

I A. Analyse und Kennzeichnung
von festen Paraffinkohlenwasser-
stoffen.

Dr. J. J. Leendertse

003130

3996-30/301 et al.

141

FEBRUAR 1942.IA. ANALYSE UND KENNZEICHNUNG VON FESTEN PARAFFIN-
KOHLENWASSERSTOFFEN.

(Dr. J. J. Leendertse)

EINLEITUNG.

Obwohl wegen Fehlen der betreffenden Unterlagen noch nicht genau bekannt ist, was die Rhenania mit der obengenannten Untersuchung bezweckt, geben die Mitteilungen des Herrn Prof. Zerbe gelegentlich seines Besuches im November 1941 doch einen Anhaltspunkt für die Formulierung des Auftrags. Fest steht, dass es sich u.a. um die Charakterisierung der Grundstoffe zur Bereitung synthetischen Schmieröls handelt und dass man dabei bereits an die Verwendung der sogenannten "Ringanalyse" und ähnlicher Methoden, die ein Bild der durchschnittlichen chemischen Zusammensetzung derartiger Produkte ergeben, gedacht hat.

Durch Anwendung dieser Methoden, teilweise mit Destillation, Extraktion und derartigen Trennungsmethoden kombiniert, dürfte man erhoffen, Daten über die nachfolgenden Grössen, welche für die technische Verwendung der Paraffine wichtige Faktoren darstellen, zu ermitteln :

1. das durchschnittliche Molekulargewicht
2. der durchschnittliche Gehalt an Paraffinen, Naphthenen, Aromaten und eventuellen ungesättigten Kohlenwasserstoffen
3. der durchschnittliche Verzweigungsgrad der Paraffine
4. die "Streuung" in Zusammensetzung und Molekulargewicht in Bezug auf die obengenannten Durchschnittswerte.

Obwohl wir sorgfältig erwogen haben, welche Untersuchungen nötig wären um für feste Paraffine als Grundstoff die obengenannten Grössen so genau wie möglich zu bestimmen, erscheint es uns prämatür ohne vorherige Rücksprache mit der Rhenania jetzt schon unser Untersuchungsschema auseinanderzusetzen. Uebrigens gibt es einige Punkte so allgemeiner Art, dass deren Untersuchung jedenfalls jetzt schon motiviert ist und die wir hier also etwas näher andeuten wollen.

Die Bestimmung des durchschnittlichen Molekulargewichtes von Kohlenwasserstoffmischungen ist wohl der zunächst in Betracht kommende Punkt. Einerseits ist genaue Kenntnis des Molekulargewichtes an sich bereits von Bedeutung für die vorliegende Paraffinunter-

suchung und bedürfen wir auch immer das genaue Molekulargewicht bei Anwendung der Ringanalyse und ähnlicher Methoden, andererseits sind jedoch die Klagen über die Unvollkommenheit der für Kohlenwasserstoffmischungen bestehenden Bestimmungsmethoden viele. ')

Mit Rücksicht darauf haben wir vor kurzem, noch ehe der Arbeitsplan der Rhenania eine feste Form angenommen hatte, eine ausführliche Untersuchung über die Verbesserung dieser Methoden angestellt. Die Resultate dieser Arbeit, die bestimmt auch für die Paraffinuntersuchung von Nutzen sein wird, sind in der Beilage zum vorliegenden Monatsbericht ausführlich auseinandergesetzt.

Als zweiter der oben erwähnten Punkte allgemeinerer Art springt die Methode der Ringanalyse ins Auge. Die heutige Form dieser Methode zeigt neben der soeben genannten Unvollkommenheit der Molekulargewichtsbestimmung noch andere Nachteile '), die noch umso störender sein werden wenn man sie auf so "extreme" Produkte wie feste Paraffine, in denen ein Typus Kohlenwasserstoff überherrscht, anwendet. Ein notwendiger Teil der geplanten Untersuchung wird denn auch sein: die Verbesserung der Ringanalysenmethodik im allgemeinen und die Aufgabe die Ringanalyse den besonderen Eigenschaften festen Paraffins anzupassen.

Einige Hilfsmethoden, die mit Rücksicht auf die Revision der Ringanalysenmethodik besonders Verbesserung bedürfen, sind :

- a) die Elementaranalyse,
- b) die Bestimmung des Anilinpunktes.

Beide Punkte sind von uns entamiert worden, und in dem vorliegenden Bericht geben wir eine Uebersicht der verrichteten Versuche zur genaueren Ausführung der Anilinpunktbestimmung. Diese Untersuchung ist noch im Gange.

