

3196-30/301 et al

121

BERICHT No. 9263.

TITEL: DER ANTIKIPUNKT VON
ERDÖLFRAKTIONEN.

VERFASSER: J.J. Leendertse.

DATUM: den 1 September 1944.

BERICHT NR.: 9263

TITEL: DER ANILINPUNKT VON ERDÖLFRAKTIONEN.

VERFASSER: J. J. Leendertse (unter Mitwirkung von N. Huppés und W. van Slooten)

GENEHMIGT DURCH: G. H. Visser und J. Smittenberg

ZWECK UND ZUSAMMENFASSUNG:

Es wurde systematisch geprüft welche Faktoren von besonderer Bedeutung sind für die Reproduzierbarkeit und Zuverlässigkeit in absolutem Sinne des Anilinpunktes (A.P.) von Erdölfractionen. Der Zweck war dabei zu einer Bestimmungsmethodik zu kommen, die eine grössere Genauigkeit gewährleistet als die jetzt gangbaren Methoden (siehe z.B. Sundry Methods Book, Methode C-111).

Im Anschluss daran wurde angestrebt die Bestimmung des Anilinpunktes dunkelfarbiger Öle durch eine kleine Abänderung in der obengenannten Methodik mehr zugänglich zu machen als sie bisher war. Auch wurde die Möglichkeit einer Anpassung von Apparatur und Verfahren an den Gebrauch sehr kleiner Ölmenngen geprüft.

Ein zweiter Untersuchungspunkt betraf die Frage inwiefern bei der Kohlenwasserstoffanalyse (Ringanalyse aromathaltiger Öle) der Gebrauch der "maximalen Entmischungstemperatur" (M.E.T.) oder der "wahren kritischen Entmischungstemperatur" (W.K.T.) den Vorzug verdient vor dem Anilinpunkt (Volumenverhältnis Öl-Anilin 50 : 50). Es war eine Methodik zur Bestimmung der W.K.T. auszuarbeiten.

SCHLUSSFOLGERUNGEN:

- Die Ergebnisse der Bestimmung des Anilinpunktes wurden in den untersuchten Fällen nur wenig durch Abänderungen in den Versuchsbedingungen beeinflusst; dagegen gibt das benutzte Anilin leicht Anlass zu Fehlern. Im allgemeinen geben besonders Spuren Feuchtigkeit einen sehr bedeutenden Effekt; diese Spuren kann man äusserst schwierig völlig aus Anilin entfernen.

Für praktische Zwecke liegt es mehr auf der Hand die Reinigung und Trocknung des Anilins nicht bis aufs Äusserste durchzuführen, sondern diese einfach zu halten und das Anilinpräparat zu "eichen" auf den

Anilinpunkt eines leicht zugänglichen, reinen Normalstoffes (in unserem Fall wurde das n. Heptan der Californian Chemical Company als Normalstoff benutzt).

Eine detaillierte Vorschrift für die genaue Anilinpunktbestimmung für nicht zu dunkelfarbige Öle (zunächst für eigenen Gebrauch in Fällen, wo besondere Genauigkeitsansprüche zu stellen waren) wurde aufgestellt (siehe Anlage I). Eine kleine Abänderung in der Apparatur machte diese Arbeitsweise auch brauchbar für verschiedene dunkelfarbige Öle, wofür die Bestimmung in der üblichen Weise nicht mehr möglich war. Auch wurde ein einfacher kleiner Apparat konstruiert, der die Anilinpunktbestimmung für sehr kleine Ölmengen (etwa 0.2 g) zulässt und der sich gleichzeitig für die Bestimmung des Anilinpunktes dunkelfarbiger Öle eignet.

- 2. Orientierende Bestimmungen, ausgeführt mit dem Zweck, zu prüfen ob die Additivität der "maximalen Entmischungstemperatur" und der "wahren kritischen Entmischungstemperatur" besser ist als die des Anilinpunktes, ergaben, dass keine dieser drei Entmischungstemperaturen additiv ist; von einem Vorzug der "maximalen Entmischungstemperatur" und der "wahren kritischen Entmischungstemperatur" vor dem Anilinpunkt hat sich nichts herausgestellt. Es liegt augenblicklich denn auch kein Anlass vor, den Anilinpunkt bei der Erdöluntersuchung durch eine der beiden anderen Entmischungstemperaturen zu ersetzen, um so mehr als er wesentlich einfacher bestimmt werden kann als die "maximale Entmischungstemperatur" und die "wahre kritische Entmischungstemperatur".

F. I. W. 1928

Die Untersuchung der ...

Die ...

I N H A L T S V E R Z E I C H N I S .

	<u>Seite:</u>
EINLEITUNG.	1
I. DER ANILINPUNKT	3
A. Die Bestimmung für nicht zu dunkelfarbige Öle mit Ölmengen von etwa 3 cm ³ .	3
1. Der Einfluss von Abänderungen in den Versuchsbedingungen auf den Anilinpunkt.	3
2. Die Vorbehandlung des Öles.	5
3. Die Vorbehandlung des Anilins.	5
4. Definitive Vorschrift für die genaue Anilinpunktsbestimmung.	13
B. Die Bestimmung für dunkelfarbige Öle.	13
C. Die Bestimmung mit Hilfe kleiner Mengen Öl und Anilin, auch geeignet für dunkelfarbige Öle.	14
II. DIE MAXIMALE ENTMISCHUNGSTEMPERATUR UND DIE WAHRE KRITISCHE ENTMISCHUNGSTEMPERATUR.	15
A. Ausführung der Bestimmungen für M.E.T. und W.K.T.	16
B. Resultate.	17

führung, die ausserdem an einer besonderen Apparatur gebunden ist. Eine einfache Änderung in der Form der üblichen Anilinpunktsapparatur brachte jedoch die Möglichkeit der Anilinpunktsbestimmung bis weit in das Gebiet der dunkelfarbigem Ole hinein. Versuche zur Herabsetzung der Ölmengen führten zu der Konstruktion eines Apparates, der die Bestimmung des Anilinpunktes mit nur 200 mg ermöglicht.

Ausser obenerwähnten Punkten, welche die Methodik der Bestimmung des Anilinpunktes betrafen, kam jedoch auch die fundamentellere Frage auf, ob es nicht besser wäre bei der Strukturuntersuchung von Ölen (in diesem Falle bei der Ringanalyse aromathaltiger Ölfraktionen) den Anilinpunkt durch eine andere Konstante zu ersetzen. Besonders das Mischverhältnis Anilin : Öl = 50 : 50 ist sehr willkürlich gewählt, so dass der Anilinpunkt keine spezifische physikalische Bedeutung hat. Ausgeprägter ist die physikalische Bedeutung der maximalen Entmischungstemperatur (M.E.T.), wenigstens wenn man die Öl-Anilin-Mischung wesentlich als ein Zweikomponentensystem auffassen darf.

Die Herren Prof. van Dijck und Dr. Klinkenberg lenkten unsere Aufmerksamkeit darauf, dass man sich dem wirklichen Zustand mehr nähert wenn man die Öl-Anilin-Mischung als ein Dreikomponentensystem auffasst (Anilin - aromatische ungesättigte Komponenten - gesättigte Komponenten); die kennzeichnende Entmischungstemperatur wird in diesem Fall die "wahre kritische Entmischungstemperatur" (W.K.T.), deren Bedeutung im Nachfolgenden noch erörtert wird.

Es wurden einige orientierende Versuche angestellt, mit dem Zweck auszumachen, ob die M.E.T. und die W.K.T. bei der Ringanalyse deutlich greifbare Vorteile haben vor dem Anilinpunkt (weiter als A.P. bezeichnet). Als Kriterium für die Beurteilung und Vergleichung des Wertes dieser drei Entmischungstemperaturen für die Ölforschung wurde ihre Additivität gewählt: in erster Linie sind nur diejenigen Grössen für die Untersuchung von Erdölfraktionen günstig, die sich für Mischungen linear-additiv aus den entsprechenden Grössen und Mengen der Komponenten berechnen lassen.

Man wird, besonders nach Kenntnissnahme der unterfolgenden Ergebnisse dieser Additivitätsmessungen, geneigt sein zu fragen, ob es nicht besser wäre die Entmischungstemperatur überhaupt durch eine andere physikalische Konstante zu ersetzen. Diese Frage geht jedoch über den Zweck dieses Berichtes hinaus und kommt hier also nicht in Betracht.

Wenn man vorderhand eine Entmischungstemperatur beizubehalten wünscht, hat sich jedoch jetzt herausgestellt, dass die maximale Entmischungstemperatur und die wahre kritische Entmischungstemperatur keine Vorzüge haben vor dem Anilinpunkt, der einfacher bestimmt werden kann als die beiden anderen Temperaturen.

I. DER ANILINPUNKT.

A. Die Bestimmung für nicht zu dunkelfarbige Öle mit Ölmengen von etwa 3 cm³.

Beim Ausfindigmachen der möglichen Ursachen der erfahrenen Reproduzierbarkeitsschwierigkeiten bei der Bestimmung des Anilinpunktes wurde systematisch überprüft, ob diese gelegen waren in:

1. den Handhabungen und Versuchsbedingungen der Bestimmungen selbst;
2. der Vorbehandlung des Öles;
3. der Vorgesichte und Behandlung des Anilins.

Außer der Reproduzierbarkeit ist selbstverständlich auch der absolute Wert der Ergebnisse von Bedeutung. Mit Rücksicht darauf wurde ein Teil der Messungen mit einem reinen Kohlenwasserstoff, nämlich n-Heptan, durchgeführt.

I. Der Einfluss von Abänderungen in den Versuchsbedingungen auf den A.P.

Zur Gewinnung einer näheren Einsicht in diese Frage, wurde mit Hilfe einer bestimmten Olfraktion (Penna-Fraktion P III aus unserer "Standardsammlung") und eines bestimmten Anilinpräparats, ausgehend von einer bestimmten Normalausführung, jedes Mal eine der Versuchsbedingungen geändert und der Einfluss dieser Änderung auf den A.P. überprüft. P III ist ein mittelmässig viskoses, nicht zu dunkelfarbiges Destillatöl, das sich besonders für grössere Versuchsreihen eignet.

