{C}$ ) destillieren, Rückstand herausaugen, Rohr wägen. Behandlung mit 4,5 n-HBr so oft wiederholen, bis Gewichtsabnahme des KW unter 5% bleibt.

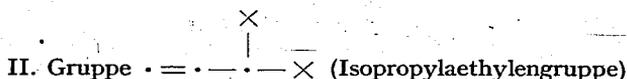
Gesättigte KW  $\times - \times - \times$

Br-Zahl nach McIlhiney bestimmen.

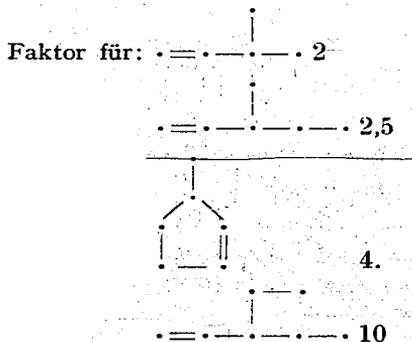
$5 \times$  Vol. des KW an  $0^\circ$  gesättigter HBr einsaugen, 2 h schütteln, gut zusammenlaufen lassen, Säure abtrennen.

Bromidhaltigen KW in einem Seitenschenkel sammeln, mittleren Schenkel teilweise mit KOH 1:1 füllen, über Nacht ruhig stehenlassen zum Entfernen des gasförmigen HBr, KOH absaugen, dann Rohr wägen.

Br-Zahl des KW-Bromid-Gemisches bestimmen zur Prüfung vollständiger HBr-Aufnahme. KW-Bromid-Gemisch von einem Seitenschenkel (Pent.  $70^\circ$ , Hex.  $90^\circ \text{C}$ ) zum anderen  $0^\circ \text{C}$  destillieren. Destillat im mittleren Schenkel sammeln, herausaugen, Bromid im Seitenschenkel  $0^\circ \text{C}$  abkühlen, KW-Dampfrest durch Absaugen bis zur Gewichtskonstanz entfernen.



$\text{H}_2\text{O}$  in Rohr mit Bromidgemisch einsaugen, schütteln, absaugen, so oft erneuern, bis  $\text{H}_2\text{O}$  nicht mehr sauer. HBr in  $\text{H}_2\text{O}$  titrieren.



Br-Zahl nach McIlhiney im Restbromid bestimmen, wenn Olefin neu entstanden, dann

<sup>1)</sup> Nach Entfernung der Diene (siehe Beilage S. 33) und des Peroxyds.

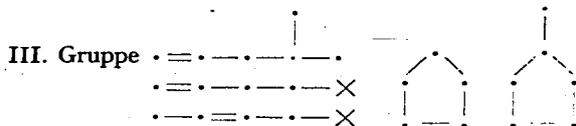
<sup>2)</sup> Michael u. Leupold. Liebig Ann. Chem. 379. 288, 297.  
Michael u. Zeidler Liebig Ann. Chem. 385. 252, 269.

IIIa Gruppe . . . . . (Tertiärbutylaethylengruppe)

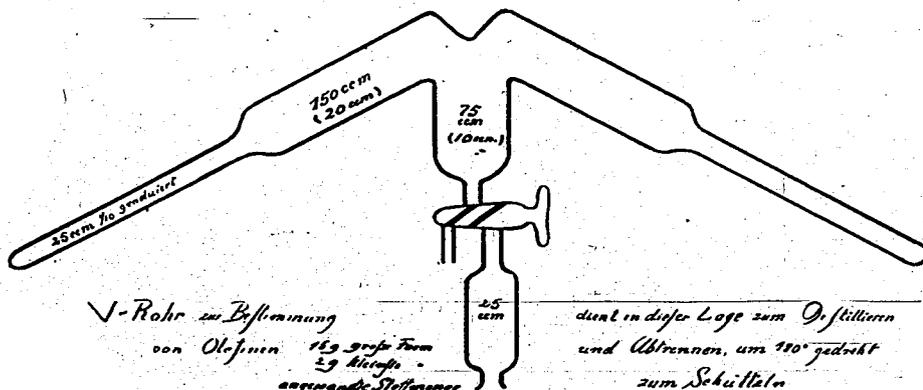
vorhanden. Das aus dem CC(C)C(C)C zu 90% entstehende CC(C)C(C)CBr gibt bei

der H<sub>2</sub>O-Behandlung CC(C)C(C)CO und dies schon bei Zimmertemperatur CC(C)C(C)C(O)C  
(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. C-Kette aufweisenden Olefinen an. Zur Analyse verwenden wir etwa 10 g KW im abgebildeten V-Rohr mit 150 ccm Schenkel. Für geringere Mengen benutzen wir kleinere Rohre.



V-Rohr zur Bestimmung von Olefinen 15 g große Form 2 g kleinst angeordnete Stoffmenge dient in dieser Lage zum Destillieren und Abtrennen, um 180° gedreht zum Schütteln

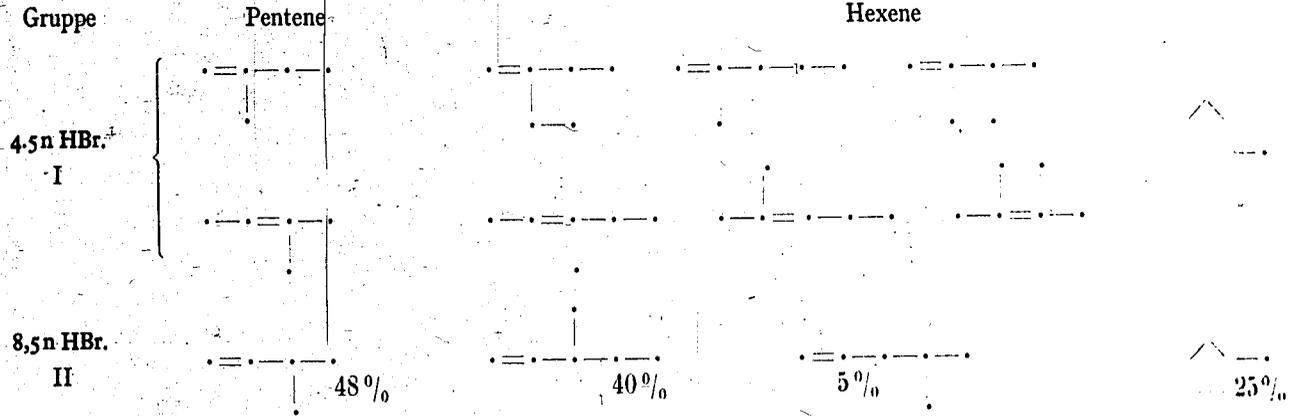
Die Zahlen (ml) sind Maße für die kleinsten Form. Verengte, Substanzverlängerung lassen wir weg, sie ist, wenn alle Wände wie in Vorchrift gleichmäßig befeuchtet werden, zu entbehren.

Reze  
114 33

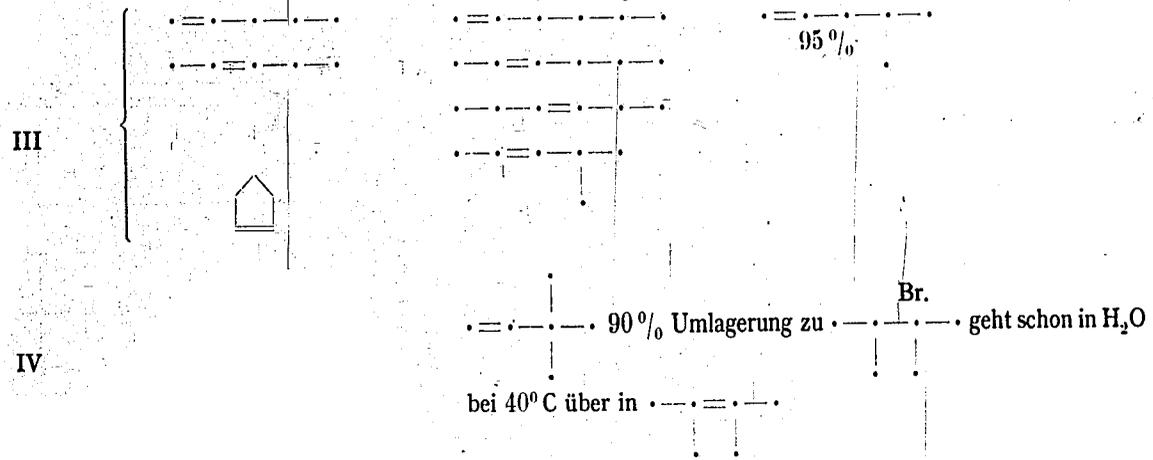
Ergänzt. 22. u. 35. Stern

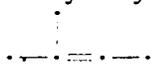
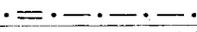
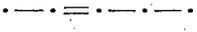
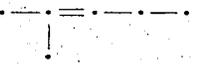
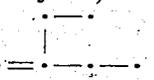
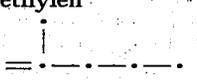
<sup>1</sup> vgl. Dnlacre C. 1906, II. 498

# Trennung und Bestimmung von dienfreien KW-Gemischen

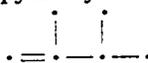
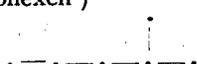
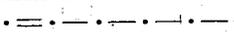
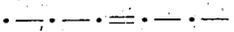
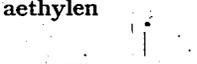