Die bis heute verrichtete Arbeit zur Verbesserung der Elementaranalyse (wobei wir uns eine Genauigkeit der Wasserstoff- und Kohlenstoffbestimmung von wenigstens $\pm 0.03\%$ als Ziel setzten) beschränkte sich hauptsächlich auf das Studium der bestehenden Literatur und die Ausführung apparativer Vorbereitungen. Es scheint uns noch nicht angebracht jetzt schon über

) Siehe z.B. G.R. Schulze & J.C. Nicolas, Oel und Kohle 37, 617 (1941).

diesen Punkt zu berichten.

Schliesslich sei noch auf einen dritten Punkt hingewiesen, der für den Versuch, die Ringanalyse und ähnliche Methoden der Paraffinuntersuchung endgültig anzupassen, von unmittelbarer Bedeutung ist. Mit Rücksicht auf den empirischen Charakter der genannten Methoden liegt es auf der Hand die geplante Paraffinuntersuchung gleich mit Hilfe von Paraffinentypen, die von der Rhenania als wichtigst bezeichneten Paraffinen identisch sind, auszuführen. Ausserdem ist nur dann eine genügend allgemeine Grundlage für die Paraffinanalyse zu schaffen, wenn Produkte möglichst verschiedener Molekulargewichte zur Verfügung stehen. Es wäre also am zweckdienlichsten wenn uns von z.B. zwei oder drei charakteristischen paraffinischen Grundstoffen ein Produkt mit weiten Siedegrenzen zur Verfügung gestellt werden könnte. Für jeden dieser charakteristischen Paraffintype könnte dann die verlangte Streuung in Molekulargewicht durch Destillation der betreffenden Produkte erzielt werden.

FEBRUAR 1942.

IA. ANALYSE UND KENNZEICHNUNG VON FESTEN PARAFFIN-
KOHLENWASSERSTOFFEN.

(Dr. J. J. Leendertse).

UNTERSUCHUNGSTHEMA: Die Methodik der Bestimmung des Anilinpunktes von Kohlenwasserstoffmischungen.

EINLEITUNG :

Zur Erzielung einer grossen Genauigkeit der Aromatbestimmung in Paraffin und anderen Kohlenwasserstoffmischungen mit Hilfe der Ringanalyse ist u.a. eine genügend genaue Bestimmung des Anilinpunktes dieser Produkte erforderlich.

Das in den Shell-Laboratorien gangbare Verfahren nach S.A.M. Buch Methode 101/38 mag für verschiedene praktischen Zwecke genügend genau sein, es bietet jedoch keine Garantie, dass die für die Revision der Ringanalyse und deren Anpassung an der Paraffinuntersuchung verlangte absolute Genauigkeit von $\pm 0.2^\circ\text{C}$ wirklich erreicht wird. Ausserdem hat die S.A.M. Vorschrift den Nachteil, dass bei der Bestimmung ziemlich viel Oel (10 cm³) verbraucht wird, was besonders bei der Prüfung kleiner Muster Schwierigkeiten mit sich bringen kann.

Obenstehendes veranlasste uns zu einer Untersuchung, wobei wir uns zunächst als Ziel setzten einen Apparat und ein Verfahren auszuarbeiten, die für die Bestimmung des Anilinpunktes mit Hilfe kleiner Mengen Substanz geeignet sind; darauf wurde systematischer geprüft, welche Faktoren besonders die Reproduzierbarkeit und absolute Zuverlässigkeit der Anilinpunktsergebnisse beeinflussen.

Zusammenfassung der Untersuchung.

1. Der S.A.M. Buch-Vorschrift analog und auf Grund unserer früheren Erfahrungen machten wir einen Entwurf für einen Apparat zur Bestimmung des Anilinpunktes, der pro Bestimmung nur 3 cm³ der zu prüfenden Substanz fordert. Ausserdem wurde eine genau normalisierte Arbeitsmethode zur Ausführung der Bestimmung festgestellt. Apparatur und Arbeitsverfahren zeigen grundsätzlich eine grosse Übereinstimmung mit denen der S.A.M. Buch-Methode 101/38. Eine ausführliche Beschreibung wird zu seiner Zeit nach endgültigem Abschluss der Untersuchung im Schlussbericht über die Anilinpunktbestimmung gegeben werden.