Die als Ausgangspunkt benutzte Normalausführung zeigt grundsätzlich viel Übereinstimmung mit der in der endgültigen Vorschrift zur Bestimmung des Anilinpunktes beschriebenen Ausführungsmethode (siehe Anlage I) und wird daher hier nicht separat behandelt werden. Die Versuche wurden mit etwa 3 cm³ Anilin und etwa 3 cm³ Öl durchgeführt.

Zur Erläuterung der aus diesen Versuchsreihen gezogenen Schlussfolgerungen ist ein Teil der Resultate in Tabelle I (hinter diesem Bericht) zusammengefasst.

Die nachfolgenden Änderungen erwiesen sich als praktisch ohne Einfluss auf die Bestimmungsergebnisse:

- a) Verdopplung der Mengen Anilin und Öl (Bestimmungen 19 und 20).
- b) Bedeutende Verstellung des Thermometers in der Flüssigkeit (16, 17 und 18).
- c) Bedeutende Änderungen in der Rührweise (14, 15 und 18).
- d) Wesentliche Verminderung der Geschwindigkeit der Abkühlung der Öl-Anilin-Mischung (Abkühlung sehr langsam im Wasserbad; 10 und 11).
- e) Änderung der höchsten Temperatur der Öl-Anilin-Mischung vor der eigentlichen Bestimmung (Erhitzen bis 120°C ; 7, 8 und 9).
- f) Ersetzung der Erhitzung mit der freien Flamme durch elektrische Erhitzung (Luftmantel auf 110°C), kombiniert mit Verengung des Luftmantels B um das Röhrechen mit Anilin und Öl herum (siehe Abb. 1; Bestimmungen 13 und 18).
- g) Aufbewahren der Öl-Anilin-Mischung während 1 Stunde bei Zimmertemperatur ohne besonderen Feuchtigkeitsausschluss (11 und 12, 21 und 22).
- h) Zusatz kleiner Mengen Asphalt (bis zu etwa 0,1%), mit dem Zweck, das Öl wesentlich weniger durchsichtig zu machen, ohne dass der Anilinpunkt an sich verändert (28, 29 und 30).

Es stellt sich also heraus, dass der Anilinpunkt bei einem gegebenen Öl und Anilinpräparat durch die Ausführungsweise der Bestimmung wenig beeinflusst wird.

2. Die Vorbehandlung des Öls.

Bei diesem Teil der Untersuchung wurde besonders gedacht an die Möglichkeit einer Verunreinigung von Ölfractionen durch Raffinagereste, Spuren Wasser, und dgl. Die benutzte P III Fraction selbst erfuhr bei längerem Trocknen auf wasserfreiem Calciumsulfat oder Calciumchlorid überhaupt keine Veränderung im Anflinpunkt (siehe Bestimmungen 19, 21 und 23). Dieses Öl konnte sogar bei erhöhter Temperatur mit Wasser geschüttelt werden und hatte dann nach gründlicher Abtrennung des Wassers einen unveränderten A.P. Dies bedeutet jedoch nicht, dass Wasser im Öl den A.P. nicht sehr wesentlich beeinflussen kann; absichtliche Zugabe von Wasser zur Öl-Anilin-Mischung (Bestimmungen 23 bis einschli. 27) machte sich sehr stark geltend: 1% Wasser im Öl steigert den A.P. um einige

Wegen der geringen Löslichkeit von Wasser in Öl braucht man im grossen ganzen jedoch kaum im Öl gelöstes Wasser zu befürchten (siehe auch die eben beschriebene Behandlung von P III-Fraction); wohl soll man sehr scharf achten auf eventuell im Öl schwebende Wassertropfchen, und dgl. (siehe auch Sundry Methods Book, Methode C III, die sogar für jedes Öl, wenn es auch kein sichtbares Wasser enthält, eine Behandlung zur Entfernung von Feuchtigkeit vorschreibt).

3. Die Vorbehandlung des Anilins.

a) Grundsätzlich lassen die unter 1 und 2 genannten Versuche bereits sofort endgültige Folgerungen zu, schwieriger wurde dies bei den Messungen in Bezug auf die Vorbehandlung des Anilins.

Zunächst wurden Bestimmungen ausgeführt mit einem Anilinpräparat, das aus "chemisch reinem" Handelsanilin erhalten war. Dieses Präparat wurde 24 Stunden auf festes NaOH getrocknet und danach unter Feuchtigkeitsausschluss mit Hilfe eines 35 cm langen Vignaux-Aufsatzes destilliert; die dabei erhaltene Mittelfraktion (15 = 75% des Ausgangsproduktes) wurde für die Bestimmungen benutzt (Präp. I). Ein zweites Präparat (II) wurde auf ganz analoge Weise bereitet; die einzige Differenz war, dass nach Abdestillieren des Vorlaufs des Anilins der dabei benutzte Kühler und Destillationsaufsatz erst getrocknet wurden, bevor

die Destillation fortgesetzt wurde (während der Destillation des Vorlaufs hatten sich leicht Tropfen Wasser an der Glaswand). Daneben sind auch einige Bestimmungen mit einem auf NaOH getrockneten, nicht-destillierten Handelspräparat durchgeführt (Präp. III).

Sodann wurde das chemisch reine Handelsanilin einer von Wibaut c. s. 10) beschriebenen, sehr eingreifenden Vorbehandlung unterworfen, die nach genannten Verfassern zufriedenstellende Resultate ergab: das Anilin wurde nach 24-stündigem Trocknen auf festem NaOH und Filtrieren von den leichtesten Fraktionen befreit durch Destillation in einem Vakuum-Vigreux bei einem Druck von etwa 5 mm Quecksilber (Bödenzahl etwa 6, Destillationsgeschwindigkeit 30 cm³/Stunde). Von der Ausgangsmenge (700 cm³) wurden auf diese Weise 85 cm³ abdestilliert und dem Rückstand etwa 100 g Norit zugesetzt, wonach die Flüssigkeit unter Stickstoff während 5 Stunden bei einem Druck von 5 mm unter Rückflusskühlung gekocht wurde. Nach Abkühlen wurde schnell in Stickstoffatmosphäre filtriert und darauf das Filtrat unter Vakuum in der bereits erwähnten Apparatur rektifiziert; Fraktionen von 30 cm³ wurden in gut getrockneten braunen Flaschen unter Feuchtigkeitsabschluss aufgefangen. Diese Destillation erstreckte sich über drei Tage; während der zwischenliegenden Nächte blieb der nicht-überdestillierte Teil der Flüssigkeit in der abgeschlossenen Apparatur unter getrocknetem Stickstoff stehen. Merkwürdigerweise hatten die ersten Fraktionen jedes Tages einen um 0.3 - 0.8° C höheren A.P. als den konstanten A.P. sämtlicher übriger Fraktionen; der Brechungsindex war um 0.0002 - 0.0004 niedriger als der der übrigen Fraktionen. Sogar der Rückstand hatte einen A.P., der dem der Hauptfraktionen gleich war. Die Destillate mit konstantem A.P. sind alle zu Präparat IV vereinigt.

Präparat IV wurde danach in 5 Teile getrennt, wovon 3 während längerer Zeit auf verschiedenen Trockenmitteln (Calciumsulfat, Natriumsulfat, Natriumhydroxyd) aufbewahrt wurden; der vierte Teil wurde ohne Trockenmittel aufbewahrt, während der fünfte Teil noch einmal einer sorgfältigen Vakuumfraktionierung unter Wasserstoffscharfen Vorkehrungen zum Feuchtigkeitsabschluss unterworfen wurde (Präp. V).

Weiter wurde das angewandte chemisch reine Anilin, nach Trocknen auf festem NaOH, noch einmal einer einfachen Vigreuxdestillation bei atmosphärischem Druck unterzogen, dieses Mal jedoch unter den peinlichsten Vorkehrungen zum Feuchtigkeitsausschluss. Ein Vorlauf von 20 % wurde ausser Betracht gelassen. (Das erhaltene Präparat ist bezeichnet als Pröp. VI).

Schliesslich wurde noch versucht das Handelsanilin auf anderem Wege zu reinigen, und zwar über das Oxalat. Das Anilinoxalat wurde mit Hilfe einer konzentrierten Lösung von Oxalsäure in Äthylalkohol präzipitiert, das Präzipitat abfiltriert und mit Äthylalkohol gewaschen, umkristallisiert, und das Anilin mittels Dampfdestillation unter langsamer Zusetzung einer NaOH-Lösung regeneriert. Das so erhaltene Anilinpräparat wurde nach Trocknen scharf rektifiziert und die Hauptfraktionen aufs neue einige Tage auf NaOH getrocknet (Pröp. VII).

Selbstverständlich sind auch beim Aufbewahren der Anilinpräparate immer alle denkbare Vorkehrungen getroffen worden: sie wurden immer in gut geschlossenen braunen Flaschen unter Stickstoffatmosphäre im Dunkeln gelagert.

Eine Übersicht der mit diesen Präparaten angestellten Messungen findet man in Tabelle II (siehe Seite 8).

Aus den Zahlen geht ein deutlicher Einfluss der Vorgeschichte des Anilins hervor. Auffallend ist dabei, dass mit den ersten Präparaten, die noch mit verhältnismässig geringer Vorsorge zum Feuchtigkeitsausschluss bereitet waren, die Anilinpunkte höher ausfielen als nach den sorgfältiger ausgeführten Vorbehandlungen. Auch die Tatsache, dass bei der Destillation zur Erhaltung von Pröp. IV die ersten Fraktionen jedes Tages höhere Anilinpunkte und niedrigere Brechungsindexwerte ergaben als die weiteren Fraktionen, weist in der Richtung von Feuchtigkeitsinflüssen. Dass Feuchtigkeit tatsächlich einen grossen Einfluss haben kann, bemerkten wir bereits bei der Besprechung der Vorbehandlung des Öls und wird auch durch verschiedene Literaturdaten bestätigt (siehe u.a. Ormandy & Craven 6)).