## Umlagerung in tert. Bromid. (Michaelsche Umlagerung)



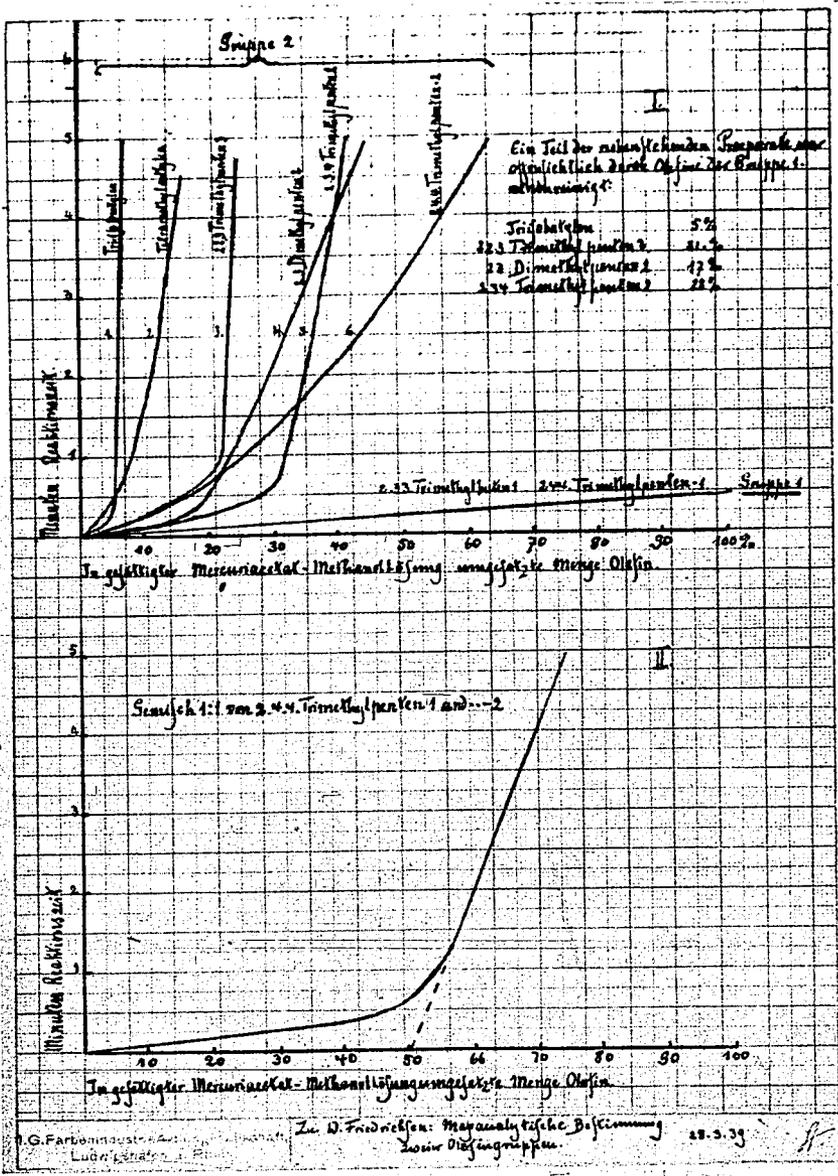
|   | Br Zahl<br>n. Mc. Ilhney |     |                     |    | Reagiert mit<br>4,5 n HBr                        | Gibt bei 0° mit<br>neutr. KMn O <sub>4</sub><br>im Überschuß oxyd.  |
|---|--------------------------|-----|---------------------|----|--|---|
|   | addiert<br>ber. gef.     |     | substit.<br>20° 40° |    |  |   |
| Trimethylaethylen <sup>1)</sup><br>              | 228                      | 220 | 30                  | 35 | löslich  | Aceton,<br>Essigs.  |
| Assym. Methylaethyl-<br>aethylen<br>             | 228                      |     |                     |    | löslich  | Methylaethyl-<br>Keton Lit.   |
| Isopropylaethylen <sup>1)</sup><br>              | 228                      | 225 | 26                  | 93 | nicht  | Isobutters.,<br>Oxals.  |
| Penten 1. <sup>1)</sup><br>                      | 228                      |     |                     |    | nicht  | n-Butters.,<br>Oxals.,<br>Ameisens.   |
| Penten 2. <sup>1)</sup><br>                      | 228                      | 227 | 6                   | 5  | nicht  | Propions.,<br>Essigs.   |
| Cyclopenten <sup>1)</sup>                        | 236                      | 235 | 15                  | 20 | nicht  | Glutars.  |
| Methyl 3 penten 2 <sup>1)</sup><br>              | 190                      |     |                     |    | löslich  | nicht geprüft   |
| Methyl 2 penten 2<br>                           | 190                      |     |                     |    | löslich  | nicht geprüft   |
| Tetramethylaethylen <sup>1)</sup><br>          | 190                      | 190 | 20                  | 35 | löslich<br>bei wieder-<br>holter Be-<br>handlung | nicht geprüft   |
| Assym. Diaethyl-<br>aethylen <sup>1)</sup><br> | 190                      | 175 | 60                  | 75 | löslich  | Der tert. Alko-<br>hol zerfällt<br>schon bei Zim-<br>mertemp. in<br>H <sub>2</sub> O und Ole-<br>fin in Gegen-<br>wart von Säure.<br>Das reine<br>Olefin addiert<br>beim Stehen<br>langsam H <sub>2</sub> O |
| Assym. Methylpropyl-<br>aethylen<br>           | 190                      |     |                     |    | löslich  |   |

<sup>1)</sup> Synthetisch nach der Literatur rein dargestellt

|   | Br-Zahl<br>n. Mc. Ilhiney |      |                       |     | Reagiert mit<br>4,5 n HBr | Gibt bei 0° mit<br>neutr. KMn O <sub>4</sub><br>im Überschußoxyd. |
|---|---------------------------|------|-----------------------|-----|---------------------------|---|
|   | addiert<br>ber.           | gef. | substit.<br>20°   40° |     |                           |   |
| Assym. Methylisopropylaethylen<br>         | 190                       |      |                       |     | löslich                   |   |
| Tert. Methylcyclopenten <sup>1)</sup>      | 195                       | 194  | 68                    | 80  | polymerisiert             |   |
| Methyl 3 penten 1. <sup>1)</sup><br>       | 190                       | 185  | 25                    | 150 | nicht                     | Aethylmethyl-<br>essigs.,<br>Oxals.                               |
| Isohexen <sup>1)</sup><br>                 | 190                       |      |                       |     | nicht                     | Isovalerians.,<br>Oxalsäure                                       |
| Aktives Methylcyclopenten <sup>1)</sup>    | 195                       | 190  | 55                    | 180 | nicht                     |   |
| Hexen 1<br>                                | 190                       |      |                       |     | nicht                     | n-Valerians.,<br>Ameisens.,<br>Oxals.                             |
| Hexen 2<br>                                | 190                       |      |                       |     | nicht                     | n-Butters.,<br>Essigs.  |
| Hexen 3<br>                              | 190                       |      |                       |     | nicht                     | Propions.   |
| Sym. Methylisopropylaethylen<br>         | 190                       | 180  | 15                    | 70  | nicht                     | Isobutters.,<br>Essigs.   |
| Sym. Methylcyclopenten                   | 195                       |      |                       |     | nicht                     |   |
| Tert. Isobutylaethylen <sup>1)</sup><br> | 190                       |      |                       |     | nicht                     | Trimethyl-<br>essigs.,<br>Oxals.                                  |

<sup>1)</sup> Synthetisch nach der Literatur rein dargestellt







### Bestimmung der Diene.

Ausgangsl: Fraktion bis 120° C.

Gang der Bestimmung:

1. Br-Zahl n. McIlhiney.

Bestimmung der Diene (mit konjugierten Doppelbindungen).

- a) Cyclische: Zusatz von  $\alpha$ -Naphthochinon 1% Gew. unter kräftigem Schütteln oder Rühren bei Zimmertemperatur. 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. Maximaltemperatur 30° C. Das Addukt kann bei hohem Gehalt an Cyclopentadien und Methylcyclopentadien deren Dimere enthalten, es ist daher zweckmäßig, schon nach dem ersten Zusatz abzudestillieren und hierdurch die weiteren Addukte frei von Dimeren zu erhalten.
- b) Acyclische: Zusatz von Maleinsäureanhydrid wie oben prozentweise unter kräftigem Rühren, bis alles gelöst, und dann 24 h stehenlassen. Es ist zweckmäßig, nach jedem Zusatz abzudestillieren, die Gewichtszunahme zu bestimmen und die erhaltenen Adduktfractionen 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.

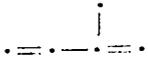
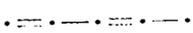
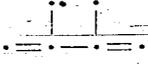
Wir lassen bei den weiteren Maleinsäurezusätzen diese 8 Tage stehen, ehe wir die Gewichtszunahme bestimmen, und beenden die Zusätze, wenn hierbei keine mehr erfolgt.

Man kann die Adduktsäuren nach Tabelle S. 35 und 36 mikrochemisch prüfen oder durch die Schmelzpunkte und Analysen der erhaltenen Hydrophthalsäuren, entsprechend Tabelle S. 34 identifizieren.

Bei größeren Mengen von Benzenen benutzen wir auch zur Entfernung der cyclischen Diene Maleinsäureanhydrid, nachdem wir vorher den Gehalt daran mit  $\alpha$ -Naphthochinon bestimmten, um die Reinherstellung von größeren Mengen des Chinons zu vermeiden. Nach Entfernung der Diene wird das Öl feinfraktioniert. Ehe man die einzelnen Fraktionen, Penten- und Hexenfraktion, auf Einzelolefine untersucht, prüft man auf Peroxyd, besonders die Hexenfraktion, und entfernt dieses auf bekannte Weise:  $\text{FeSO}_4$ , Fe-Carbonyl, Maleinsäureanhydrid bei mäßiger Wärme, oft genügt es auch, einen hochsiedenden KW, 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 cyclische Olefine neigen zur Peroxydbildung: Cyclohexen, Methylcyclopenten. Meist tritt ein Tag nach der Reinigung schon wieder Peroxydreaktion auf. Im käuflichen Cyclohexen sind 1% Peroxyd meist vorhanden, 0,01% sind noch nachweisbar. In diesen Peroxyden sind wahrscheinlich die Gumbildner zu suchen. Zur Bestimmung der einzelnen Pentene und Hexene mit HBr im V-Rohr ist die Peroxydentfernung unbedingt nötig, sonst erhält man in der Gruppe I viel zu hohe Werte.