2. Als zweiter Punkt der Untersuchung galt die Feststellung der Reproduzierbarkeitsgrenze der Anilinpunktergebnisse, wobei von der unter 1. genannten abgeänderten Apparatur und Arbeitsweise ausgegangen wurde. Um in dieser Hinsicht zu einer guten Einsicht zu gelangen, wurde von einer einzigen Oelfraktion (einem mittelmässig viskosen, nicht zu stark gefärbten paraffinösen Oel) der Anilinpunkt viele Male bestimmt; dabei wurde, ausgehend von der modifizierten Arbeitsmethode, jedesmal einer (und nicht mehr) der Bestimmungsumstände abgeändert und der Effekt der betreffenden Abänderung auf die Ergebnisse festgestellt. Auf diese Weise wurde gleichzeitig eine Kontrolle auf die Brauchbarkeit der modifizierten Apparatur und Arbeitsweise erhalten.

Auf diesem Wege wurde der Einfluss geprüft von:

- a) der Art der Vorbehandlung des gebrauchten Anilins. Es wurde sowohl destilliertes wie nicht-destilliertes Handelsanilin benutzt, mit oder ohne vorhergehende oder nachträgliche Behandlung des Anilins mit festem Natriumhydroxyd.
- b) der Vorbehandlung des geprüften Oels, besonders was den Feuchtigkeitsgrad anbelangt.
- c) gleichzeitiger Verdoppelung der für die Bestimmung benutzten Mengen Oel und Anilin.
- d) der Weise, auf die das Thermometer in die Flüssigkeit gestellt wird.
- e) der Weise und Geschwindigkeit des Rührens während der Bestimmung.
- f) der Weise und Geschwindigkeit der Abkühlung der Oel-Anilinmischung, nachdem diese durch Aufwärmen über dem Anilinpunkt zu einer homogenen Flüssigkeit gemacht worden ist.
- g) der Temperatur, die bei der unter f) genannten Vorheizung erreicht worden war (Erhitzung 5-35°C über dem Anilinpunkt, der etwa 86°C betrug).
- h) der Tatsache, dass die Bestimmung in einer Apparatur ausgeführt wird, die Zutritt von etwas atmosphärischer Luft (bzw. Feuchtigkeit und CO₂ in dieser Luft) zum Oel-Anilingemisch zulässt.
- i) der Durchsichtigkeit des Oel-Anilingemisches (Zusatz minimaler Spuren einer das Oel sehr dunkel färbenden Substanz).

Die vornehmsten Resultate dieses Teiles der Untersuchung sind:

- α Gegeben ein bestimmtes Anilinpräparat und ein auf bestimmte Weise vorbehandeltes Oelpräparat, ist, unter Berücksichtigung unserer Standard-Vorschrift, die Reproduzierbarkeit ausgezeichnet (die Ergebnisse der Bestimmung sind bis auf 0.1°C reproduzierbar, d.i. den Ablesefehler unseres Thermometers). Weiter stellte sich heraus, dass weitgehen-

de Variationen in den unter c bis einschl. i genannten Umständen keinen nennenswerten Einfluss auf die Bestimmungsergebnisse haben.

§ Dagegen ist auf die Vorbehandlung des Oeles und des Anilins die grösste Sorgfalt zu verwenden, da es sich hierbei um eine wesentliche Fehlerquelle handelt. Wie auch auf Grund der Literaturangaben zu erwarten war, ergaben unsere Analysenresultate, dass (neben eventuellen Verunreinigungen des Anilins) besonders der Feuchtigkeitsgehalt der Produkte eine grosse Rolle spielt.

Es stellte sich heraus, dass der Einfluss der verschiedenen Vorbehandlung des Anilins in unserem Falle zu einer Differenz in den Anilinpunktergebnissen von etwa 1°C führen könnte.

Infolge der Hartnäckigkeit, mit der das Anilin jedoch letzte Spuren Wasser angeblich festhält, haben wir bei unseren Versuchen noch keine Garantie, dass selbst die genaueste der von uns angewandten Behandlungen jede Feuchtigkeit endgültig entfernt hat. Allerdings konnten durch sorgfältige Destillation unter Fernhaltung von Feuchtigkeit aus der Atmosphäre, mit nachträglicher Trocknung der Destillate auf NaOH, gut reproduzierbare Anilinpräparate erhalten werden.