TABELLE II

Anilin- präparat	Kurze Beschreibung	Anilinpunkt gefunden für n-Heptan	Penna Fraktion P III
I	Erste Destillation von getrocknetem chemisch reinem Handelsanilin	70.6-70.5-70.3-70.3	87.0-86.9-86.8-86.7-86.6- 86.5-86.5-86.5 86.8-86.5-86.5-86.5
II	Zweite Destillation von demselben Ausgangsprodukt mit mehr Vorkehrungen zum Feuchtigkeitsausschluss	69.7-69.6-69.5-69.6-69.6	86.0-86.0-86.0
III	Handelsanilin, nicht destilliert, nur kurz auf NaOH getrocknet	-	87.1-86.9-86.7-86.6
IV	Gründlich nach Wibaut o.s. vorbe- handeltes Präparat (gleich nach Bereitung)	69.6 (konstant)	-
	idem nach zweitägigen Aufbe- wahren auf Na ₂ SO ₄	69.7	86.5
	idem nach 11-tägigen Aufbewahren	69.8	-
	idem nach zweitägigen Aufbe- wahren auf CuSO ₄	69.7	86.4
	idem nach 11-tägigen Aufbewahren	69.8	-
	idem nach zweitägigen Aufbe- wahren auf NaOH	69.5	86.2
	idem nach elftägigen Aufbe- wahren auf NaOH	69.3	-
	idem nach 2 Tagen ohne Trockenmittel	69.7	86.4
	idem nach 11 Tagen ohne Trockenmittel	69.6	-
V	Präparat IV nach sorgfältiger Nachfraktionierung	69.3	-
VI	Einfache Destillation (etwa wie bei I und II) jedoch unter sehr sorgfältigen Feuchtigkeits- ausschluss	69.3	-
VII	Präparat gereinigt über das Opal	69.4	-

Auch fiel uns während der Messungen auf, dass die Präparate, welche die niedrigsten Anilinpunkte ergaben, beim Ausführen von Versuchsreihen hinter einander mit ein und derselben Ölfüllung, einen nahezu konstanten Wert für den Anilinpunkt aufwiesen. Die "feuchtigkeitshaltigen" Präparate mit höheren Anilinpunkten liessen dagegen eine merkliche Senkung der Werte ersehen (allmähliche Austreibung von Feuchtigkeit durch die Erhitzung der Öl-Anilin-Mischung?).

Längeres Trocknen des Anilins auf festem NaOH senkte den Anilinpunkt für Heptan und für Öl; Natriumsulfat und Calciumsulfat hatten dem Anschein nach eher einen umgekehrten Effekt.

Wie verständlich bei der Viskosität der Schmierölfraktionen, hat ein kurzfristiger Kontakt zwischen Öl und Trockenmittel im allgemeinen wenig Effekt.

Für die Ansicht, dass die Quelle der Differenzen an erster Stelle in Feuchtigkeit und nicht in anderen Verunreinigungen zu suchen ist, spricht auch die Tatsache, dass das auf einfachem Wege erhaltene Präparat VI und die sehr sorgfältig behandelten Präparate V und VII gleiche Werte für den Anilinpunkt von n-Heptan ergeben (die Massnahmen zum Feuchtigkeitsausschluss waren für diese drei Präparate ungefähr gleichwertig). Von diesem Standpunkt aus kann die Vorbehandlung des Anilins einfach bleiben, vorausgesetzt, dass ein angemessenes reines Handelspräparat zur Verfügung steht und für einen sehr gründlichen Feuchtigkeitsausschluss gesorgt wird.

Die Ergebnisse rechtfertigen auch die Erwartung, dass kleine Mengen Feuchtigkeit sehr hartnäckig durch das Anilin festgehalten oder angezogen werden, so dass noch keineswegs die Garantie besteht, dass die oben beschriebene sorgfältigste Vorbehandlung des Anilins in dieser Hinsicht ganz genügend wäre; es ist nicht unwahrscheinlich, dass auch in diesem Fall noch kein absolut trocknes Anilinpräparat erzielt worden ist. Wir wurden in dieser Meinung bestärkt durch die Tatsache, dass die Wasserbestimmung nach Fischer 4) in Präparat VII noch einige Hundertstel Prozente Wasser aufwies.

b) Nach dem Vorstehenden erhebt sich automatisch die Frage, (wie es um den absoluten Wert unserer Ergebnisse steht, in diesem Fall besonders inwiefern unsere Anilinpunktergebnisse für n.Heptan mit den zur Verfügung stehenden Literaturdaten für den A.P. dieses Stoffes übereinstimmen.

Das benutzte n.Heptanpräparat war ein reines Normalpräparat, von der Californian Chemical Company als primäres Normalpräparat für Oktanzahlbestimmungen geliefert. Einige physikalische Konstanten davon wurden durch das "National Bureau of Standards" in Washington bestimmt, nämlich:

$$n_D^{20} 1.3878; d_4^{20} = 0.6835;$$

Siedepunkt (760 mm) 98.4°C ; Erstarrungspunkt -90.8°C .

Einige als sehr gewissenhaft bekannte Forscher haben Anilinpunktwerte für n.Heptan veröffentlicht (kritische Entmischungstemperatur):

Hicks-Brunn & Bruun (3 Pröp.) (5)	70.0°C
Shephard, Henne & Midgley (7)	69.9°C
Edgar & Calingaert (3)	70.0°C
Wibaut, c.s. (10)	70.1°C

Die kritische Entmischungstemperatur ist nach unserer Erfahrung für n.Heptan nur um 0.1°C höher als der Anilinpunkt. Die durch genannte Forscher benutzten Heptanpräparate waren zweifellos sehr rein; die Messungen von Wibaut waren sogar mit demselben Präparat wie unsere Messungen vorgenommen.

Unsere besten Anilinpräparate geben also einen Anilinpunktwert für n.Heptan, der um etwa 0.7°C niedriger ist als die obigen Literaturdaten. Ausserdem wies der Anilinpunkt für n.Heptan bei längerer Behandlung des Heptans mit festem NaOH noch einige Neigung zu weiterer Abnahme auf (scharfe Fraktionierung des Heptans brachte keine Veränderung). Obwohl wir zögern die Zuverlässigkeit der Arbeit obgenannter Forscher in Zweifel zu ziehen, sind wir doch geneigt auf Grund unserer eigenen Erfahrung mehr den Nachdruck auf die Arbeit von Ormandy & Craven zu legen, die einen Anilinpunkt von n.Heptan von 68.0°C erwähnen. (ungeachtet der möglichen Einwendung, dass es keine genügende Garantie für die Reinheit des von ihnen benutzten n.Heptans gibt). Dies gilt um

so mehr als die erstgenannten Forscher meistens nicht besonders die mit der Reinigung und Trocknung des Anilins verbundenen Schwierigkeiten betonen. In diesem Zusammenhang verdient auch die Arbeit von Applebey & Davis besondere Erwähnung, die wohl sehr deutlich die Aufmerksamkeit auf die schwierige Entfernung der Feuchtigkeit aus Anilin lenkten und die besonders den Einfluss von Feuchtigkeit auf den Erstarrungspunkt des Anilins prüften.

Zur Orientierung über die Reinheit unserer Anilinpräparate geben wir nachstehend noch einige Literaturdaten im Vergleich zu den entsprechenden Werten für zwei unserer eigenen Präparate:

Erstarrungspunkt	n _D	Verfasser
-5.96° C	1.5862	Ampola 1)
-6.2° C	1.58685	Timmermans 8)
-5.98° C	1.5858	Applebey & Davis 2)
-6.2° C	1.5859	eigenes Präp. IV
		" " VII.

Bemerkt sei, dass nach Applebey 0.1 % Wasser in Anilin den Erstarrungspunkt um etwa 0.3° C und den Brechungsindex um etwa 0.0003 herabsetzt.

Ausser an eine Verunreinigung des Anilins durch Feuchtigkeit liegt es auch auf der Hand zu denken an Nitrobenzol als verunreinigende Substanz. Nitrobenzol erniedrigt den Anilinpunkt; 1 % davon im Anilin führt einen Rückgang von etwa 0.5° C herbei. Bei Anwesenheit von Nitrobenzol hätte man jedoch bei der Fraktionierung (siehe z.B. Präp. IV) eine Anhäufung davon im Rückstand erwarten können. Die erhaltenen Ergebnisse für den Anilinpunkt der Rückstände stehen damit im Widerspruch.

(Wie aus b) hervorgeht, ist es noch keine entschiedene Sache, welcher Wert für den Anilinpunkt von n-Heptan als richtig anzunehmen ist. In Anbetracht der erfahrenen Schwierigkeiten bei der Erhaltung eines konstanten, reproduzierbaren Anilinpräparats wird man in der Praxis jedoch nahezu immer mit nicht ganz reinen und trocknen Anilinpräparaten arbeiten. Aus diesem Grunde war es denn auch nicht verantwortet um allein für den n-Heptanwert weiter viel Zeit auf mühsame Versuche zu einer vollkommenen Reinigung

des Anilins zu verwenden.

Für praktische Zwecke lag es u.E. viel mehr auf der Hand mit auf einfache Weise gereinigten Anilinpräparaten zu arbeiten und diese immer auf einen allgemein zugänglichen gut reproduzierbaren Normalstoff 9) zu "eichen". Das gründlich auf NaOH getrocknete Normalheptan der Californian Chemical Company erschien uns dazu in erster Linie geeignet, besonders auch, weil es fortwährend einer eingehenden Kontrolle des "National Bureau of Standards" unterliegt. Übrigens kann n.Heptan auch verhältnismässig leicht in genügend reinem Zustand bereitet werden, während die physikalischen Konstanten (n_D^{20} , $d_{20/4}$, Siedepunkt, Erstarrungspunkt) genügend genau bekannt sind; der Anilinpunkt liegt in einem gut brauchbaren Temperaturgebiet.

Eine Schwierigkeit bietet auch hierbei jedoch wieder der Wert, der für den Anilinpunkt von n.Heptan als richtig anzunehmen ist; wir wählten schliesslich 70.0°C , da verschiedene bekannte Forscher diesen Wert fanden, so dass wir den Eindruck gewannen, dass die Anilinpräparate, mit denen meistens gearbeitet wird, oft zu diesem Wert führen. Dies bedeutet jedoch nicht, dass wir ohne weiteres 70.0°C als den richtigsten Wert betrachten.