## Adduktsäuren der Penta und Hexadiene mit Maleinsäureanhydrid.

|    |   |   |   |          |
|----|---|---|---|----------|
| 1. |  |  | Isopren: $\beta$ -Methyltetrahydrophthalsäure                       | F. 160°C |
| 2. |  |  | Piperylen: $\alpha$ -Methyltetrahydrophthalsäure                    | F. 161°C |
| 3. |  |  | 2-Äthylbutadien: $\beta$ -Äthyltetrahydrophthalsäure                | F. 187°C |
| 4. |  |  | 1-Äthylbutadien: $\alpha$ -Äthyltetrahydrophthalsäure               | F. 154°C |
| 5. |  |  | 1.2-Dimethylbutadien: $\alpha\beta$ -Dimethyltetrahydrophthalsäure  | F. 147°C |
| 6. |  |  | 1.3-Dimethylbutadien: $\alpha\gamma$ -Dimethyltetrahydrophthalsäure | F. 162°C |
| 7. |  |  | 1.4-Dimethylbutadien: $\alpha\delta$ -Dimethyltetrahydrophthalsäure | F. 172°C |
| 8. |   |  | 2.3-Dimethylbutadien: $\beta\gamma$ -Dimethyltetrahydrophthalsäure  | F. 178°C |

2 bis 8 sind aus Essigester kristallisiert.

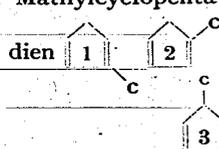
Die Konstitutionsbestimmung dieser Säuren geschah durch Dehydrierung zur Phthalsäure und deren Oxydation zu Benzolpolycarbonsäuren; letztere sind alle bekannt

## Beschreibung der Kristallbilder.

1. dünne rautenförmige Blättchen,
2. dicke rechteckige Platten,
3. derbe sechseckige 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.

Reaktionen der Maleinsäureanhydrid-Addukte  
in H<sub>2</sub>O gelöst, saure Lösung, kalt gesättigte Lösungen.

|   | Pb-acetat   | Cu-acetat  | Ca-Acetat                             | Ca-carbonat                      | Sr-carbonat       | Ba-acetat         |
|---|---|--|---------------------------------------|----------------------------------|-------------------|-------------------|
| 1. Butadien<br><chem>C=C-C=C</chem>   | Kalt<br>↓ 500<br>überföh. L <sub>s</sub>          | Kalt 500<br>amorph!<br>traubig<br>1 1% Essig!                              | Kochend<br>—                          | Kochend<br>beim Eind.<br>flache! | Kochend           | Kochend           |
| 2. Piperylen<br><chem>C=C-C=C-C</chem>  | ↓ 500<br>überföh. schwer                          | hänlige<br>kurz kettenförmig<br>Fäden in<br>1% Essig!                      | —                                     | beim Eind.<br>500                |                   | beim Eind.<br>500 |
| 3. Isopren<br><chem>C=C-C=C</chem>  | ↓ 500<br>überföh. schwer                          | —  | —                                     | beim Eind.                       |                   |                   |
| 4. Cyclopentadien<br>                | ↓ 500<br>im überföh. u. w. L.                     | auch heiß<br>kein Eind. 180<br>1% weiß.                                    | ↓ 500<br>ingerne Verd.                | ↓ wie acetat                     | beim Eind.<br>180 | beim Eind.<br>180 |
| 5. 2,3-Dimethylbutadien<br><chem>C=C-C=C</chem>   | heiß<br>braun<br>überföh.<br>schwer l.<br>PbO 500 | Hautförmig<br>u. Fries   | ↓ 500<br>viel löslicher<br>als Cyelo. | beim Eind.<br>viel Rückf.<br>500 |                   |                   |
| 6. Methylcyclopentadien<br>         | ↓ im überföh. schwer<br>nur bei 3 beobachtet      | —  | ↓ 500                                 | ↓ wie acetat                     | beim Eind.<br>500 |                   |
| 7. Cyclohexadien<br>Dihydrobenzol  | ↓ 500<br>im überföh. u. w. L.                     | beim Erhitzen<br>klare Flüssigk.<br>grüne Klumpen<br>mit schilfförm. Rand. | ↓ 500                                 | ↓ wie acetat                     | beim Eind.<br>500 | 500               |

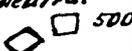
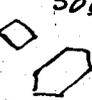
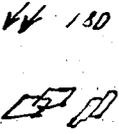
Zeichenerklärung:

↓ Niederschlag

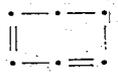
! = löslich

! = kennzeichnend

500 = 500  
180 = 180 } × vergrößert

|   | Pb-acetat  | Cu-acetat   | Ca-acetat  | Ca-carbonat   | Sr-carbonat   | Ba-acetat   |
|---|--|---|--|---|---|---|
| Maleinsäure<br>$\text{C}-\text{COOH}$<br>$\parallel$<br>$\text{C}-\text{COOH}$  | Kalt<br>beim 1. Tropfen<br>kein ↓<br>dann:<br><br>im Übersf. leichtl. | Kalt<br>neutral<br> 500<br>und beim<br>Eind. | Kochend<br>—   | Kochend<br>sehr leichtl.<br> | Kochend<br> | Kochend<br> 10°<br> |
| Fumarsäure<br>$\text{HOOC}-\text{C}$<br>$\parallel$<br>$\text{C}-\text{COOH}$   | <br>stark licht.<br>brechend.<br>ähnlich<br>oxalat                    |    | —  |   |   |   |
| 8. 1,1 Dimethylbutadien-maleinsäure<br>$\text{C}-\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{C}$<br>$\mid$<br>$\text{C}$   | Kalt sehr<br>hellbraun<br>übersf. l.   | ↓<br>hellblau   | —  |   |   |   |
| 9. Dimethylfulven<br>$\text{C}-\text{C}-\text{C}$<br>$\parallel$<br> | <br>übersf. sind   | etwas ↓<br>gelatinisiert  |  500 | wie acetat  | 500<br>    |  100  |

## Untersuchte Diolefine

|  | Br-Zahl<br>n. Mc. Ilhiney |                       |    | Reagiert mit<br>4,5 n HBr                  | Gibt bei 0° mit<br>neutr. KMnO <sub>4</sub><br>im Überschuß oxyd. |
|--|---------------------------|-----------------------|----|--|---|
|  | addiert<br>ber. gef.      | substit.<br>20°   40° |    |  |   |
| Butadien<br>                                    | 592                       |                       |    | nicht                                      | nicht geprüft   |
| Piperylen<br>                                   | 470                       | 450                   | 10 | polymerisiert                              | nicht geprüft   |
| Isopren<br>                                     | 470                       | 410                   | 40 | polymerisiert<br>u. löst sich<br>teilweise | nicht geprüft   |
| 2.3. Dimethylbutadien <sup>1)</sup><br>         | 390                       |                       |    |  | nicht geprüft   |
| Methyl 3 pentadien r. 4. <sup>1)</sup><br>      | 390                       | 370                   | 30 | polymerisiert                              | nicht geprüft   |
| Cyclopentadien <sup>1)</sup>                    | 485                       | 485                   | 50 | verharzt                                   | nicht geprüft   |
| Sym. Methyl-<br>cyclopentadien <sup>2)</sup>  | 400                       |                       |    | verharzt                                   | nicht geprüft   |
| Methyl 2 cyclo-<br>pentadien                  | 400                       |                       |    | verharzt                                   | nicht geprüft   |
| Methyl 3 cyclo-<br>pentadien <sup>2)</sup>    | 400                       |                       |    | verharzt                                   | nicht geprüft   |
| Dihydro-<br>benzol                            | 400                       |                       |    | polymerisiert                              | nicht geprüft   |

<sup>1)</sup> nach Literaturangaben synthetisch hergestellt

<sup>2)</sup> auf neuem Wege synthetisch hergestellt

### 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 bis 4 Tage stehengelassen.

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

Durch kräftiges häufiges Rühren kristallisieren nach 8- bis 14tägigem Stehen etwa 20 bis 25% Tetrahydrosäuren aus:

Kristalle A, Mutterlauge B.

### Aufarbeitung und Identifizierung von A.

Auftrennung des kristallinen Gemisches A durch Umlösen aus verschiedenen Lösungsmitteln.

Die Identifizierung geschieht:

1. durch Vergleich mit synthetischen Produkten,
2. durch Br-Abbau zu Phthalsäuren,
3. durch Oxydation der Phthalsäuren zu den entsprechenden Benzolcarbonsäuren.

Die Dehydrierung wurde mit Br, S und alkalischer Kaliumferricyanidlösung 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 verbessert werden (Ausb. 90 bis 95%) und wurde für größere Mengen ausgearbeitet.

### Neue Methode.

Lösen des Anhydrids in der 5fachen 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. Nunmehr  $CCl_4$  und Überschuß von Br zusetzen. Lösungsmittel verdampfen und Rückstand destillieren. Sofortige Kristallisation des unbekanntes Phthalsäureanhydrids.

Wenn möglich, Identifizierung mit Phthalsäurehomologen, sonst

### Oxydation

mit  $KMnO_4$  in alkalischer Lösung zu Benzolcarbonsäure. Identifizierung mittels der gut charakterisierten Methylester.

### Mutterlaugen B.

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

Bestimmung von Dienen in einem Schwelteer-crackdestillat,  
Fraktion 60 bis 80°.

3 297 g Öl. Daraus wurden in 4 Zusätzen erhalten: 181 g ölige Adduktsäure. Das entspricht 2,3% Hexadienen. 36 g Kristalle schieden sich ab; das sind 20% der öligen Adduktsäure.

|           | F    | g    | Anteil am Gesamtkristallisat | Dien als Butadien                              | Art der Identifizierung  |
|-----------|------|------|------------------------------|--|--|
| 1. Zusatz | 220° | 4,0  | etwa 10%<br>33%<br>3%        | 1,1-Dimethyl- (?)<br>2-Äthyl-<br>1,2-Dimethyl- | Abbau u. Oxydation<br>Abbau u. Oxydation<br>Abbau u. Oxydation |
|           | 187° | 11,6 |                              |  |  |
|           | 147° | 1,0  |                              |  |  |
| 2. Zusatz | 154° | 12,3 | 54%                          | 1-Äthyl-                                       | Abbau u. Oxydation   |
| 3. Zusatz | 154° | 4,5  |                              |  |  |
| 4. Zusatz | 154° | 2,0  |                              |  |  |

Bestimmung von Dienen in einem Propanöl.