Die Beobachtungen in Bezug auf die Vorbehandlung des Oels überzeugten uns davon, dass in diesem Fall die Gefahr vor Fehler infolge aufgelösten Wassers viel weniger gross ist als bei Anilin; bei Oel hat man viel mehr Gefahr zu befürchten von Wasser, das in nicht-gelöstem Zustand anwesend ist (z.B. als mit dem blossen Auge kaum wahrnehmbare Tröpfchen). 0.1% Wasser steigerte den Anilinpunkt um etwa 0.5°C . Dass, wenigstens im vorliegenden Fall, die Wasserlöslichkeit in Oel bei 20°C zu gering ist um grosse Abweichungen im Anilinpunkt zu verursachen, ergab sich aus der Tatsache, dass das Oel sowohl nach Trocknen auf CaCl_2 oder CaSO_4 wie nach Schütteln mit warmem Wasser mit nachträglicher Abtrennung der Wasserphase, immer ganz gleiche Anilinpunkte aufwies. Als nächster Untersuchungspunkt kommt also in diesem Fall vor allem die Auffindung einer schnellen, zuverlässigen Methode zur Entfernung eventuell nichtgelösten Wassers in Betracht.

3. Schliesslich war es wichtig, zu wissen, ob der Gebrauch der aufs sorgfältigste vorbehandelten Anilinpräparate tatsächlich auch zu Anilinpunktergebnissen führte, die nicht nur reproduzierbar, sondern auch in absolutem Sinne richtig waren. Dazu wurde der Anilinpunkt eines reinen n-Heptanpräparates, wie von Wibaut c.s.) beschrieben, gemessen. Das von uns gefundene Er-

J.P. Wibaut, H. Hoog, S.L. Langedijk, J. Overhoff & J. Smittenberg, Rec. trav. chim. 58, 330 (1939).

gebnis lag etwa 0.4°C niedriger als der allgemein in der Literatur für n.Heptan angenommene Wert. Dies lässt vermuten, dass unsere besten Anilinpräparate für den beim Anfang unserer Untersuchung gestellten Zweck doch noch nicht rein genug waren.

SCHLUSSFOLGERUNGEN.

Es ist nicht schwer um, wenn man mit einem bestimmten Anilinpräparat und einem gegebenen Oel arbeitet, bei der Bestimmung des Anilinpunktes reproduzierbare Ergebnisse zu erreichen. Eine gute Reproduzierbarkeit gewährleistet jedoch keineswegs die Richtigkeit der Ergebnisse in absolutem Sinne. Mit Rücksicht darauf ist es von grosser Wichtigkeit, wie das gebrauchte Anilin und das untersuchte Oel vorbehandelt worden sind; besonders der Feuchtigkeitsgehalt spielt hierbei eine grosse Rolle.

GEPLANTE WEITERE UNTERSUCHUNG.

Wir beabsichtigen in nächster Zukunft eine Untersuchung zur Ausarbeitung einer allgemein anwendbaren, zuverlässigen und schnellen Vorbehandlungsmethode des Anilins und der zu untersuchenden Substanzen anzustellen.

IA. ANALYSE UND KENNZEICHNUNG VON FESTEN PARAFFIN-KOHLLENWASSERSTOFFEN.

(Dr. J. J. Leendertse)

UNTERSUCHUNGSTHEMA : DIE METHODIK DER BESTIMMUNG DES ANILINPUNKTES VON KOHLLENWASSER-STOFFMISCHUNGEN.EINLEITUNG.

Die im Februarbericht (Seite IA-4 bis einschl. 7) beschriebene Untersuchung hat herausgestellt, dass die Reproduzierbarkeit der Anilinpunktbestimmung einwandfrei ist, vorausgesetzt, dass ein bestimmtes Anilinpräparat und ein bestimmtes Öl verwendet werden. Die für reines n-Heptan erhaltenen Ergebnisse liessen jedoch vermuten, dass die von uns benutzten Anilinpräparate nicht rein genug waren um auch in absolutem Sinne richtige Anilinpunktwerte zu ergeben.

Obwohl auch bei diesen Versuchen der Reinigung und Trocknung der Präparate Aufmerksamkeit gewidmet wurde, war zweifellos die angewandte Reinigungsmethode noch nicht die weitgehendste, die sich denken lässt. Mit Rücksicht hierauf richteten wir unsere Untersuchung nunmehr vor allem auf eine weiterdurchgeführte Reinigung und Trocknung des Anilins. Daneben erschien es uns wichtig, zu prüfen, inwiefern und auf welche Weise gereinigte und getrocknete Präparate aufbewahrt werden können ohne sich innerhalb kurzer Zeit merklich zu verändern.