Der Bestimmung des Anilinpunktes für die zu prüfende Substanz geht nun also die Bestimmung des Anilinpunktes für den Normalstoff n.Heptan voran. Findet man z.B. dafür 69.3°C , so erhöht man das Ergebnis für das untersuchte Präparat um 0.7°C .

Diese Korrekptionsweise impliziert die Annahme, dass die verunreinigenden Bestandteile des Anilins den Anilinpunkt für alle untersuchten Produkte in gleichem Masse beeinflussen. Wenn es sich nur um kleine Korrektionen handelt (z.B. bis 1°C), ist es sehr wahrscheinlich, dass eine solche Annahme zulässig ist. Zum Überfluss wurde der Einfluss von $0,6\%$ Wasser (bzw. von 5% Nitrobenzol) im Anilin auf den Anilinpunkt von Olen von verschiedenem Typus geprüft. Der Anilinpunkt von n.Heptan erfuhr einen Anstieg von 3.2°C durch diesen Wasserzusatz und eine Senkung von 2.3°C durch den Zusatz von Nitrobenzol.

Der Einfluss auf den Anilinpunkt der Ole war zwar nicht ganz konstant, aber doch genügend um bei einer Korrektion unter 1°C 0.2°C als Maximalfehler annehmen zu dürfen.

d) Bei der angestrebten Genauigkeit musste besondere Aufmerksamkeit auf die Weise und Genauigkeit der Temperaturmessung verwendet werden. Für die Messungen bis 75°C konnte unbedingt ein Anilinpunktsthermometer (Index 1 C 33) benutzt werden; für höhere Temperaturen war das "Ring und Kugel"-Thermometer (Index 17 C 33) sehr nützlich. Beim Gebrauch dieser Thermometer war jedoch immer den Kalibrierkorrekturen und den Korrekturen für den herausragenden Quecksilberfaden Rechnung zu tragen. Erstere Korrektur wurde möglichst genau bestimmt (in unserer Prüfungsabteilung); letztere wurde berechnet für eine Immersion des Thermometers bis zum Kork, der das Anilinpunktströhrchen abschliesst (siehe Abb. 1).

Die benutzten Thermometer sind danach noch gegenseitig und mit einem geeichten Anschütz-Thermometer verglichen worden, so dass schliesslich die gemessenen Temperaturen bis auf $0.1 - 0.2^{\circ}\text{C}$ genau garantiert werden konnten.

4. Definitive Vorschrift für die genaue Anilinpunktsbestimmung.

Auf Grund des Obigen setzten wir für eigenen Gebrauch eine Vorschrift für die genaue Bestimmung des Anilinpunktes fest, die wir in Anlage I ausführlich angeben. Es handelt sich hierbei also um die Vorschrift für die Bestimmung mit etwa 3 cm^3 Öl und 3 cm^3 Anilin für nicht zu dunkelfarbige Öle.

Diese Vorschrift gilt zunächst für Bestimmungen, wobei eine verhältnismässig grosse Genauigkeit verlangt wird (z. B. bis $\pm 0.2^{\circ}\text{C}$); für gewöhnliche Zwecke gehen die beschriebenen Vorkehrungen über das Erforderliche hinaus.

B. Die Bestimmung für dunkelfarbige Öle.

Durch eine einfache Abänderung der Form des Rührers, der zum Anilinpunktapparat für wenig gefärbte Öle gehört (siehe Abb. I), könnte die Möglichkeit der Anwendung dieses Apparats wesentlich in der Richtung der dunkelfarbigem Öle erweitert werden.

Der in Abb. 1 dargestellte spiralförmige Glasrührer wurde ersetzt durch ein vertikales Glaszylinderchen in Höhe von etwa $2\frac{1}{2}$ cm mit einem solchen äusseren Durchmesser, dass zwischen der Aussenwand des Zylinderchen und der Innenwand des Anilinpunktströhres A etwa 1 mm Raum übrig blieb (das Zylinderchen hat eine Wanddicke von etwa 1 mm). Die auf und nieder gehende Bewegung des Glaszylinders

während der Bestimmung verursacht eine starke Flüssigkeitszirkulation am Thermometer entlang und durch den restlichen Raum zwischen Rührerwand und Innenwand des Anilinpunkterohres. Es kann nun im dünnen Flüssigkeitsring zwischen dem Zylinder und Rohr A das Auftreten von Trübung noch relativ leicht wahrgenommen werden, besonders wenn eine starke Lampe hinter die Apparatur gestellt wird. Die Rührgeschwindigkeit beträgt etwa 30 auf und nieder gehende Bewegungen pro Minute; die gesamte Flüssigkeitsfüllung des Apparats etwa 3 cm³. Ubrigens ist die Ausführung ganz der in Anlage I für gewöhnliche Öle beschriebenen ähnlich.

Dass diese abgeänderte Methode für dunkle Öle Resultate ergibt, die nahezu den nach der ursprünglichen, in Anlage I beschriebenen Methode gefundenen identisch sind, wurde bewiesen durch Bestimmung der Anilinpunkte für einige Öle nach beiden Methoden. Uca. wurde dafür eine nicht-hydrierte Tarakanfraktion benutzt, die nach der üblichen Methode 42.3° C als Anilinpunkt ergab und nach der abgeänderten Methode 42.3 - 42.4° C. Nach Zusatz von etwa 2 % stark aromatischem Miri Rückstand, wodurch eine sehr dunkelfarbige Flüssigkeit entstand, wurde nach der abgeänderten Methode 41.8° C gefunden, das ist ebensoviel niedriger wie auf Grund der Menge und des Anilinpunktes des Rückstandes zu erwarten war.

Zu bemerken ist, dass der Gedankengang, der dieser abgeänderten Konstruktion der Apparatur zugrunde liegt, auch bereits zum Ausdruck kommt in der Sundry Methods Book Methode C 111 (Vorschrift für dunkelfarbige Öle); von diesem Gesichtspunkt aus kann Obiges als eine Verbesserung dieser Methode aufgefasst werden.

C. Die Bestimmung mit Hilfe kleiner Mengen Öl und Anilin, auch geeignet für dunkelfarbige Öle.

Wenn nur wenig Öl für die Anilinpunktsbestimmung zur Verfügung steht (wie z.B. bei der chromatographischen Untersuchung von Ölen), kann mit Erfolg der in Abb. 2 dargestellte kleine Apparat angewandt werden. Die totale Füllung des Röhrchens beträgt in diesem Fall etwa 0.5 cm³; das Rühren erfolgt mittels eines massiven Glasstabs, der langsam in der Flüssigkeit auf und nieder bewegt wird (30 x pro Minute). Der Abstand zwischen dem Rührer und der Innenwand des Anilinpunkterohres ist ebenso wie unter B wieder klein, so dass die auf und nieder gehende Bewegung des Stabes eine kräftige Strömung in der Flüssigkeit herbeiführt. Gleichzeitig ermöglicht die dünne Flüssig-

218200

keitsschicht es wieder Trübungen in dunkelfarbi-
 gen Flüssigkeiten zu beobachten. Der restliche
 Raum im Anilinpunktröhrchen war in diesem Fall (zu
 gering um die Thermometerkugel noch in die Flüssig-
 keit stellen zu können; das Thermometer ist also
 an der Aussenseite gegen das Röhrchen befestigt.
 Demzufolge muss die Anwärmung und Abkühlung in
 diesem Fall mit Hilfe eines Ölbad (Inhalt z.B.
 etwa 600 cm³) erfolgen; das Röhrchen mit Anilin
 und Öl muss beinahe bis zum Rande mit dem Öl um-
 geben sein. Die Abkühlung des Flüssigkeitsbades muss
 naturgemäss in diesem Fall sehr langsam (z.B.
 1°C/Min.) und unter Rühren erfolgen; übrigens ist
 die Ausführung der Bestimmung grundsätzlich wieder
 ganz der von Anlage I ähnlich.

Auch hierbei wurden Kontrollmessun-
 gen auf die Brauchbarkeit von Apparatur und Ver-
 fahren ausgeführt. Dasselbe Tarakan-Öl wie unter B
 genannt gab auch in diesem Fall gut übereinstimmen-
 de Resultate im Vergleich zu den anderen Methoden:
 gefunden wurde 42.1°C, und nach Zusatz von 2% Miri-
 Rückstand 41.7°C.

II. DIE MAXIMALE ENTMISCHUNGSTEMPERATUR UND DIE WAHRE
KRITISCHE ENTMISCHUNGSTEMPERATUR.

Wie in der Einleitung bemerkt, sind
 auch einige orientierende Bestimmungen ausgeführt
 zur Prüfung, ob die maximale Entmischungstempla-
 tur (M.E.T.) oder die wahre kritische Entmischungs-
 temperatur (W.K.T.) bei der Ringanalyse aromathal-
 tiger Ölfraktionen besser angebracht wären als
 der Anilinpunkt.

Als Kriterium für die Beurteilung und
 Vergleichung des Wertes des A.P., der M.E.T. und
 der W.K.T. für die Öluntersuchung wurde in erster
 Linie die Additivität dieser Temperaturen gewählt,
 da primär nur diejenigen Grössen für die Unter-
 suchung von Erdölfraktionen vorteilhaft sind, die
 sich für Mischungen linear-additiv aus den ent-
 sprechenden Grössen und Mengen der Komponenten
 berechnen lassen.

Mit Rücksicht hierauf bestimmten wir
 die genannten drei Grössen von:

- a) einem aromatischen Öl mit Molekulargewicht
 etwa 300(T V);
- b) einem stark naphthenischen Öl mit nahezu dem-
 selben Molekulargewicht (T V, völlig hydriert);

- c) einer Mischung von Ölen a) und b) in bekanntem und ungefähr gleichem Verhältnis;
 d) einem überwiegend paraffinischen Öl mit Molekulargewicht gut 400 (P VI);
 e) einer Mischung von Ölen a) und d) in bekanntem, ungefähr gleichem Verhältnis.