4 580 g Propanöl. Daraus wurden 100 g ölige Adduktsäure erhalten. Das entspricht 0,8% Pentadienen. 27,1 g Kristallgemisch schieden sich ab. Dieses bestand aus 38% Isopren-Maleinsäure-Addukt und 62% Piperlylen-Maleinsäure-Addukt.

Bestimmung von Dienen in einer Crackbenzinfraction 80 bis 100°.

12 164 g Crackbenzin. Daraus wurden erhalten in 4 Zusätzen 742 g ölige Adduktsäure. Das entspricht 2,5% Hexadienen. 169 g Kristalle schieden sich ab; das sind 22,8% der öligen Adduktsäure.

|          | F    | g                   | Anteil am Gesamtkristallisat | Dien als Butadien                   | Art der Identifizierung                                     |
|----------|------|---------------------|------------------------------|-------------------------------------|---|
| Zusatz 1 | 207° | 0,8<br>kleine Menge | 0,5%<br>—                    | Cyclische { $C_6H_8$<br>$C_6H_8$    |   |
|          | 164° |                     |                              |                                     |   |
| Zusatz 2 | 147° | 18,7                | 45%<br>24,5%<br>—            | 1,2-Dimethyl-<br>1,3-Dimethyl-<br>? | Kristallform und<br>Mischschmelzpunkt<br>Abbau u. Oxydation |
|          | 147° | 55                  |                              |                                     |   |
|          | 162° | 40                  |                              |                                     |   |
|          | 174° | kleine Menge        |                              |                                     |   |
| Zusatz 3 | 172° | 15                  | 9%                           | 1,4-Dimethyl-                       | Abbau und<br>Mischschmelzpunkt                              |
|          | 154° | 23                  |                              |                                     |   |
| Zusatz 4 | 154° | 10,7                | 21%                          | 1-Äthyl-                            | Kristallform und<br>Mischschmelzpunkt                       |

## Maßanalytische Bestimmung der Diene.

Dr. W. Friedrichsen.

Diese Methode benutzt die Eigenschaft von Maleinsäureanhydrid, sich an Diene unter Bildung von Tetrahydrophthalsäureanhydriden 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 usw. Sie beruht auf der Beobachtung, daß die Hydrolysiertgeschwindigkeit von Maleinsäureanhydrid sehr viel größer ist, als diejenige der bei der Umsetzung entstehenden Tetrahydrophthalsäureanhydride.

### 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 Tetrahydrophthalsäureanhydrids 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  $\pm 0,1$  bis  $0,2\%$ .

### Beispiel:

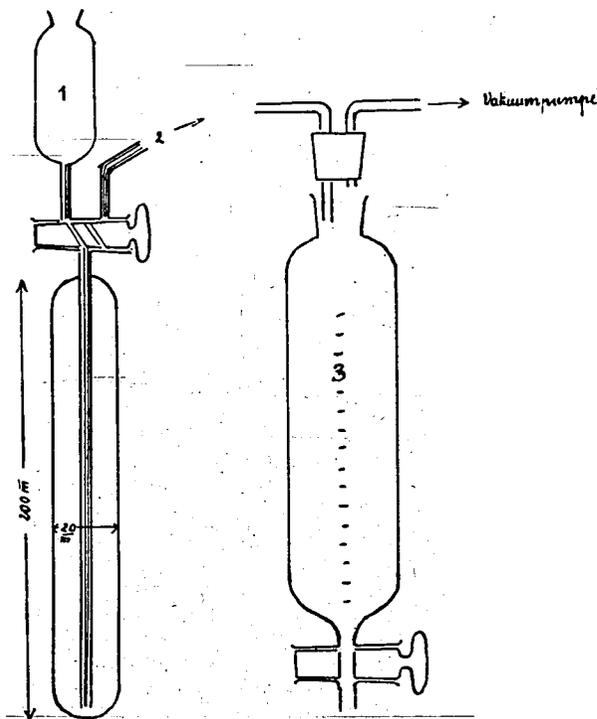
Für die Bestimmung ist eine Lösung von etwa 50 g frisch destilliertem Maleinsäureanhydrid in 1 Liter wasserfreiem Benzol oder Toluol erforderlich, wobei eine geringe Menge etwa ungelöst gebliebener Anteile abfiltriert wird. Der Titer dieser Lösung wird unter genau gleichen Bedingungen durch Ausschütteln mit Wasser ermittelt, wie im folgenden bei der Durchführung einer Bestimmung. Es ist zweckmäßig, den Titer von Zeit zu Zeit nachzuprüfen, da er sich infolge geringer Verdunstung des Lösungsmittels allmählich ändert.

Zur Ausführung einer Bestimmung werden 2 g Isopren in einem 25 ccm Meßkolben abgewogen und mit wasserfreiem Benzol bis zur Marke aufgefüllt. 2 ccm dieser Lösung, entsprechend 0,16 g Isopren, werden mit 10 ccm Maleinsäureanhydridlösung, die 108,8 ccm  $\frac{1}{10}$  n-NaOH verbrauchen, in das S. 41 abgebildete, vorher evakuierte Rohr aus dem Gefäß 1 eingesaugt und mehrfach mit etwas trockenem Benzol nachgespült, danach wird der Dreiweghahn, der mit einem Hauch Vaseline gefettet ist, so fest eingedreht, daß er ohne Erwärmen nicht mehr zu lösen ist. Das Rohr wird nunmehr etwa 5 Stunden, bei höheren Dienen entsprechend länger, in einem auf  $80^\circ$  konstant gehaltenen Bad erwärmt. Nach Beendigung der Umsetzung wird durch leichtes Erwärmen mit der Flamme der Dreiweghahn gelöst und der Inhalt des Rohres unter häufigem Nachspülen mit Benzol durch den Ansatz 2 in den zylindrischen, graduierten, 250 ccm fassenden Scheidetrichter 3 gesaugt. Die im Scheidetrichter befindliche benzolische Lösung wird nunmehr mit der  $\frac{1}{2}$ - bis 2fachen Menge Pentan und 70 ccm Wasser versetzt und das Ganze auf einer Schüttelmaschine 3 Minuten langsam geschüttelt. Nach Abtrennung der wässrigen Schicht wird diese Operation noch dreimal 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 Tetrahydrophthalsäureanhydrids. Um diesen Anteil zu ermitteln, wird die Benzolpentanolösung noch ein weiteres Mal mit 70 ccm Wasser 3 Minuten geschüttelt und der hierbei ermittelte Verbrauch an  $\frac{1}{10}$  n-Natronlauge 4fach

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.



#### Literatur:

Diazometrische Bestimmungsmethode der Dien-K.W. C. R. (Doklady) Acad. Sci URSS (NS) 1935 IV. 267—72 Moskau, Akad. d. Wiss. Schütteln des Diens mit vorher eingestellter Nitrophenyldiazoniumlösung u. m.  $\frac{1}{10}$   $\beta$ -Naphthollösung den Überschuß zurücktitrieren.

Dientitration auf Fettsäuregebiet: Kaufmann u. Baltes: Fette und Seifen, 1936, Heft 6 bis 7, S. 93.

Lösungsmittel Aceton, Erhitzen in Röhren etwa 24 Stunden, Eingießen in  $H_2O$  und Titrieren.

## Verwendung von Ramanspektren 2. KW-Bestimmung.

Bericht Dr. Timm und Dr. Stern über Isooktan Leuna.

Neben den üblichen physikalischen Konstanten haben neuerdings die Molekülspektren, insbesondere der Ramaneffekt, zur Analyse und Konstitutionsbestimmung an Bedeutung gewonnen. Wir haben schon bei Bestimmung des Gehaltes der 3 isomeren Xylole (vgl. S. 24) ein Beispiel seiner Anwendung zur mengenmäßigen Bestimmung gegeben. Diese Aromaten zeigen besonders starke und charakteristische Frequenzen und erlauben es, so die hierzu nötige Meßgenauigkeit zu erreichen. Wir hatten schon vorher, auf eine Anregung Dr. Fr. Winklers hin, von Dr. Timm im physikalischen Labor Dr. Hochheims die Ramanspektren zur Identifizierung von n-Hexanol in Wassergasdruckölen<sup>1)</sup> 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 Isooktanen, an die für Flugzwecke sehr hohe Anforderungen in bezug auf Reinheit gestellt werden müssen.

Nun kann man, um die Ramanspektren 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 Kubikzentimeter liefert und die zum Vergleich hergestellten, durch Synthese gewonnenen, sehr reinen chemischen Einzelstoffe gleichfalls ohne übermäßigen Arbeitsaufwand auch nur in Mengen von 10 bis 50 g herstellbar sind, mußten wir von der Spektrographenapparatur fordern, daß diese nicht mehr als 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.

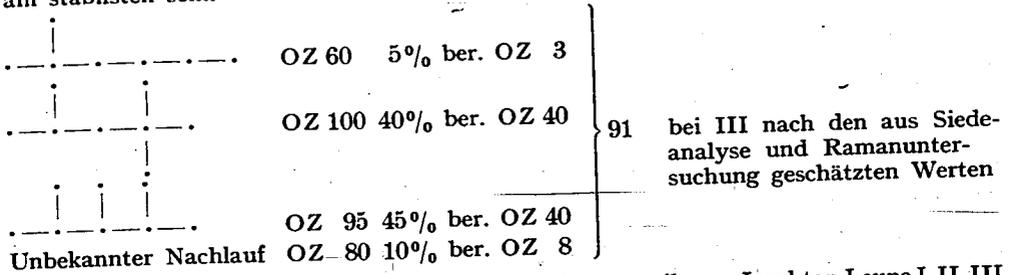
Die Intensität eines Ramanspektrums steigt ungleichmäßig mit zunehmender Konzentration und erreicht bei 50%igen Lösungen nahezu den Höchstwert der reinen Stoffe. Geringe Intensitäten kann man durch längere Belichtungszeiten sichtbar machen. Auf ähnliche Weise läßt sich auch der Anteil eines bestimmten Stoffes in einem Gemisch mengenmäßig bestimmen. Der genaue Vergleich eines unbekanntes 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.