ZUSAMMENFASSUNG DER UNTERSUCHUNG.

Eine eingehende Reinigung von Handelsanilin, gleichfalls mit dem Zweck ein Präparat zu erhalten, das für sehr genaue Anilinpunktmessungen (in diesem Fall einer Anzahl reiner Kohlenwasserstoffe) geeignet ist, ist von Wibaut c.s. 1) beschrieben worden. Nach dieser Veröffentlichung waren die dabei erhaltenen Ergebnisse sehr zufriedenstellend. Grundsätzlich besteht diese Methode darin, dass das Anilin bei Siedetemperatur mit Norit behandelt und danach unter vermindertem Druck und unter besonderen Massnahmen (zur Verhinderung von Oxydation, Feuchtigkeitseindringung, usw.) einer scharfen Rektifikation unterworfen wird.

1) J. P. Wibaut, H. Hoog, S. L. Langedijk, J. Overhoff & J. Smittenberg, Rec. trav. chem. 58, 329 (1939).
Siehe für die Reinigung des Anilins besonders Seite 377.

Diese Methode wurde jetzt auch von uns angewandt, wobei wir während der endgültigen Rektifikation des Anilins eine aneinanderschliessende Reihe kleiner Fraktionen sammelten, die einzeln für die Bestimmung des Anilinpunktes von reinem n-Heptan gebraucht wurden. Auch wurde der Brechungsindex dieser Fraktionen bestimmt.

Aus diesen Messungen ergab sich, dass der Brechungsindex in den ersten Fraktionen einen kleinen allmählichen Anstieg (von 0.0005) aufwies und schliesslich (nachdem etwa 20% des Anilins destilliert war) einen völlig konstanten Wert ($n_D^{20} = 1.5858$) erreichte. Sogar der Destillationsrückstand (etwa 30% des Anilins) hatte den gleichen n_D^{20} . Der Anilinpunkt zeigte einen ganz ähnlichen Verlauf, jedoch mit diesem Unterschied, dass die ersten Fraktionen einen höheren Anilinpunkt für n-Heptan ergaben (höchster Wert $70,3^\circ\text{C}$) im Vergleich zum konstanten Wert von $69,5^\circ\text{C}$ für alle übrigen Fraktionen. Diese Resultate weisen auf eine genügende Reinheit der Anilinpräparate hin, umsomehr da der Verlauf in Brechungsindex und Heptan-Anilinpunkt bei den ersten Fraktionen ganz durch noch anwesende Spuren Feuchtigkeit in diesen Fraktionen erklärt werden kann. Für das Vorhandensein dieser Spuren gab es übrigens auch noch andere Andeutungen.

Es ist weiter noch eine andere Verunreinigung im Anilin zu erwarten, nl. Nitrobenzol. Auch dadurch könnte der Anilinpunkt zu niedrig ausfallen. Der Umstand aber, dass die letzten Destillatfraktionen und sogar der Rückstand einen völlig konstanten n_D^{20} und Heptan-Anilinpunkt ergeben, macht es sehr unwahrscheinlich, dass störende Mengen Nitrobenzol vorhanden sein sollten.

Unter Berücksichtigung der Tatsache, dass die in unserem vorigen Monatsbericht beschriebenen weniger sorgfältig gereinigten Präparate zu einem Anilinpunkt für Heptan von $69,6^\circ\text{C}$ führten, ist also zu schliessen, dass die besondere Reinigung des Anilins praktisch keine Verbesserung gebracht hat.

Uebrigens ist es bemerkenswert, dass das benutzte n-Heptanpräparat das gleiche war wie das von Wibaut c.s. 1) beschriebene; trotz der Tatsache, dass sowohl das Heptanpräparat wie die Reinigungsmethode den von Wibaut c.s. beschriebenen ganz gleich waren, bleiben unsere Ergebnisse unterhalb der von Wibaut c.s. selbst gefundenen Werte. Letztgenannter Autor erwähnt nl. als Anilinpunkt für n-Heptan $70,1$ (kritische Lösungs-temperatur), was nach unseren Messungen mit einem Anilinpunkt (50:50 Vol.%) von $70,0^\circ\text{C}$ übereinstimmt. Dass der gefundene Unterschied nicht auf Thermometerfehler zurückzuführen ist, wurde durch genaue Eichung unserer Thermometer nachgewiesen. Auch machte eine wiederholte scharfe Fraktionierung der obenerwähnten Anilinfraktionen mit konstantem Brechungsindex den Unterschied nur noch grösser (Anilinpunkt von n-Heptan mit der dabei erhaltenen Hauptfraktion $69,3^\circ\text{C}$). Dass auch Veränderungen im