Ausserdem steht uns auch eine Anzahl Daten betreffend A.P. und M.E.T. (bestimmt unter Leitung des Herrn Dr. van Westen) der unten aufgeführten Produkte und Mischungen dieser Produkte zur Verfügung:

1. 1-Methylnaphthalin - Hexadekan.
2. Tetrahydronaphthalin - Hexadekan.
3. Dekahydronaphthalin - Hexadekan.
4. Resex (TMC 7513) - hydriertes Seria Kerosin.
5. Kerex (TMC 9057) - hydriertes Seria Kerosin.
6. Spinex (TMC 697) - hydrierte Tarakan Schmierölfraktion.
7. Rectiflowraffinat (TMC 679) - hydrierte Tarakan Schmierölfraktion.

A. Ausführung der Bestimmungen für M.E.T. und W.K.T.

Der Begriff M.E.T. ist ohne weiteres deutlich, auch die Bestimmungsweise bedarf keiner besonderen Erläuterung. (Die von uns eingehaltene Vorschrift ist in Anlage I unter E b aufgenommen.) Anders steht es um die W.K.T.; eine vollständige Beschreibung der theoretischen Grundlage dieser Grösse wurde uns hier zu weit führen; untenstehend folgt ein gemeinverständliches Bild:

Ein Kennzeichen der W.K.T. ist, dass beim Anfang der Entmischung das Volumen der Ölphase dem der Anilinphase gleich ist und dass man nicht, wie im allgemeinen bei der M.E.T. und dem A.P., bei Erhitzung in der Nähe der Temperatur der völligen Lösung eine der Phasen immer mehr in Volumen abnehmen und schliesslich beim Lösungspunkt ganz verschwinden sieht. Es versteht sich also, dass der A.P. und die M.E.T. mehr durch die im Öl befindlichen Komponenten mit extremen Eigenschaften beeinflusst werden als die W.K.T.; die W.K.T. ist eine Konstante, die mehr mit der mittleren Zusammensetzung zusammenhängt als der A.P. und die M.E.T. (vgl. auch die A.S.T.M.-Destillation, bei der man zur Kennzeichnung des zu untersuchenden Produktes eher den 50%-Punkt nehmen wird als zum Beispiel den Anfangsiedepunkt).

Grundsätzlich besteht das Verfahren zur Bestimmung der W.K.T. in der Feststellung der

Entmischungskurve von Öl und Anilin, wobei, ausgehend von verschiedenen Mischverhältnissen von Öl und Anilin, ausser der Entmischungstemperatur auch die Volumina der Öl- und Anilinphasen bei einer Temperatur gerade unterhalb der Entmischungstemperatur bestimmt werden, und zwar so lange bis das Mischverhältnis, bei dem diese Phasenvolumina gleich sind, gefunden ist. Die langsame Trennung der Phasen bei Temperaturen bis 2-3°C unterhalb der Entmischungstemperatur ergab jedoch praktische Schwierigkeiten; trotzdem gelang es uns ein Verfahren auszuarbeiten, das verhältnismässig schnell zu der W.K.T. führt. Dieses beruht auf Bestimmung der Entmischungskurve Öl-Anilin unter gleichzeitiger Bestimmung der Phasenvolumina von etwa 5 der vorliegenden Öl-Anilin-Verhältnisse bei einer Temperatur, die 5-7°C niedriger ist als die gefundene Entmischungstemperatur. Wir haben nämlich experimentell festgestellt, dass die Phasentrennung viel schneller und vollständiger verläuft bei einer Temperatur von 5-7°C unterhalb der Entmischungstemperatur, während (wenigstens bei Öl-Anilin-Verhältnissen in der Nähe der W.K.T.) die Volumina der Phasen praktisch keinen Einfluss von dieser Temperaturdifferenz erfahren.

Sowohl die Entmischungstemperatur wie das Verhältnis des Volumens der Ölphase zum Gesamtvolumen Öl + Anilin werden als Funktion des Volumenprozentsatzes Öl in der Öl-Anilin-Mischung graphisch aufgetragen. Letztgenannte Kurve ergibt durch Interpolation das Öl-Anilin-Verhältnis, wobei die Volumina der Öl- und Anilinphase gleich sind. Mit Hilfe des letztgenannten Wertes ist dann aus der Entmischungskurve die W.K.T. abzuleiten; auch der A.P. und die M.E.T. sind direkt aus der Entmischungskurve zu schliessen (als Beispiel siehe Abb. 3 und 4). Die von uns befolgte Vorschrift für die W.K.T.-Bestimmung ist unter E c in Anlage I aufgenommen.

B. Resultate

Die bei den genannten Ölen und Mischungen a) bis e) erhaltenen Prüfergebnisse sind in Tabelle III zusammengefasst.

TABELLE III

Untersuchte Produkte		Entmischungstemperaturen °C		
		A.P.	M.E.T.	W.K.T.
1. Öl a) (I.V)		41.3	56.9	31.8
2. " d) (P.VI)		104.6	107.7	105.5
3. Mischung der Öle a) und d)				
Beobachtet		80.8	91.4	78.8
Berechnet (Mol. Gew. additiv)		68.0	78.3	62.9
" (Gewicht ")		73.1	82.5	68.9
" (Volumen ")		74.8	83.8	70.8
4. Öl b) (I.V völlig hydriert)		85.6	86.4	85.9
5. " a) (I.V)		41.3	56.9	31.8
6. Mischung von b) und a)				
Beobachtet		65.9	72.8	63.7
Berechnet (Volumen additiv)		63.5	71.7	58.9
" (Mol. Gew. ")		62.7	71.2	58.0
Volumen % Öl in Ö-Anilinnischung bei		A.P.	M.E.T.	W.K.T.
1. Öl a) (I.V)		50	22	60
2. " d) (P.VI)		50	30	46
3. Mischung von Ölen a) und d)				
Beobachtet		50	25	52
Berechnet (Gewicht additiv)		-	26	53
4. Öl b) (I.V völlig hydriert)		50	35	46.5
5. " a) (I.V)		50	22	60
6. Mischung von b) und a)				
Beobachtet		50	27.5	54
Berechnet (Gewicht additiv)		-	28	53.5

In Abb. 3 ist das vollständige Ergebnis des stark aromatischen Öles a) dargestellt. Beim aromatifreien Öl b) ist die Differenz zwischen A.P., M.E.T. und W.K.T. gering (siehe Abb. 4); die Entmischungskurve verläuft in ihrem Maximum sehr flach. Je nachdem der Aromatgehalt zunimmt, steigt auch die Differenz zwischen A.P., M.E.T. und W.K.T.; auffallend gross sind die Differenzen beim aromatreichen Öl a) (siehe auch Abb. 3); in diesem Fall weicht die Ölkonzentration in der Ö-Anilin-Mischung bei der M.E.T. erheblich vom 50/50 Verhältnis Öl-Anilin (beim A.P. ab. Die starke Neigung der Lösungskurve beim A.P. (siehe Abb. 3) zeigt auch die grosse Bedeutung der genauen Einhaltung des Öl-Anilinverhältnisses 50/50 bei der Bestimmung des A.P. aromathaltiger Öle.

Wie aus Tabelle III ersichtlich, besteht weder für den A.P. noch für die M.E.T. oder die W.K.T. eine lineare Additivität, unabhängig davon,

ob die Additivität auf Gewichts-, Volumen- oder Molekulargewichtsbasis geprüft wird. Von einer einfachen Ersetzung des A.P. in der heutigen Ausführungsform der Ringanalyse durch M.E.T. oder W.K.T. ist denn auch keine eingreifende Verbesserung zu erwarten. Eher wäre es wünschenswert, den A.P. durch eine andere Konstante oder Kombination von Konstanten zu ersetzen. Solange man jedoch noch mit Entmischungstemperaturen arbeitet, ist der A.P. vorteilhafter als die M.E.T. und die W.K.T., weil dessen Bestimmung wesentlich einfacher ist als die der beiden anderen Temperaturen.

In der unteren Hälfte der Tabelle III sind noch die Ölkonzentrationen in der Öl-Anilin-Mischung erwähnt, die zu der M.E.T. oder W.K.T. gehören, um zu prüfen, ob diese Konzentrationen eventuell zur Kennzeichnung der Produkte zu verwenden wären. Tatsächlich scheint die Additivität der Konzentration besser zu sein als dies bei der Entmischungstemperatur selbst der Fall war. Da jedoch besonders bei aromatarmen Ölen die genaue Bestimmung äusserst schwierig ist, ist das ebensowenig von praktischer Bedeutung.

Unsere Schlussfolgerungen wurden, was den eventuellen Vorzug der M.E.T. vor dem A.P. anbelangt, ganz durch die Messungen an den auf Seite 16 mit 1 bis 7 bezeichneten Produkten und Mischungen bestätigt.

LABORATORIUM
N.V. DE BATAAFSCHE PETROLEUM MAATSCHAPPIJ
J. J. Leendertse.

AMSTERDAM, den 1. September 1944.
Betr. Nr. O/1900/0040

Anlagen:
Schrifttum
Bestimmungsvorschrift
4 Abbildungen

VORSCHRIFT FÜR DIE BESTIMMUNG DES ANILINPUNKTES
FÜR NICHT ZU DUNKELFARBIGE ÖLE MIT ÖLMENGEN VON
ETWA 3 cm³ (ENTMISCHUNGSTEMPERATUREN ÜBER ZIMMER-
TEMPERATUR).

A. Die Apparatur.

Die benutzte Apparatur ist in Abb. 1 dargestellt (nach Maszstab gezeichnet). Für die Thermometer sei verwiesen auf C.

B. Anilin.

Das zu verwendende Anilin wird erhalten mittels einer einfachen Destillation bei atmosphärischem Druck von Handelsanilin (vorzugsweise Qualität "chemisch rein"), das längere Zeit auf festem NaOH aufbewahrt worden ist. Diese Destillation kann z. B. mit Hilfe einer Vigreuxsäule von wenigstens 30 cm Länge ausgeführt werden; nachdem etwa 20% der Ausgangsmenge abdestilliert worden sind, sind der Aufsatz und der Kühler gründlich von Feuchtigkeit zu befreien um darauf unter gründlichem Feuchtigkeitsausschluss die Destillation fortzusetzen. Die ersten dabei übergelassenen Fraktionen (50% der Ausgangsmenge) werden als verwendbares Präparat aufgefangen; der Rückstand wird nicht weiter benutzt.