Die Zusammenstellung auf Seite 44 zeigt einen Vergleich dreier technischer Isooktane: I Isooktan mit  $H_3PO_4$  polym. OZ 97. II Isooktan mit  $H_2SO_4$  polym. OZ 100. III Isooktan aus Rückspaltung von Triisobutälen OZ 91.

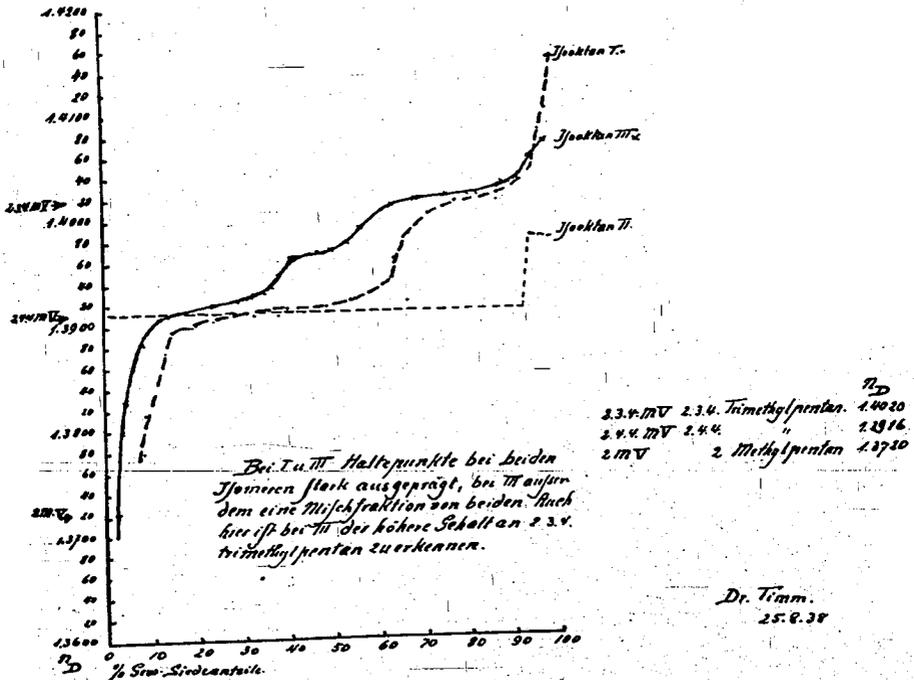
Die drei Proben sind mit dem Oppauer Aufsatz feinfraktioniert. I und III dreimal, das an sich schon sehr reine II zweimal. Die Siedeanteile in Gew. % sind in der Zusammenstellung als Säule über der betreffenden Temperatur aufgetragen. Die Siedeanteile von I und III sind einander sehr ähnlich, I hat einen 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 ramanspektrographisch untersucht. Der Vorlauf ist mit sehr großer Wahrscheinlichkeit 2-Methylpentan, der Nachlauf

<sup>1)</sup> Beilage S. 45.

von I und III aus zwei noch unbekanntem Verbindungen, die sich nicht vom Triisobutylen 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 und III verschieden. Durch Bestimmung der Brechungsindizes (siehe untenstehendes Kurvenbild 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 Retropinakolinumlagerung an substituierten KW mit quaternärem C (vgl. Beilage S. 27) und der höheren Temperatur bei der  $H_3PO_4$ -Polymerisation erklären; 2·3·4-Trimethylpentan ist auch ganz symmetrisch gebaut und wird daher am stabilsten sein.



Änderung des Brechungsindex mit der Summe der Siedeanteile von Isooktan Leuna I. II. III



Literaturangabe:

Zusammenfassende Darstellungen über Ramanspektren. K. W. F. Kohlrausch: Der Smekal-Raman-Effekt. Berlin 1931, Ergänzb. 1931 bis 1937, Berlin 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 minerales. Publ. sci. techn. Ministère de l'air, Paris No 21, 1933, und No 99, 1936.



### Untersuchungsmethoden.

Das Drucköl von 1005 wurde zuerst untersucht, worüber auf S. 47 ein Teil der Ergebnisse und die angewandten Methoden angegeben sind. Es enthielt sowohl freie Säuren und Alkohole als auch Ester. Die Säuren, Alkohole und Ester wurden zusammen verseift und dann voneinander getrennt. Das Drucköl von 997 wurde erst feinfraktioniert, die kleineren Zwischenfraktionen zu den Hauptfraktionen geschlagen, in diesen Fraktionen für sich jeweils die freien Alkohole durch Erhitzen mit einem kleinen Überschuß an Phthalsäureanhydrid entweder 6 h Kochen am Rückflußkühler oder bei etwa 120° im eingeschmolzenen Rohr in die Estersäuren übergeführt. Die bis 150° leicht übergehenden Fraktionen wurden durch Destillation von den Phthalsäureestersäuren getrennt. Die höher siedenden Fraktionen wurden, um eine Zersetzung der entstandenen Estersäuren zu vermeiden, bei kleinen Mengen durch Diazomethan in die gemischten Ester der Phthalsäure übergeführt, die sich unzersetzt destillieren und so auch bei hohen Fraktionen leicht durch Fraktionieren trennen lassen, bei größeren Mengen (mehr als 10 g) durch Ca-Metall in die Ca-Salze der Phthalsäureestersäure umgesetzt. Die Ca-Salze fallen hierbei fest aus und werden nach dem Abfiltrieren und Nachwaschen mit Äther mit Wasser zersetzt und die Alkohole für sich gewonnen. Die gemischten Methylester werden mit NaOH zersetzt und die mit Methanol gemischten Alkohole gewonnen. Bei der Diazomethanmethode 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 Säuren ausgeäthert. Der Pentanteil enthält nun neben Olefin und Paraffin die Esteralkohole als freie Alkohole; diese werden wie vorher bestimmt. Nun wurden die erhaltenen Olefin- und Paraffinfraktionen, die von 100° aufwärts siedeten, vereinigt und nochmals feinfraktioniert. In den nun erhaltenen Fraktionen wurden die Olefine durch Sättigen bei -80° mit HBr-Gas und Sichelangsamwärmenlassen in die Bromide übergeführt und durch Fraktionieren von den Paraffinen getrennt. Die Fraktionen unter 80° wurden nach der früher<sup>1)</sup> beschriebenen V-Rohr-Methode untersucht. Unsere Untersuchung mit dieser Methode: erst 4,5 n-HBr und Waschen mit H<sub>2</sub>O, dann 8 n-HBr, Abdestillieren des Paraffins, Waschen mit H<sub>2</sub>O und Bestimmen des zersetzbaren Br, haben ergeben, daß von den Heptenen an aufwärts die BrH-Anlagerung mit 4,5 n-HBr nicht mehr vollständig genug verläuft. Man muß gleich 8 n-HBr oder gasförmige verwenden. Man findet daher die Isobutylengruppe und die Isopropyläthylengruppe zusammen. Die Umlagerung des Tertiärbutyläthylens und die Zersetzung des daraus entstehenden tert. Alkohols in Olefin und H<sub>2</sub>O bei Zimmertemperatur bleiben bei den Oktylenen noch erhalten. Dies ist für die Auffindung des Diisobutylens in Fraktionen wichtig. Von den Heptenen an aufwärts ist es, da die Siedepunkte der Bromide näher an die der Paraffine heranrücken, auch zweckmäßig, zur Trennung einen Fraktionieraufsatz zu verwenden.

Die Identifizierung (vgl. S. 47):

Alkohole: die niederen bis C<sub>6</sub> Trennung nach den hierfür bekannten Methoden und Kennzeichnung durch die  $\alpha$ -Naphthylisocyanate. Zur Feststellung des prim-n-Hexylalkohols benutzen wir den Vergleich der Ramanspektren von synthetisch hergestellten und dem mit Kontakt Fe 997 erhaltenen Produkt. Diese für kleine Mengen von Dr. Timm und dem mit Kontakt Fe 997 erhaltenen Produkt. Diese für kleine Mengen von Dr. Timm bei Dr. Hochheim auf Anregung von Dr. F. Winkler ausgearbeitete Methode ermöglichte es auch festzustellen, daß keine anderen, insbesondere Isohexylalkohole, vorhanden waren.

<sup>1)</sup> Vgl. Beilage S. 25.

Säuren: Die niederen bis  $C_4$  durch Fraktionieren der freien Säuren getrennt, als Ag-Salze identifiziert und analysiert. Kein Hinweis auf Isosäuren. Die höheren als Methylester (Diazomethan) fraktioniert und analysiert.

Olefine: Bis zu den Heptenen Trennung durch V-Rohr-Analyse 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 Ramanspektrenaufnahmen noch weiter vervollständigen, wenn eine genügend große Anzahl synthetisch hergestellter Verbindungen in ihren Spektren bekannt sind. Bromide sind hierfür indes ungeeignet, sie zerfallen im Licht und löschen dann durch ein kontinuierliches Spektrum die Ramanlinien aus. Acetate eignen sich besser für diesen Zweck.

### Bestimmung höherer Alkohole $C_3$ und $C_4$ .

Methode Dr. Friedrichsen.