Heptan während dessen längerer Aufbewahrung nicht die Unterschiede verursachten, wurde durch Bestimmung des Brechungsindex, sowie durch scharfe Rektifikation mit anschliessender erneuter Anilinpunktsbestimmung nachgewiesen. Längere Trocknung des Heptans über festem NaOH verursachte eine weitere Senkung des Anilinpunktes um $0,4^{\circ}\text{C}$. Schliesslich bewirkte auch längere Trocknung unseres Anilinpräparates über festem NaOH noch einen weiteren Fall von $0,3^{\circ}$, so dass endlich für den Anilinpunkt reinen n.Heptans sogar ein Wert von $68,8^{\circ}\text{C}$ erreicht wurde. Auch diese Erfahrungen überzeugten uns davon, dass Spuren Feuchtigkeit sehr leicht zu grösseren Unterschieden führen können, die auch bei äusserst sorgfältiger Ausführung der Untersuchung kaum zu vermeiden sind.

Dass wir soviel Wert auf eine Uebereinstimmung zwischen dem Anilinpunkt von n.Heptan nach Wibaut c.s. und unseren Messungen legen, findet seinen Grund darin, dass der Wert von Wibaut c.s. durch mehrere andere Literaturwerte, von Forschern mit einem sehr guten Ruf auf dem Gebiete der Reinigung und Analyse von Kohlenwasserstoffen herrührend²⁾, bestätigt wird.

Doch glauben wir auf Grund der obenstehenden Angaben jedenfalls sagen zu dürfen, dass es eine Ungewissheit in Bezug auf die Zuverlässigkeit des in der Literatur als richtigst angenommenen Anilinpunktes von n.Heptan gibt; dies gilt umso mehr als es auch noch andere Literaturdaten gibt, die mehr unseren Ergebnissen entsprechen. Das Ungewissheitsmass im Anilinpunkt von n.Heptan ist gleichzeitig ein Mass für die Ungewissheit in den übrigen bekannten Anilinpunktsdaten.

Jedenfalls ist aus dem Vorstehenden zu schliessen, dass das Erhalten sehr genauer Anilinpunktswerte auf direktem Wege (d.h. durch die Bereitung absolut reinen und trocknen Anilins für jeden einzelnen Fall) äusserst schwierig ist. Für praktische Zwecke möchten wir denn auch einer "indirekten, relativen" Bestimmung des Anilinpunktes den Vorzug geben, in der Weise, dass man nach einer einfachen Reinigung des Anilins das so erhaltene Präparat auf den damit gefundenen Anilinpunkt eines allgemein zugänglichen reinen Kohlenwasserstoffes "leicht". Unsere Erfahrung hat uns gelehrt, dass es viel leichter ist ein Kohlenwasserstoffpräparat mit reproduzierbarem und konstantem Feuchtigkeitsgehalt zu bereiten als ein absolut reproduzierbares Anilinpräparat zu erhalten. Wir beabsichtigen denn auch, die Möglichkeit dieses "indirekten" Vorganges zu studieren.

2) M.M.Hicks-Bruun & J.H.Bruun, J.Res.Nat.Bureau Standards 8, 525 (1932); A.F.Shephard, A.L.Henne & T.Midgley, J.Am. Chem.Soc. 53, 1948 (1931); G.Edgar & G.Calingaert, J.Am.Chem.Soc. 51, 1540 (1929).

Schliesslich wurde die Weise von Aufbewahren des Anilins nach der Destillation näher betrachtet. Dazu wurde ein Teil unserer reinsten Anilinpräparate während 11 Tagen aufbewahrt, und zwar:

- a) über wasserfreiem Na_2SO_4
- b) über wasserfreiem CaSO_4
- c) über festem NaOH
- d) ohne Trockenmittel

(in allen Fällen in gut verschlossenen Flaschen mit eingeschliffenem Glasstöpsel, unter Stickstoff und im Dunkeln).

Dabei stieg der Heptan-Anilinpunkt der Präparate auf Na_2SO_4 und CaSO_4 um 0.2°C ; das Präparat ohne Trockenmittel änderte sich nicht; das Präparat auf NaOH wies nach 11 Tagen einen um 0.3°C niedrigeren Heptan-Anilinpunkt auf.

SCHLUSSFOLGERUNGEN.