Das Präparat wird im Dunkeln in einer gut geschlossenen Flasche, eventuell unter Stickstoff, aufbewahrt.

Vor dem Gebrauch wird das Präparat "ge-
eicht" durch Bestimmung des Anilinpunktes von reinem n-Heptan (Produkt Californian Chemical Company), das einige Tage auf festem NaOH getrocknet worden ist. Die Anilinpunktsergebnisse, die schliesslich für die untersuchten Öle gefunden werden, sind zu korrigieren mit der Differenz zwischen 70,0°C (dem "wahren" Anilinpunkt von n-Heptan) und dem mit demselben Anilin festgestellten Anilinpunkt für n-Heptan (nach Korrektion des letzteren für Thermometerabweichungen, siehe unten). Anilin, das einer grösseren Korrektion als 1°C bedarf, darf nicht verwendet werden.

Die Eichung des Anilins dient regelmässig wiederholt zu werden, vorzugsweise jede 1-2 Tage.

C. Thermometer.

Für Messungen bis zu 75°C können sowohl

Anilinpunktsthermometer (Index 1 C/33) wie Ring & Kugel-Thermometer (Index 17 C/33) benutzt werden; bei höheren Temperaturen benutzen wir Ring & Kugel-Thermometer. Die Temperaturen müssen bis auf 0.1°C abgelesen und die so erhaltenen Werte für Skalabweichungen und den herausragenden Quecksilberfaden korrigiert werden. (Bequemlichkeitshalber ist in unserem Fall für jedes der anwesenden Thermometer ein Korrelationsdiagramm zusammengestellt, das es ermöglicht bei jeder Wahrnehmung gleich die Summe der beiden Korrekturen abzulesen. Es ist klar, dass bei der Berechnung der Korrekturen für den herausragenden Quecksilberfaden von einer bestimmten Immersion ausgegangen wurde, wovon auch bei den Bestimmungen nicht abgewichen werden darf.)

D. Vorbehandlung des Öles.

In vielen Fällen werden Erdölfraktionen genügend wasserfrei sein um ohne Vorbehandlung der Bestimmung unterworfen werden zu können. Man achte jedoch besonders auf die Gegenwart kleiner, oft schwer sichtbarer Tröpfchen Wasser. Wasserentfernung ist eventuell zu erreichen durch Filtrieren über ein trocknes Filter, meistens aber besser durch Zusatz von trockenem, rückstandsfreiem Benzol oder Toluol, das nachträglich abdestilliert wird; die letzten Benzol- oder Toluolreste werden darauf in Vakuum unter Durchleitung eines schwachen Stickstoffstromes bei 100°C entfernt. (Trocknen von Ölen durch Kontakt mit festen Trockenmitteln erfordert meistens viel Zeit, bevor das verlangte Resultat erzielt worden ist. Auch die in Sundry Methods Book Methode C 111 erwähnte Vorschrift zur Entfernung von Feuchtigkeit aus viskosen Ölen durch teilweise Destillation ist weniger empfehlenswert.)

E. Ausführung der Bestimmung.

a) Die Bestimmung des A.P.

Das Innenrohr A (Abb. 1) wird gründlich getrocknet (Trockenschrank) und darauf werden etwa 3 cm^3 des zu untersuchenden Öles eingefüllt. Das Rohr wird dann gewogen; die Gewichtszunahme ergibt das Gewicht an Öl. Mit Hilfe des spezifischen Gewichtes des Öles bei Zimmertemperatur wird daraus das Volumen berechnet und sodann aus einer (gründlich entfetteten) Mikrobürette eine gleich große Volumenmenge Anilin zugesetzt. (Beim Füllen der Bürette ist der Kontakt des Anilins mit Luft möglichst zu vermeiden. Selbstverständlich ist die Bürette vorher gründlich zu trocknen.)

Für gesättigte Öle ist das richtige Verhältnis von Öl zu Anilin von geringerem Belang als bei aromathaltigen Ölen; besonders bei Ölen mit einem hohen Aromatgehalt können durch Abweichungen vom richtigen Verhältnis grosse Fehler entstehen. (Bei einem Tarakan Öl z.B. ergab sich, dass 1% Fehler im Ölgehalt der Öl-Anilin-Mischung ein Fehler von 1°C im A.P. herbeiführte.) Damit soll man u.a. bei der Ablesung der Mikrobürette rechnen; man soll diese genügend langsam ausströmen lassen und einige Minuten warten bevor man abliest, mit Rücksicht auf den Nachlauf der Flüssigkeit. (Nötigenfalls, ist auch eine Korrektion auf die Verteilung der Mikrobürette anzuwenden. Zur Überprüfung des Volumens des zugesetzten Anilins kann das Rohr mit Inhalt nach dem Anilinzusatz eventuell noch gewogen werden.)

Nachdem auf diese Weise das Öl und das Anilin in Rohr A eingebracht sind, wird dieses mit dem zugehörigen Kork, mit Thermometer und Rührer versehen, abgeschlossen. Das Thermometer wird auf der richtigen Höhe in die Flüssigkeit gestellt (Quecksilberkugel ungefähr mitten in der Flüssigkeit und jedenfalls wenigstens 2-3 mm unterhalb der Flüssigkeitsoberfläche), wonach Rohr A mit Zubehör in Rohr B montiert wird. B wird dann (unter Rühren in A) mit einer kleinen Gasflamme erhitzt bis die Flüssigkeit homogen geworden ist; die Erhitzung ist vorzugsweise derart zu regulieren, dass die Temperatur nicht mehr als etwa 5°C über die Entmischungstemperatur hinaussteigt. Nach Wegnehmen der Flamme lässt man darauf den Apparat an der Luft abkühlen unter ständigem Rühren (etwa 200 auf und nieder gehende Bewegungen pro Minute) bis das Thermometer gerade von einem deutlichen Schleier umgeben ist. An diesem Augenblick wird die Temperatur schnell abgelesen. Durch Korrektion dieser Ablesung für Skalaabweichungen, herausragenden Quecksilberfaden und Verunreinigung des Anilins wird der richtige Anilinpunkt erhalten. Das Anwärmen und Abkühlen wird für dieselbe Füllung 2-3 Male wiederholt; die Ergebnisse müssen gegenseitig bis auf 0.1°C stimmen.

b) Bestimmung der M.E.T. neben dem A.P.

In diesem Fall geht man auf ähnliche Weise vor wie unter a) beschrieben, nur sind hierbei eine Anzahl Punkte der Entmischungskurve zu bestimmen, z.B. 6-8. Angefangen wird mit einer Ölmenge von 2-3 cm³ (siehe auch unter a); dieser Menge wird soviel Anilin zugesetzt, dass der Ölgehalt der Mischung etwa 65% beträgt. Die Ent-

mischungstemperatur wird dann bestimmt und darauf derselben Füllung gleich soviel Anilin zugegeben, dass der Ölgehalt auf etwa 55% reduziert wird; die Entmischungstemperatur wird dann von neuem bestimmt. Dieser Vorgang wird wiederholt mit etwa 45, 35, 25%, usw., Öl in der Mischung, solange bis die Entmischungstemperatur im Vergleich zum vorhergehenden Punkt zu fallen anfängt.

Nach graphischer Auftragung (auf der x-Achse der Volumenprozentatz Öl in der Öl-Anilinnischung; auf der y-Achse die korrigierte Entmischungstemperatur in °C) kann man meistens aus der gezogenen Entmischungskurve gleich mit genügender Genauigkeit die M.E.T. und den A.P. ablesen. Wenn verlangt, kann die Genauigkeit noch gesteigert werden durch Bestimmung von 3 Entmischungstemperaturen in der Nähe der M.E.T. bzw. des A.P., dabei ausgehend von frischen Mengen Öl und Anilin.

In dem Falle, wo es sich nur um die Kenntnis der M.E.T. handelt, braucht keine grosse Sorgfalt auf das Feststellen des Öl-Anilinverhältnisses verwendet zu werden.

c) Die Bestimmung der W.K.T. neben dem A.P. und der M.E.T. (Für die Bedeutung der W.K.T. siehe Bericht Nr. 9263).

Bei der Bestimmung der W.K.T. neben dem A.P. und der M.E.T. geht man auf ganz ähnliche Weise vor wie unter b) beschrieben. Ausserdem muss jedoch für einige Ölkonzentrationen bei 5-7°C unter der Entmischungstemperatur die "Ölphase-Volumenfraktion" abgelesen werden:

$$\text{Ölphase-Volumenfraktion} = \frac{\text{Volumen Ölphase in cm}^3}{\text{Gesamtvolumen Öl + Anilin in cm}^3}$$

Die Volumina werden in 0.1 cm³ abgelesen; es ist praktisch am einfachsten das Volumen der Anilinphase neben dem Gesamtvolumen abzulesen.

Bei der Bestimmung der Ölphase-Volumenfraktionen geht man wie folgt vor:

Nachdem für eine bestimmte Füllung des Anilinpunktröhrchens die Entmischungstemperatur abgelesen worden ist, lässt man die Temperatur der Flüssigkeit bis zu etwa 10°C unter dem Entmischungspunkt fallen und fängt dann unter Rühren etwas anzuwärmen an, derart, dass die Temperatur in der Nähe von 5-7°C unter der Entmischungstemperatur einige Minuten bis auf 1-2°C konstant bleibt. In dieser

Zeit soll dann auch die Phasentrennung völlig stattgefunden haben. Während der Ablesung des Volumens der Phasen müssen das Thermometer und der Rührer gerade über die Flüssigkeitsoberfläche aufgezogen sein. Die Bestimmung des Phasenverhältnisses ist für 4-5 Ölkonzentrationen auszuführen, schwankend zwischen z.B. 60 und 30% Öl in der Mischung.

Darauf werden die Resultate graphisch aufgetragen; für den Verlauf der Entmischungstemperatur mit der Konzentration des Öles (Vol.%) wird dieselbe Auftragsweise angewandt wie unter b) beschrieben. Auf der rechten Seite des Diagramms bringt man nun eine zweite Skala von 0 bis 1 an, so dass im gleichen Diagramm die Ölphase-Volumenfraktion als Funktion der Ölkonzentration in der Mischung aufgetragen werden kann. Die Erfahrung lehrte, dass dabei meistens eine nahezu gerade Linie entsteht; der Schnittpunkt dieser geraden mit einer horizontalen Linie beim Wert 0.5 auf der rechten Skala gibt die bei der W.K.T. gehörige Konzentration an; aus der Entmischungskurve folgt dann gleich die W.K.T. selbst.