16 g 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  $20^\circ$  auf  $100^\circ$ . Die abdestillierenden Bromide werden in zwei gegeneinandergeschalteten, 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 Körnchen Chlorcalcium getrocknet. Die einzelnen Bromide werden mit Hilfe eines kleinen Oppauer Aufsatzes durch Fraktionieren voneinander getrennt. Zweckmäßig werden sie vor dem Fraktionieren mit 15 g 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: | Äthanols     | Anfangstemperatur $38^\circ$ | Endtemperatur $44^\circ$ |
|                 | Isopropanols | Anfangstemperatur $55^\circ$ | Endtemperatur $57^\circ$ |
|                 | n-Propanols  | Anfangstemperatur $70^\circ$ | Endtemperatur $72^\circ$ |
|                 | i-Butanols   | Anfangstemperatur $90^\circ$ | Endtemperatur $92^\circ$ |
|                 | n-Butanols   | Rückstand über $92^\circ$ .  |                          |

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:

|                |       |       |           |                |       |       |           |
|----------------|-------|-------|-----------|----------------|-------|-------|-----------|
| Athanol angew. | 68,8% | Diff. | 69,5 gef. | Athanol angew. | 18,25 | Diff. | 16,6 gef. |
| i-Propanol »   | 18,7% |       | 18,0 »    | i-Propanol »   | 18,75 |       | 18,6 »    |
| n-Propanol »   | 12,5% |       | 12,5 »    | n-Propanol »   | 18,75 |       | 19,5 »    |
|                |       |       |           | i-Butanol »    | 18,75 |       | 18,5 »    |
|                |       |       |           | n-Butanol »    | 25,0  |       | 26,3 »    |
|                |       |       |           | Wasser »       | ,5    |       | ,5 »      |

#### Bestimmungsmethoden.

Wasserbestimmung mit Phthalsäureanhydrid (frisch umkrist. und fein zerkl.).

0,5 bis 1,0 g Isobutylalkohol mit einem Überschuß an Phthalsäureanhydrid werden zusammen mit 1 ccm Benzol in ein kleines Reagenzrohr ( $10 \times 100$  mm) eingeschmolzen und etwa 12 h im Dampfbad liegengelassen. Das kalte Röhrchen wird dann gut abgetrocknet, geöffnet in einen gut verschließbaren, mit trockenem Stickstoff ausgespülten

Erlenmeyer gebracht und der Inhalt durch Abkühlen auf 0° kristallisieren lassen. Dann wird mit 80 ccm Benzol aufgenommen und kurze Zeit unter Umschütteln auf dem Wasserbad erwärmt und wieder auf Zimmertemperatur abkühlen lassen. Der entstandene Niederschlag wird auf einem Glasfiltertiegel (1 G 4) abgesaugt, mit 20 ccm kaltem Benzol nachgewaschen, in heißem Wasser gelöst und mit  $n_{10}$ -NaOH titriert. (Durch das Ausfrieren werden übersättigte Phthalsäurelösungen in Benzol vermieden.) Fehler 0,15 bis 0,3%.

Alkoholzahl (mit Phthalsäureanhydrid und Diazomethan).

(Diazomethanherst. Z. angew. Chem. 1930 Nr. 22 und 1933 Nr. 2.)

0,25 bis 0,5 g Alkohol werden wie oben, jedoch ohne Zusatz von Benzol, mit einem Überschuß von Anhydrid verestert, das geöffnete Röhrchen in einem mit trockenem  $N_2$  ausgespülten 250 ccm-Kolben nacheinander mit kleinen Mengen Diazomethan unter häufigem Umschütteln so lange versetzt, bis alles gelöst ist und die gelbe Farbe einige Minuten lang bestehen bleibt<sup>1)</sup>. Äther und Diazomethan werden nun abdestilliert — sie können für weitere Bestimmungen benutzt werden —, der Kolbenrückstand mit etwa 100 ccm Wasser versetzt, etwa  $\frac{1}{4}$  Stunde auf dem Wasserbade erwärmt und warm mit  $n_{10}$ -Natronlauge titriert. Man titriert bis nahe an den Endpunkt, gibt dann 2 bis 3 ccm Natronlaugeüberschuß zu, schüttelt gut um und titriert mit  $n_{10}$ -Salzsäure zurück. Unter Berücksichtigung des nach 3 getrennt bestimmten Wassers wird die Alkoholmenge berechnet.

#### Alkoholidentifizierung.

Das von Säuren befreite Öl wird mit festem KOH getrocknet, dann mit einem Überschuß von Phthalsäureanhydrid 5 bis 6 Stunden auf dem Wasserbad erhitzt, mit Diazomethan die entstandenen Halbestere in die gemischten Phthalsäureester übergeführt, das überschüssige Anhydrid kalt mit verdünnter Lauge entfernt, getrocknet und destilliert. Die Phthalester bleiben zurück und können durch Vakuumdestillation von etwa entstandenem Harz getrennt werden. Sie werden dann verseift, mit Pentan extrahiert, mit dem durch Pentan schon vorher gewonnenen Alkoholen vereinigt (siehe Säurebestimmung) und feinfraktioniert. Die einzelnen Fraktionen werden in die Naphthylisocyanate übergeführt und die erhaltenen kristallisierten Verbindungen durch Schmelzpunkt und Analyse genau bestimmt.

#### Drucköl aus CO und $H_2$ . 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 Fettsäuren 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 bis 15 g, im kleinen Feinfraktionieraufsatz bis etwa 140° C abdestilliert. Essigsäure und Propionsäure gehen über (siehe Tabelle), die höheren bleiben zurück und werden mit Diazomethan in die Methylester übergeführt. Das Abdestillieren der Essigsäure und Propionsäure hat den Zweck, Verluste an diesen niedrigsiedenden Methylestern zu vermeiden. Die Methylester werden aus der ätherischen Lösung nach Abfraktionieren des Äthers fraktioniert. Die Fraktionen der Säuren als auch der Methylester werden in die Ag-Salze übergeführt, diese durch mikroskopische Prüfung und Elementaranalyse auf n- und Isosäuren geprüft.

<sup>1)</sup> Bei zu langer Berührungszeit von Phthalsäureanhydrid mit überschüssigem Diazomethan entstehen Phthalsäureverluste durch eine Reaktion zwischen beiden.

## Wassergasdrucköl Li:

Analyse der Säuren (freie und veresterte zusammen bestimmt) aus Öl über 100° C  
= 38,5% — 225 + 9,0% üb. 225.

## I. Als freie Säuren fraktioniert, als Ag-Salz analysiert

| Säurefrakt.<br>° C. | g   | % C   | % Ag |   |
|---------------------|-----|-------|------|---|
|                     |     | 19,9  | 59,4 | theor. C <sub>3</sub> Propionsäure          |
| —125                | 6,3 | 21,05 | 56,2 | 45% C <sub>4</sub> , berechnet aus C-Gehalt |
| —144                | 9,8 | 21,31 | 56,7 | 46% C <sub>4</sub>                          |
| —155                | 5,7 | 22,3  | 56,7 | 50% C <sub>4</sub>                          |
|                     |     | 24,5  | 55,0 | theor. C <sub>4</sub> Buttersäure           |

## II. Als Methylester fraktioniert und analysiert

| Esterfrakt. | g     | % C   | % O   | Molgew. |   |
|-------------|-------|-------|-------|---------|---|
| — 84        | ,34   | —     | —     | —       |   |
| — 95        | 4,66  | 63,08 | 24,6  | 82      | als C <sub>3</sub> berechnet (noch ätherhaltig) |
| —104        | ,4    | —     | —     | —       |   |
| (102)       | —     | 58,8  | 31,3  | 102     | theor. C <sub>4</sub> Buttersäuremethylester    |
| —120        | 1,39  | 59,45 | 30,38 | 100     | 20% C <sub>5</sub>                              |
| (127)       | —     | 62,0  | 27,5  | 116     | theor. C <sub>5</sub> Valeriansäureester        |
| —135        | 14,73 | 62,95 | 20,31 | 114     | 40% C <sub>6</sub>                              |
| —148        | ,67   | —     | —     | —       |   |
| —156        | 2,83  | 64,43 | 24,69 | 125     | 95% C <sub>6</sub>                              |
| (150)       | —     | 64,6  | 24,6  | 130     | theor. C <sub>6</sub> Capronsäureester          |
| —165        | ,62   | —     | —     | —       |   |
| —170        | ,72   | —     | —     | —       |   |
| —175        | 6,97  | 65,69 | 23,08 | 131     | 50% C <sub>7</sub>                              |
| —182        | 2,31  | 66,45 | 22,62 | 137     | 90% C <sub>7</sub>                              |
| —185        | ,79   | —     | —     | —       |   |
| (170)       | —     | 66,7  | 22,2  | 144     | theor. C <sub>7</sub> Oenanthsäureester         |
| —195        | 4,08  | 67,69 | 21,3  | 145     | 60% C <sub>8</sub>                              |
| —200        | ,72   | 68,12 | 20,59 | 150     | 85% C <sub>8</sub>                              |
| (190)       | —     | 68,4  | 20,3  | 158     | theor. C <sub>8</sub> Caprylsäureester          |
| —208        | 3,34  | 69,04 | 20,01 | 165     | 45% C <sub>8</sub>                              |
|             |       | 69,8  | 18,6  | 172     | theor. C <sub>9</sub> Pelargonsäureester        |
| 10 mm 127   | 4,2   | 70,45 | 18,15 | 165     | 60% C <sub>10</sub>                             |
| 10 mm 130   | 2,0   | —     | —     | —       |   |
|             |       | 70,9  | 17,3  | 186     | theor. C <sub>10</sub> Caprinsäureester         |
| —10 mm 157  | 4,15  | 72,23 | 15,68 | 186     | 30% C <sub>11</sub> (?)                         |
| 10 mm 175   | 1,8   | —     | —     | —       |   |
|             |       | 72,0  | 16,0  | 200     | theor. C <sub>11</sub> Undecylsäureester        |
|             |       | 72,8  | 14,95 | 214     | theor. C <sub>12</sub> Laurinsäureester         |
| 10 mm 182   | 7,5   | 73,4  | 14,65 | 212     | 30% C <sub>14</sub> (?)                         |
|             |       | 73,2  | 14,0  | 228     | theor. C <sub>13</sub> Tridecansäureester       |
| 10 mm 187   | 1,8   | —     | —     | —       |   |
| 10 mm 183   | ,5    | —     | —     | —       |   |
| 10 mm 208   | 4,3   | 15,05 | 13,0  | 255     |   |
|             |       | 75,0  | 12,48 | 255     | theor. C <sub>15</sub> Pentadecansäureester     |
| 2 mm 180    | 2,45  | 76,48 | 11,52 | 301     |   |
| 0,4 mm 208  | 3,65  | 77,73 | 10,29 | 330     |   |
| R           | 5,9   | —     | —     | —       |   |