Obwohl grosse Sorgfalt auf die Reinigung und Trocknung des Anilins verwendet wurde, bleibt ein wesentlicher Unterschied zwischen den bedeutendsten Literaturdaten über den Anilinpunkt von n-Heptan und unseren Ergebnissen bestehen. Die gemachten Erfahrungen lassen jedoch Zweifel an der Zuverlässigkeit dieser Literaturdaten aufkommen und rechtfertigen die Vermutung, dass im allgemeinen der schwierigen völligen Feuchtigkeitsentfernung aus dem Anilin zu wenig Aufmerksamkeit gewidmet worden ist. Jedenfalls ist zur Genüge bewiesen worden, dass es äusserst schwierig ist, das Anilin einwandfrei zu reinigen und zu trocknen, und dass dies übrigens für praktische Zwecke auch kaum in Frage kommt.

GEPLANTE WEITERE UNTERSUCHUNG.

Wir beabsichtigen, in der nächsten Zukunft die Ausarbeitung einer "indirekten" Methode zur genauen Bestimmung des Anilinpunktes vorzunehmen.

IA. ANALYSE UND KENNZEICHNUNG VON FESTEN
PARAFFINKOHLLENWASSERSTOFFEN.

(Dr. J. J. Leendertse)

UNTERSUCHUNGSTHEMA : DIE GENAUE ELEMENTARANALYSE VON
KOHLLENWASSERSTOFFMISCHUNGEN.

EINLEITUNG.

Zu den vor allem erforderlichen Hilfsmitteln, die zur Verbesserung der Ringanalysenmethodik im allgemeinen, sowie zur Anpassung der Ringanalyse an den besonderen Eigenschaften fester Paraffine, zur Verfügung stehen sollen, gehört die sehr genaue Elementaranalyse von Kohlenwasserstoffmischungen.

bedeutungsvoll
Einerseits brauchen wir diese bei der Prüfung der Analysenmethodik für vollkommen gesättigte Kohlenwasserstoffmischungen zur genauen Kontrolle des Zusammenhangs zwischen spezifischer Refraktion und Wasserstoff- und Kohlenstoffgehalt, bzw. der damit zusammenhängenden Ringanzahl pro Molekül, oder des Prozentsatzes Naphthen und Paraffin.

Andererseits ist eine genaue Elementaranalyse aromatischer Verbindungen im Vergleich zu der Elementaranalyse der durch vollständige Hydrierung daraus erhaltenen Produkte erforderlich um die bei der Ringanalyse üblichen empirischen Faktoren zur Berechnung des Gehaltes an Aromaten, Naphthenen und Paraffinen aus der spezifischen Refraktion, dem Molekulargewicht und dem Anilinpunkt überprüfen (und eventuell berichtigen) zu können.

auf der anderen Seite
Um einen Eindruck der verlangten Genauigkeit zu geben, sei erwähnt, dass ein Unterschied von etwa 0.02% im Wasserstoffgehalt für gesättigte Kohlenwasserstoffmischungen einer Differenz von 1% im Naphthengehalt entspricht.

In der Literatur haben bereits einige Autoren derartige Genauigkeiten erwähnt. Wir entschlossen uns daher, die zur Verfügung stehenden Literaturdaten und Erfahrungen, insofern sie unseren Zwecken dienen könnten, zu sammeln, in der Absicht, schliesslich eine Apparatur und Arbeitsweise zu entwerfen, die ~~redlicherweise erwarten liessen~~, dass sie uns in die Lage versetzen würden die verlangte Genauigkeit von $\pm 0.02 - \pm 0.03\%$ im Wasserstoffgehalt zu erzielen. Beim Entwurf dieser Apparatur und Arbeitsweise wurden die Ergebnisse einiger vorbereitenden Versuche benutzt.

ZUSAMMENFASSUNG DER VERRICHTETEN ARBEIT.

Nach der bereits erwähnten Literaturnachforschung nahmen wir einige vorbereitende Versuche und Messungen vor. Darauf machten wir einen Entwurf für eine geeignete Apparatur und Arbeitsweise um schliesslich die eigentliche experimentelle Arbeit, die Konstruktion der Apparatur, auszuführen. Bei dieser Arbeit lag die Absicht vor, die Untersuchung vorläufig nur auf Kohlenwasserstoffmischungen, die keinen Schwefel oder Stickstoff (oder eventuell Halogen) enthalten, zu beschränken.