F. Bemerkungen.

Das Abwägen des Öles kann im Falle wenig viskoser Flüssigkeiten wie Heptan durch Pipettieren ersetzt werden.

Die Bestimmungen müssen mit Rücksicht auf die Giftigkeit der Anilindämpfe an einer gut ventilierten Stelle ausgeführt werden, besonders wenn es sich um hohe Anilinpunkte handelt.

Im allgemeinen ist es unerwünscht viele Messungen hintereinander mit einer gleichen Füllung auszuführen (Verdampfung des Anilins und Oxydation). Eventuell kann man am Ende einer bestimmten Serie den letzten Wert noch mit einer ganz frischen Füllung überprüfen.

Für die Bestimmung des Anilinpunktes dunkelfarbiger Öle kann auf die Infrarotmethode und auf Sundry Methods Book Methode C 111 verwiesen werden; in vielen Fällen wird jedoch die Abänderung in der üblichen Methode, die in Bericht Nr. 9263 unter B auf Seite 13 beschrieben ist, die Bestimmung noch ermöglichen. Für Bestimmung des Anilinpunktes von Produkten, wovon nur sehr wenig zur Verfügung steht, kann auf die unter C, Seite 14, im nämlichen Bericht beschriebene Methode verwiesen werden; die dort aufgeführte Methode gilt gleichfalls für dunkelfarbige Öle.

SCHRIFTTUM.

- 1) **AMPOLA**, 1895 Gazzetta **27**, 35.
- 2) **APPLEBEY, M.P. & DAVIES, P.G.**
1925 J.Chem.Soc. **127**, 1836.
- 3) **EDGAR, G. & CALINGAERT, G.**
1929 J.Am.Chem.Soc. **51**, 1540.
- 4) **FISCHER, K.**
1935 Angew.Chemie **48**, 394.
Diese Methode wird in etwas abge-
änderter Form angewendet (siehe
Rhenania Bericht Mai 1942).
- 5) **HICKS, M. & BRUUN, J.H.**
1932 J.Res.Nat.Bureau of Standards **8**, 525.
- 6) **ORMANDY, W.R. & CRAVEN, E.C.**
1926 J.Inst.Petr.Tech. **12**, 89.
- 7) **SHEPHARD, A.F., HENNE, A.L. & MIDGLEY, T.**
1931 J.Am.Chem.Soc. **53**, 1948.
- 8) **TIMMERMANS, J.**
1912 Proc.Roy.Soc.Dublin **13**, 326.
- 9) **Siehe auch TRUSTY, A.W.**
1938 Refiner **17**, 101.
- 10) **WIBAUT, J.P., HOOG, H., LANGEDIJK, S.L., OVERHOFF, J. & SMITTENBERG, J.**
1939 Rec.trav.chim. **58**, 377.

Lfd. No.	Untersuchtes Öl	Anilin-Präparat	Gefundene Werte 1) °C
7	Penna Fraktion P III	I	87.0 - 86.9 - 86.8 - 86.7 - 86.6 - 86.5 - 86.5 - 86.3
8	idem	"	85.4 - 86.5
9	idem	"	86.5
10	idem	"	86.4 - 86.4
11	idem	"	86.3
12	idem	"	86.2 - 86.1 - 86.1 - 86.0 - 86.0 - 86.0
13	idem	"	86.0 - 86.0
14	idem	"	86.0 - 86.0
15	idem	"	86.0
16	idem	"	85.9 - 85.9
17	idem	"	85.9 - 86.0
18	idem	"	86.0
19	Penna Fraktion P III	I	86.9 - 86.5 - 86.5 - 86.5
20	idem	"	86.6 - 86.5 - 86.5 - 86.5
21	Penna Fraktion P III, getrocknet auf CaSO ₄	I	86.9 - 86.6 - 86.5 - 86.4 - 86.4 - 86.3 - 86.3 - 86.2 - 86.2 - 86.2
22	idem	"	86.2 - 86.1 - 86.0 - 86.0 - 86.0 - 86.0
23	Penna Fraktion P III, getrocknet auf CaCl ₂	I	87.0 - 86.8 - 86.7 - 86.5 - 86.5 - 86.5 - 86.4 - 86.4 - 86.3 - 86.3
24	idem	"	86.3 - 86.3 - 86.2 - 86.2 - 86.2
25	idem	"	88.4 - 88.2
26	idem	"	89.3
27	idem	"	93.6
28	Penna Fraktion P III	II	86.0 - 86.0 - 86.0
29	idem + 0.05 % Taraken Rückstand	"	86.0 - 86.0
30	idem + 0.1 % idem	"	85.9 - 86.0 - 86.0

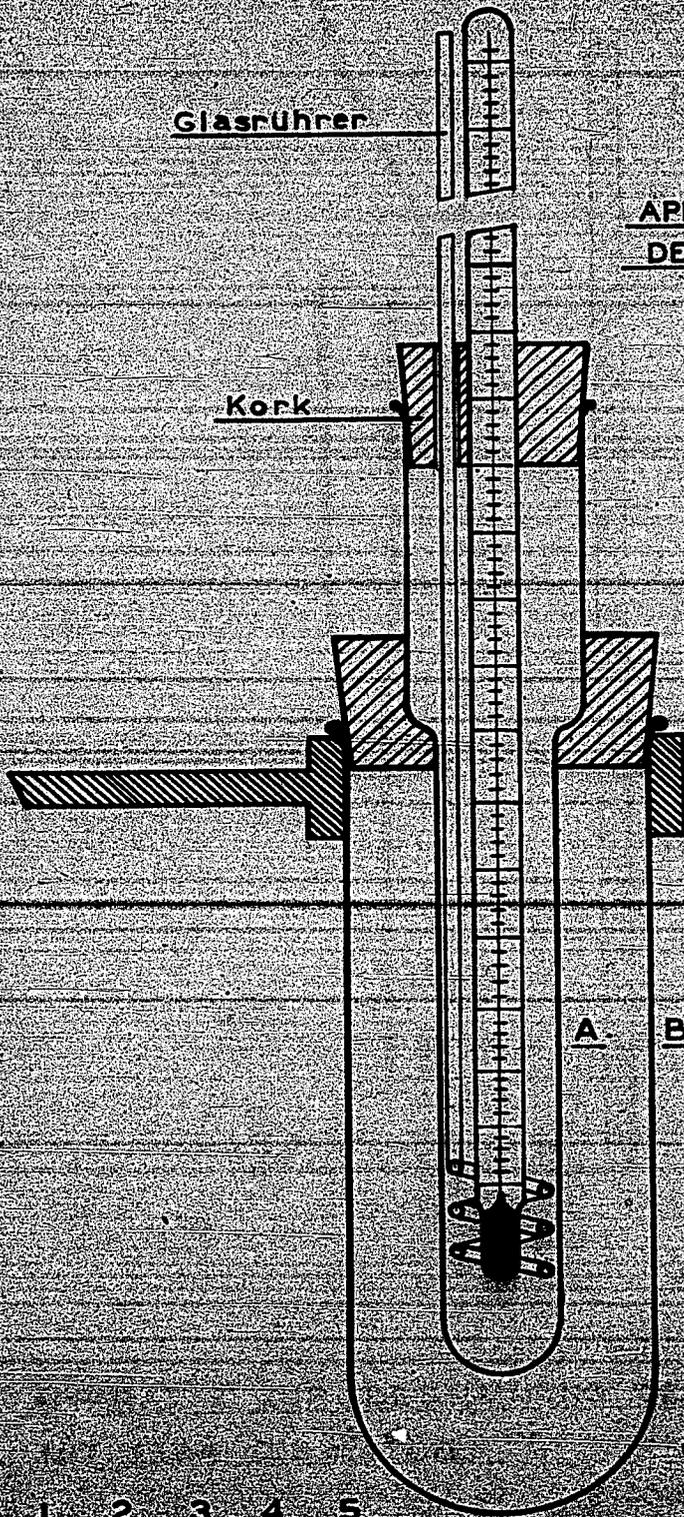
1) Die gefundenen Werte sind nicht für das Anilin und die Thernostorkorrekturen korrigiert. Sämtliche durch Strichlein verbundene Werte beziehen sich auf edne und dieselbe Füllung.

2) Der Anilinpunkt verläuft bei einer und derselben Füllung wasserhaltiger Öl-Anilinnischung sehr schnell, so dass die Werte der Bestimmungen 24 bis eirschl. 27 nur eine orientierende Bedeutung haben.