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

| Fraktion<br>des Öles | Menge<br>g | % C   | % Ag |                                    |
|----------------------|------------|-------|------|------------------------------------|
|                      |            | 32,3  | 48,2 | theor. C <sub>8</sub> Capronsäure  |
| 20 mm 75—102         | 4,7        | 33,75 | 46,7 | 45% C <sub>7</sub>                 |
|                      |            | 35,4  | 45,4 | theor. C <sub>7</sub> Oenanthsäure |

## IV. Als Säure abgetrennt, als solche analysiert

|               |      | % C   | % O   | Molgew. |                                    |
|---------------|------|-------|-------|---------|------------------------------------|
| 20 mm 102—107 | 1,96 | 61,07 | 27,8  | —       | 70% C <sub>6</sub>                 |
| —113          | 2,1  | 61,48 | 28,08 | 112     | 85% C <sub>6</sub>                 |
|               | —    | 62,0  | 27,5  | 116     | theor. C <sub>6</sub> Capronsäure  |
| —125          | 3,45 | 63,28 | 25,76 | 126     | 50% C <sub>7</sub>                 |
| —162          | 7,0  | 64,46 | 24,81 | 138     | 95% C <sub>7</sub>                 |
|               | —    | 64,6  | 24,6  | 130     | theor. C <sub>7</sub> Oenanthsäure |
| —180          | 3,23 | 65,87 | 23,39 | 149     | 60% C <sub>8</sub>                 |
| —186          | 2,13 | 65,21 | 24,1  | —       | 30% C <sub>8</sub>                 |
|               |      | 66,7  | 22,2  | 144     | theor. C <sub>8</sub> Caprylsäure  |

## V. Als Säure abgetrennt, als Methyl ester fraktioniert

| Esterfraktion |      | % C               | % O   | Molgew. |   |
|---------------|------|-------------------|-------|---------|---|
|               |      | 66,7              | 24,1  | 144     | theor. C <sub>7</sub> Oenanthsäuremethylester   |
| 14 mm —120    | ,8   | 66,85             | 21,97 | —       | 10% C <sub>8</sub>                              |
|               | —    | 68,4              | 20,3  | 158     | theor. C <sub>8</sub> Caprylsäuremethylester    |
|               | —    | 69,8              | 18,6  | 172     | theor. C <sub>9</sub> Pelargonsäuremethylester  |
| 14 mm —130    | 1,37 | 70,33             | 17,97 |         | etwa 50%  |
|               | —    | 70,9              | 17,3  | 186     | theor. C <sub>10</sub> Caprinsäuremethylester   |
| 14 mm —147    | ,72  | 71,52             | 16,91 |         | etwa 50%  |
|               |      | 72,0              | 16,0  | 200     | theor. C <sub>11</sub> Undecansäuremethylester  |
|               |      | 73,2              | 14    | 228     | theor. C <sub>13</sub> Tridecansäuremethylester |
| 14 mm —155    | ,89  | 74,03             | 14,04 |         |   |
|               |      | 74,5              | 13,2  | 242     | theor. C <sub>14</sub> Myristinsäure            |
|               |      | 75,0              | 12,48 | 256     | theor. C <sub>15</sub> Pentadecansäure          |
| 14 mm —165    | ,35  | 75,32             | 12,73 |         |   |
| —180          | ,30  | 76,6              | 11,12 |         |   |
|               |      | 76,6              | 10,75 | 298     | theor. C <sub>18</sub> Stearinsäure             |
| R             | 1,4  | fest asphaltartig |       |         |   |

## Wassergasdrucköl Li:

## Zusammenstellung der Alkohole

| Primäre Alkohole      | % Gew. a. Gesamtöl | Fraktion °C | % Gew. | Elementaranal. |       |                    |
|-----------------------|--------------------|-------------|--------|----------------|-------|--------------------|
|                       |                    |             |        | % C            | % O   |                    |
| Methanol              | 2,76               | 105—115     | 0,05   | 61,84          | 24,88 |                    |
| Äthanol               | 5,23               | 138—142     | 0,06   | 62,88          | 23,63 |                    |
| Propanol              | 1,00               |             |        | 65,0           | 21,6  | theor. Butylalk.   |
| n-Butanol             | ,2                 |             |        | 70,8           | 15,6  | theor. Hexylalk.   |
| n-Amylalk.            | ,2                 | —163        | 0,10   | 70,85          | 15,52 |                    |
| Alkohole —200°/760 mm | ,23                | 177—185     | 0,18   | 72,6           | 13,8  | theor. Heptylalk.  |
| Alkohole —140°/3 mm   | ,3                 |             |        | 73,56          | 12,62 |                    |
| hochsiedende Alkohole | 3,2                |             |        | 73,9           | 12,3  | theor. Octylalk.   |
|                       |                    |             |        | 76,1           | 10,15 | theor. Decylalk.   |
| Sekundäre Alkohole    | fraglich           | 190—200     |        | 76,26          | 10,06 |                    |
| Tertiäre Alkohole     |                    |             |        | 77,0           | 9,35  | theor. Undecylalk. |
| als Ester Isobutanol  | 2,36               |             |        |                |       |                    |
| Wasser                | 3,88               |             |        |                |       |                    |

## Analyse der von freien Alkoholen befreiten KW.

| Fraktion °C | % Gew. a. Ges. Öl | Ester                               | gradkettige | Olefine verzweigte |                   | Paraffin |
|-------------|-------------------|-------------------------------------|-------------|--------------------|-------------------|----------|
|             |                   |                                     |             | I. <sup>1)</sup>   | II. <sup>1)</sup> |          |
| bis 20      | 20,6              | C <sub>3</sub>                      | 16,3        | —                  | —                 | 10,3     |
|             |                   | C <sub>4</sub>                      | 36,0        | 9,0                | —                 | 23,5     |
| » 25        | 10,0              | C <sub>4</sub>                      | 37,0        | 12,5               | —                 | 20,7     |
|             |                   | C <sub>5</sub>                      | 13,0        | 3,5                | 6,5               | 6,8      |
| » 30a       | 5,4               | C <sub>4</sub>                      | 35,5        | 14,5               | —                 | 11,0     |
|             |                   | C <sub>5</sub>                      | 16,0        | 4,5                | 10,0              | 9,0      |
| » 30b       | 3,6               | C <sub>5</sub>                      | 55,0        | 10,0               | 10,0              | 25,0     |
| 36 » 45     | 2,75              | C <sub>5</sub>                      | 50,0        | 15,0               | 10,0              | 25,0     |
| 50 » 57     | 1,92              | C <sub>6</sub>                      | 45,0        | —                  | 10,0              | 25,0     |
| 60 » 62     | 4,0               | C <sub>6</sub>                      | 25,0        | —                  | 10,0              | 30,0     |
| 66 » 70     | 2,17              | C <sub>6</sub>                      | 23          | —                  | 15,0              | 25,0     |
| 74 » 102    | 9,96              | C <sub>6</sub> u.<br>C <sub>7</sub> | 50          | 30,0               | —                 | 20,0     |

<sup>1)</sup> I. Gruppe: Isobutylengruppe. — II. Gruppe: Isopropyläthylengruppe.

## Wassergasdrucköl Li:

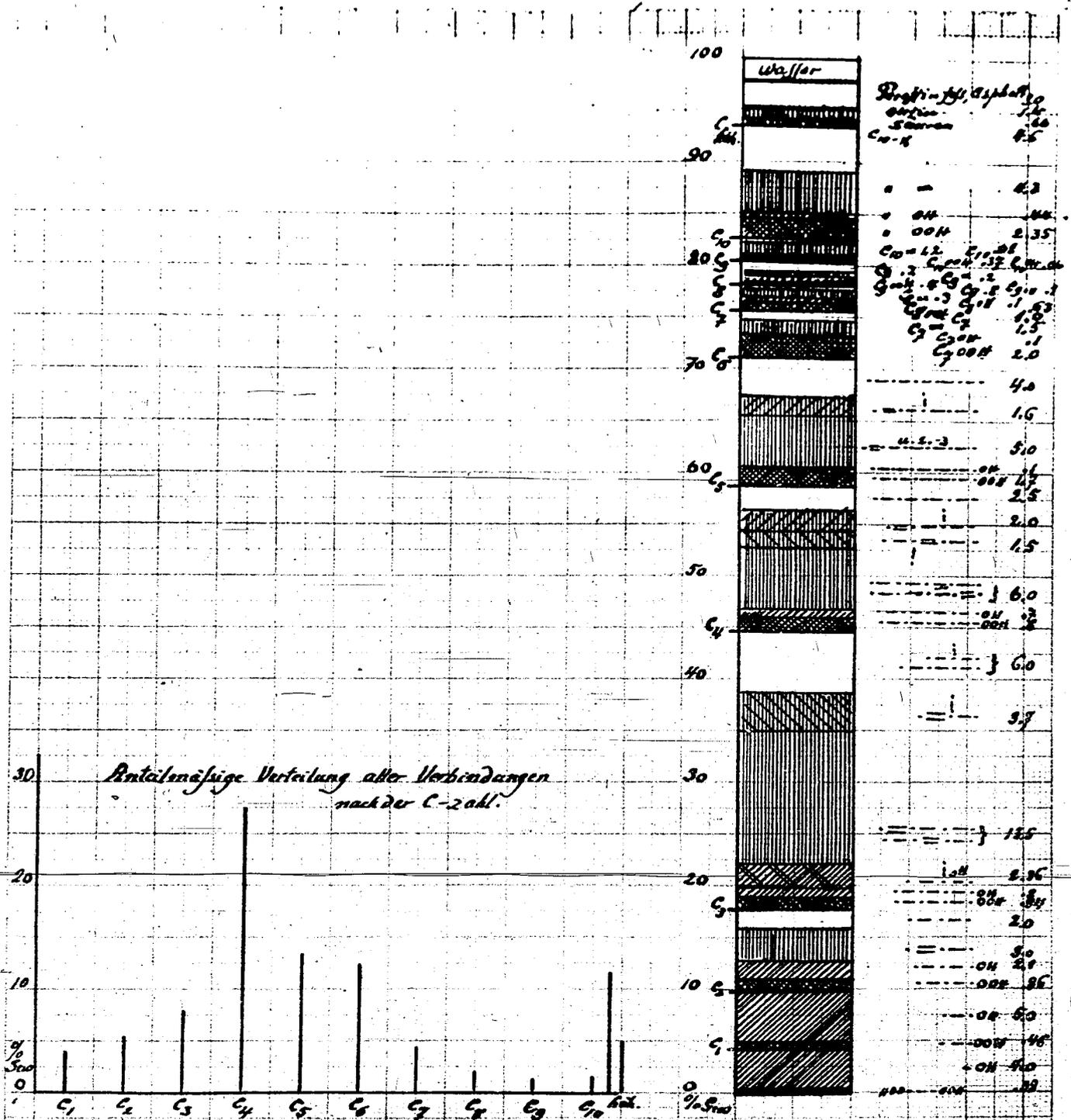
Analyse der von Alkoholen und Estern befreiten Kohlenwasserstoffe:

Die Fraktion 100—200°, 15,2% Gew. des Gesamtöls, wurde feinfraktioniert, die erhaltenen Fraktionen, in Gruppen zusammengefaßt, mit HBr bromiert und die Bromide durch Vacuumfraktionieren vom Paraffinkohlenwasserstoff getrennt und analysiert.

| KW.-Fraktion °C | %Gew. bez. a. Ges. Öl | nicht weiter getrennt, die Br-Zahl ergibt 1,32% Olefin 4% Paraffin-KW. |                  |             |           |   |
|-----------------|-----------------------|--|------------------|-------------|-----------|---|
|                 |                       | Bromidfraktion °C mm g Bromid  | Clement-anal. %C | %Br         | Mol.-Gew. | Paraffinöhlhalt. Vorlauf mit                                |
| 100—150         | 5,32                  |  |                  |             |           |   |
| 150—176         | 2,8                   | 127/20   | 2,55             | 65,02       | 22,09     | — 60% C <sub>10</sub> Olefin Brd                            |
|                 |                       | 80/15  | 4,55             | —           | —         | 150   |
|                 |                       | 96/7   | 10,30            | 54,8        | 35,7      | — 30% C <sub>11</sub> 70% C <sub>10</sub> Olefin Brd        |
|                 |                       | R 1  | 1,53             | 54,2        | 36,2      | 142 theor. C <sub>10</sub>                                  |
| 181—186         | ,19                   | 90/10  | 7,97             | —           | —         | Paraffinöhlhalt. Vorlauf mit 30% C <sub>10</sub> Olefin Brd |
|                 |                       | 104/10   | 5,49             | 55,16       | 35,3      | — 50% C <sub>11</sub> 50% C <sub>10</sub> Olefin Brd        |
|                 |                       | 110/10   | 2,55             | 55,60       | 34,8      | — 75% C <sub>11</sub> 25% C <sub>10</sub> Olefin Brd        |
|                 |                       | 124/5  | 1,85             | 56,10       | 34,1      | 156 theor. C <sub>11</sub>                                  |
| 187—189         | ,63                   | R 2  | ,62              | nicht best. |           |   |
| 189—195         | ,67                   | 90/10  | 5,52             | —           | —         | Paraffinöhlhalt. Vorlauf mit 168                            |
|                 |                       | 104/10   | 2,25             | 65,49       | 22,7      | — 66% Olefin Brd  |
|                 |                       | 110/10   | 1,73             | —           | —         | —   |
|                 |                       |  |                  | 57,8        | 32,2      | 170 theor. C <sub>12</sub>                                  |
| 195—208         | 2,82                  | 117/10   | 5,51             | 58,15       | 32,0      | — 20% C <sub>13</sub> 80% C <sub>12</sub> Olefin Brd        |
|                 |                       | 125/5  | 4,52             | 58,76       | 31,0      | — 60% C <sub>13</sub> 40% C <sub>12</sub> Olefin Brd        |
|                 |                       |  |                  |             |           |   |
|                 |                       | R 3  | ,6               |             |           |   |
| 15,2 Sa         |                       |  |                  |             |           |   |

Die Fraktion 200 °C und darüber 9% Gew. des Gesamtöls im Vacuum feinfraktioniert.

| °C/mm     | g    | Br-Zahl |  |       |      |   |
|-----------|------|---------|--|-------|------|---|
| — 94/22   | ,28  | 48      |  |       |      | Die Trennung des etwa gleiche Teile Paraffin-KW. und Olefin-KW. enthaltenen Gemisches gelingt nicht 15% des Brd ist in ges. HBr löslich |
| — 111/22  | ,22  | 48      |  |       |      |   |
| — 120/22  | ,25  | 48      | — 112/10                                     | 12,25 | 3,3  |   |
| — 90/7    | 1,00 | 48      | — 112/5                                      | 18,80 | 5,4  |   |
| — 108/7   | ,66  | 44      | R  | 18,10 | 18,0 |   |
| — 111/6   | ,60  | 42      |  |       |      |   |
| — 123/6   | ,29  | 44      |  |       |      |   |
| — 123/0,6 | ,83  | 37      |  |       |      |   |
| — 125/0,6 | ,20  | 30      |  |       |      |   |
| — 145/0,6 | 1,65 | 23      |  |       |      |   |
| — 190/0,6 | ,13  | 7       |  |       |      | 71,0 nicht bestimmt   |
| R         | 2,95 | 6%      | ca. 30% des Bromids sind in ges. HBr löslich |       |      |   |
|           |      | 57%     | Säure, 10,6% festes Paraffin                 |       |      |   |
|           |      |         | Asphalt, 4% Unlösliches                      |       |      |   |



I.G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft  
 Ludwigshafen a. Rhein.

Waffergasdruck od. Dampf-Katalys  
 75 Kontakt 1005

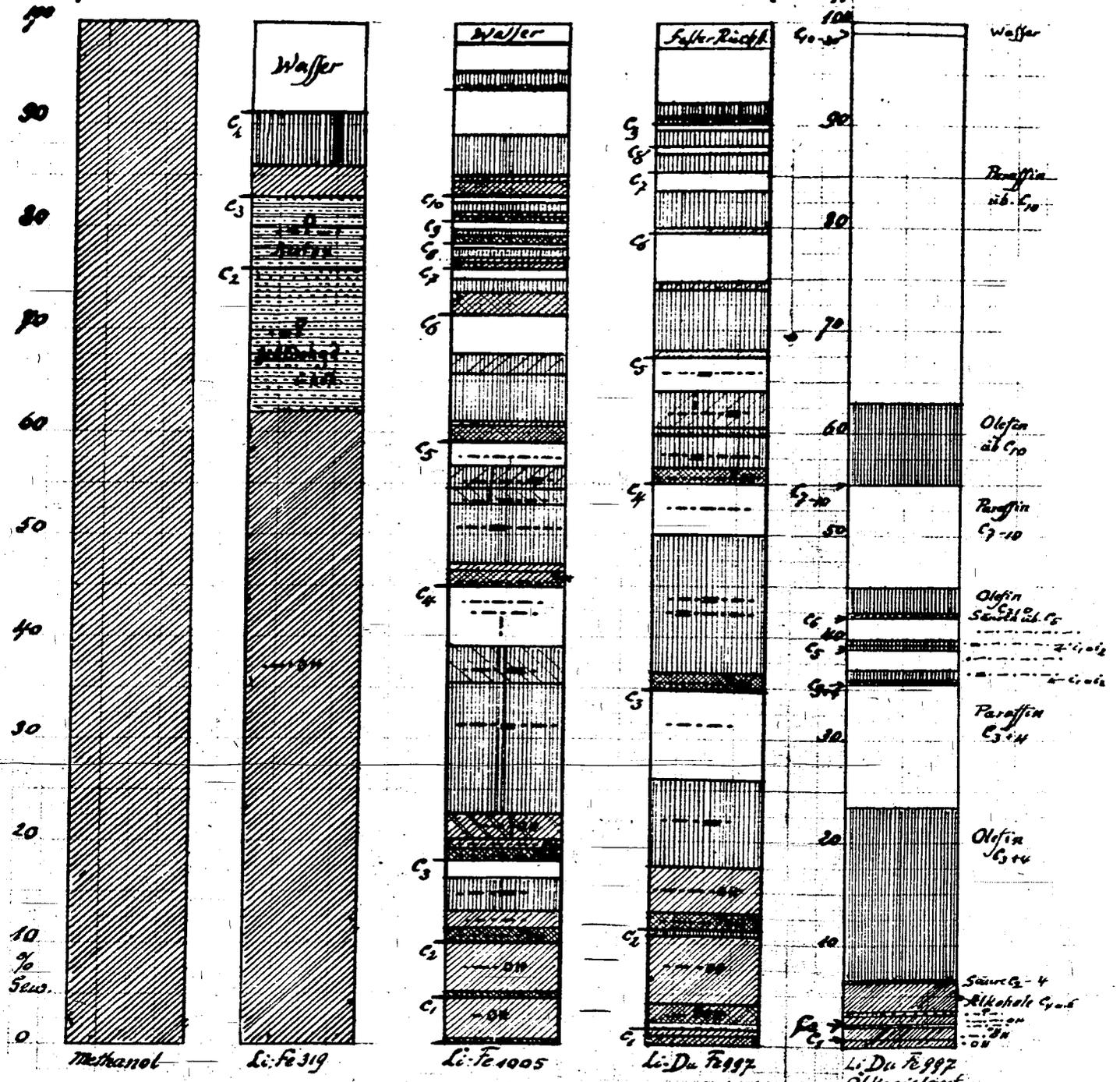
Versuche Li  
 5.11.1936 Stern

DIN-Format 4 B.T. (210 x 297 mm)

# Wassergas-Drucköl

Drucköl

Säure Alkal. Alkal. Alkal. Alkal.



Zusammenstellung aller untersuchter Wassergasdrucköle