	Bemerkungen
5 - 86.3	<p>Normale Ausführung</p> <p>Füllung wie Nr. 7; Flüssigkeit vor der Bestimmung erhitzt bis auf 120°</p> <p>idem ; normale Ausführung</p> <p>idem ; sehr langsame Erhitzung und Abkühlung (im Wasserbad)</p> <p>idem ; normale Ausführung</p> <p>idem ; nach einstündigem Stehen bei Zimmertemperatur</p> <p>idem ; erhitzen im elektrischen Ofen (110° C); enger Luftmantel</p> <p>idem ; Rührgeschwindigkeit herabgesetzt von 250 auf 60 Schläge/Minute</p> <p>idem ; Rührgeschwindigkeit erhöht bis auf 350 Schläge/Minute</p> <p>idem ; Thermometer hoch in der Flüssigkeit</p> <p>idem ; Thermometer nahezu gegen den Boden des Rohres</p> <p>idem ; normale Ausführung</p>
6 - 86.2 - 86.2 - 86.2	<p>Normale Ausführung</p> <p>Füllung von Bestimmung 19 mit gleich grossem Volumen Anilin + Öl nachgefüllt</p>
6 - 86.4 - 86.4 - 86.3	<p>Normale Ausführung</p> <p>Füllung von Bestimmung 21 nach einstündigem Stehen bei Zimmertemperatur</p> <p>Normale Ausführung</p> <p>) Alle Bestimmungen ausgeführt mit der Füllung von Bestimmung Nr. 23.</p> <p>) Nur bei Bestimmung 27 war das Wasser bei 97° C nicht völlig gelöst !!</p>
	<p>Öl-Anilinnischung dunkelgefärbt</p> <p>Öl-Anilinnischung sehr dunkelgefärbt</p>

002326

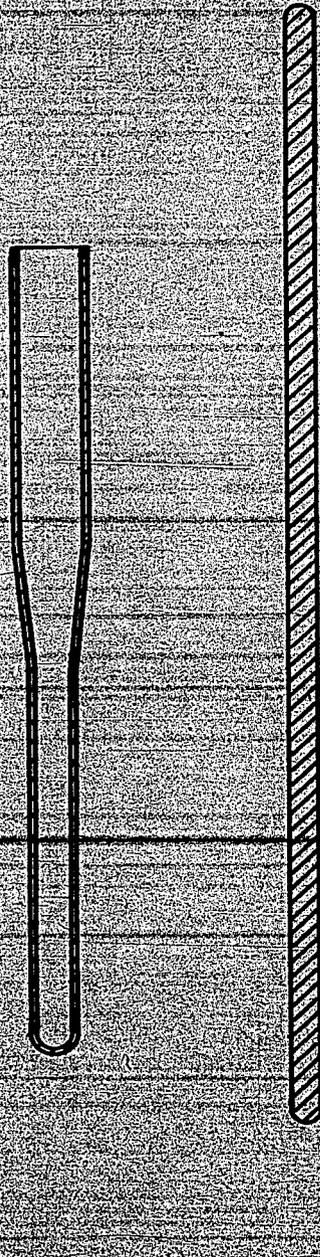
APPARATUR ZUR BESTIMMUNG
DES ANILINPUNKTES.



Wenn die Apparatur benutzt wird zur Bestimmung der wirklichen, kritischen Entmischungstemperatur ist auf A eine Kalibrierung in 0,1 cm anzubringen.

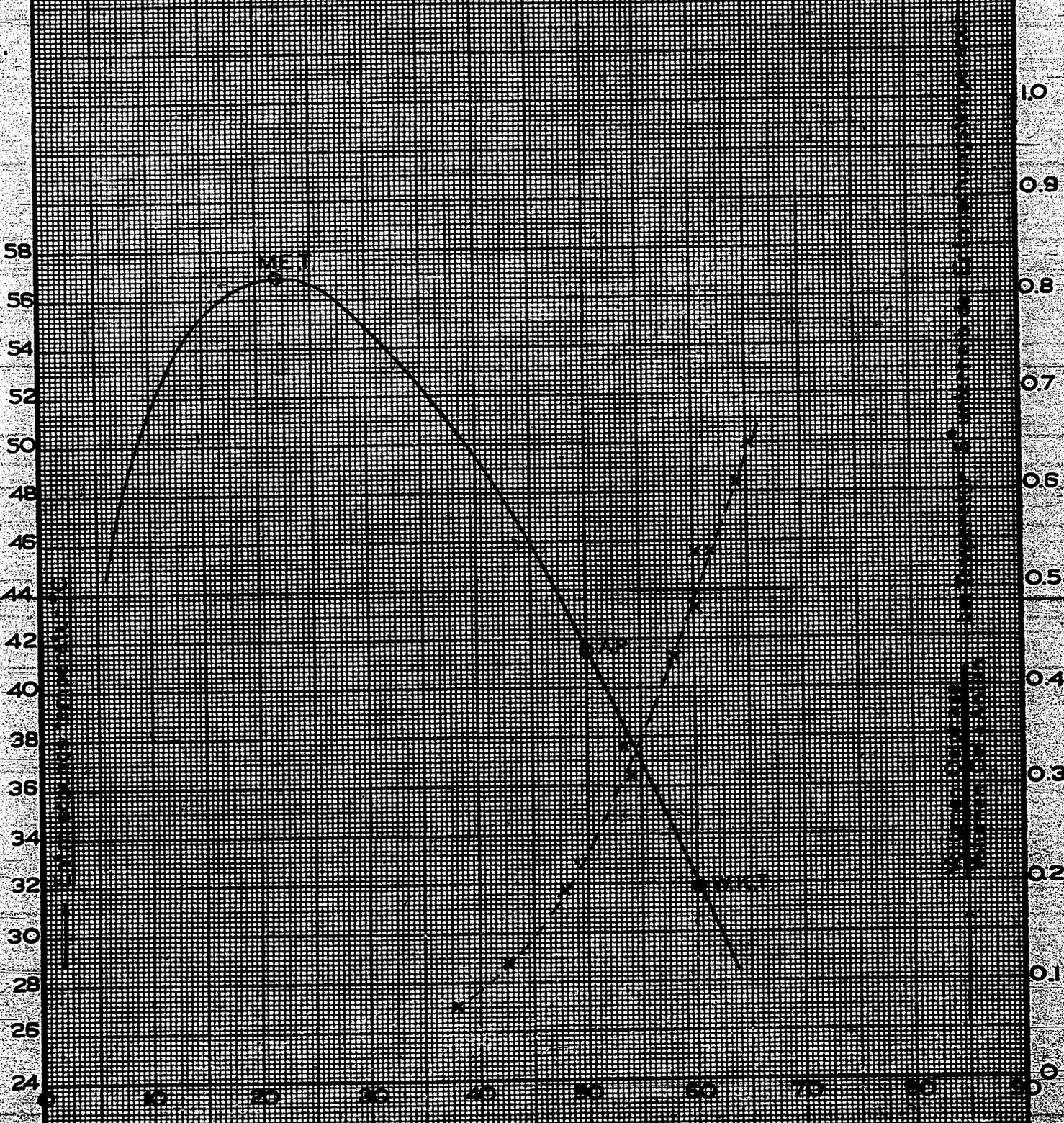
002327

FIG. 2



APPARATUR ZUR BESTIMMUNG DES ANILINPUNKTES
MIT ETWA 0.3 cm³ GEL

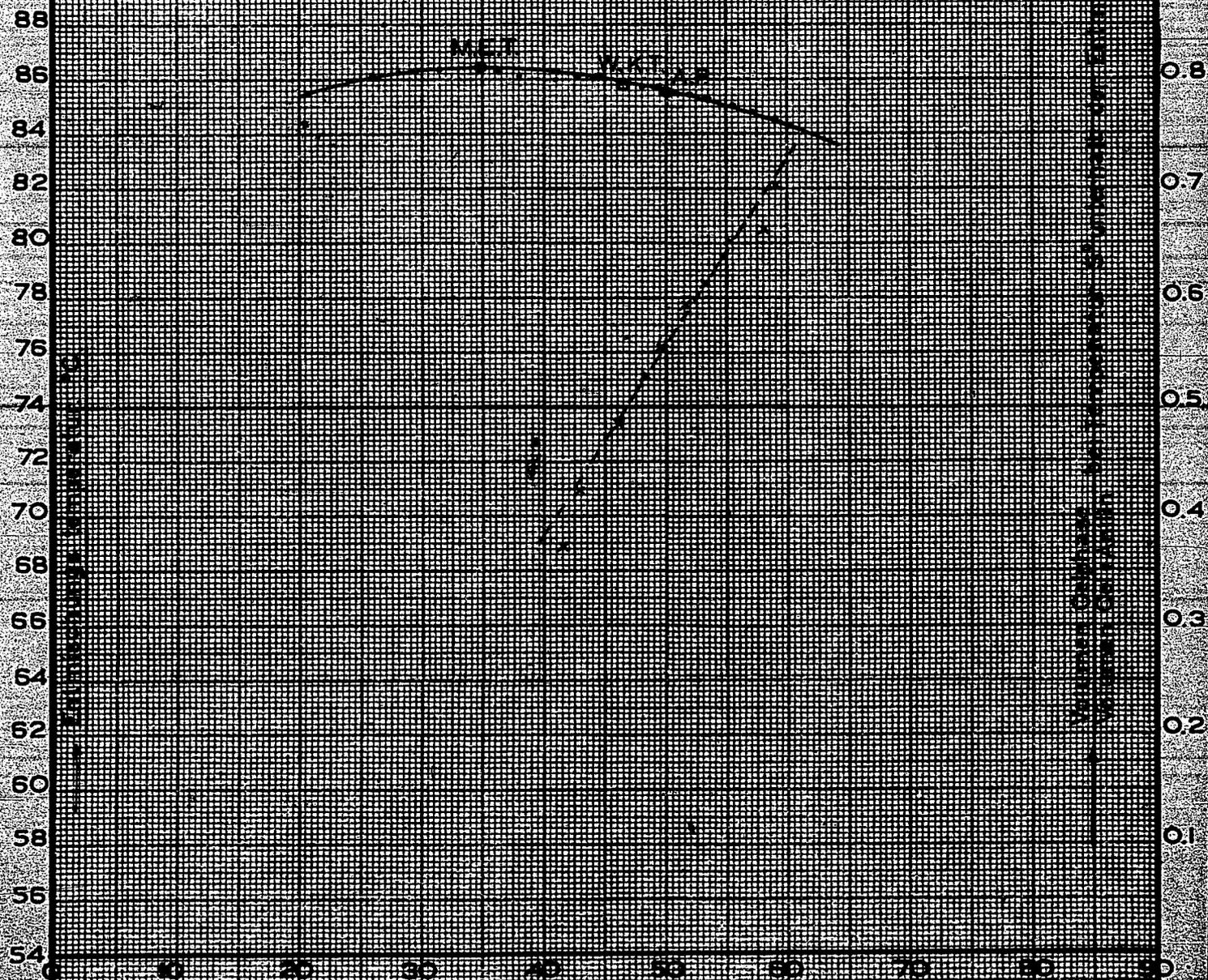
ENTMISCHUNGSPUNKT UND LÖSLICHKEIT DER PHASEVOLUMINA FÜR ÖL-ÖL



Vol % Öl in Öl-Anilinemischung

5034-1-B4

ENTMISCHUNGS KURVE UND LINIE DER PHASENVOLUMINA
FÜR OEL-XYL-ANILINMISCHUNG



Vol % Oel in Oel-Anilnmischung

6034-2-B4