Abb. 1 stellt eine schematische Uebersicht der aufgestellten Apparatur dar, während in Abb. 2 einige Details der zur Absorption des bei der Verbrennung gebildeten Wassers und Kohlendioxyds benutzten Gefässe zusammengestellt sind.

Bauplan der Apparatur in Abbildung 1

Einige der wichtigsten Einzelheiten über die gewählte Form der Apparatur und die gewählten Versuchsbedingungen werden nachstehend aufgeführt :

1. Die Verbrennungen werden mit 200 - 300 mg Substanz ausgeführt. In diesem Falle genügt für die Wiegungen noch gerade eine gute analytische Waage des üblichen Typus.
2. Die Verbrennung wird in einem Strom reiner Luft konstanter Geschwindigkeit ausgeführt. (Bei Anwendung von Sauerstoff ist die Gefahr vor unvollständiger Verbrennung zwar geringer, dagegen nimmt jedoch die Gefahr vor Explosionen im Verbrennungsrohr stark zu.)
3. Zur Vermeidung von Fehlern durch eventuelle Verunreinigungen der Luft mit Kohlenwasserstoffen, Wasser, CO_2 , usw., wird die Luft vorgereinigt unter Umständen, die denen in der Verbrennungsapparatur während der Verbrennung entsprechen.
4. Als Füllung des Verbrennungsrohres wird bei Kohlenwasserstoffmischungen, die keinen Schwefel oder Stickstoff enthalten, Kupferoxyd gewählt.
5. Zur Gewährleistung einer gleichmässigen, gut regulier- und kontrollierbaren Heizung der Apparaturteile erfolgt diese ganz elektrisch; dabei werden aufklappbare Öfen derartiger Konstruktion benutzt, dass die Temperatur über die ganze Länge des Ofenrohres nahezu konstant ist.
6. Um eine vollständige Verbrennung der Muster zu sichern soll die Temperatur im Verbrennungsofen bis zu etwa 850°C gesteigert werden. Ausserdem soll die Verdampfung der zu verbrennenden Substanz sehr langsam erfolgen (z.B. 3 Stunden für 200 mg Substanz).

7. Zur Absorption des Wassers wird anhydrisches Magnesiumperchlorat, und nachträglich P_2O_5 , angewandt; für die Absorption von CO_2 benutzen wir Natronasbest, gleichfalls in Verbindung mit P_2O_5 . Um den Schwierigkeiten, die beim Zusatz grosser Mengen Wasser an $MgClO_4$ auftreten, vorzubeugen, wird die grösste Wassermenge⁴ vorher in einen besonders dazu entworfenen Apparat kondensiert. Es besteht die Gefahr, dass bei der Kondensation des Wassers während der Verbrennung wesentliche Mengen CO_2 in den Kondensat auflösen. Um dadurch entstehenden Fehlern vorzubeugen wird das Wasser während der Verbrennungsperiode in einer "Vorkondensationsvorrichtung" zur Kondensation gebracht; nach Ablauf der Verbrennung wird es wieder verdampft und in das eigentliche Kondensationsgefäss niedergeschlagen (während dieser Behandlung wird trockne reine Luft übergeleitet; die Apparatur soll vollständig montiert sein).
8. Das Wiegen und Behandeln der Absorptionsgefässe soll derart erfolgen, dass eine Genauigkeit der Gewichte bis auf ± 0.1 mg gesichert ist. Alle Gewichte bzw. Gewichtsunterschiede sollen auf Vakuum umgerechnet werden, unter Berücksichtigung der Temperatur, des Barometerstandes und des Feuchtigkeitsgrades der Luft. Auch soll man bei der Berechnung der Gewichtszunahme der Absorptionsgefässe die Volumenzunahme der Absorptionsmittel bei der Absorption von H_2O und CO_2 berücksichtigen. Zur Vermeidung von Fehlern in der Gewichtsänderung der Absorptionsgefässe infolge Unterschiede im aufwärtischen Druck der Luft und im Gewicht der Feuchtigkeitshäutchen an der Glaswand, machen wir immer Gebrauch von Taragefässen mit gleichem Volumen und gleicher äusserer Glasoberfläche. Eine wesentliche Fehlerquelle wäre ausgeschaltet, wenn in einem Raum mit konstanter Temperatur und konstantem Feuchtigkeitsgrad gearbeitet werden könnte. Noch zu prüfen ist, ob der Vorteil der kleineren Korrekturen infolge Füllung der Absorptionsröhrchen nach der Analyse mit Wasserstoff die Nachteile dieser Behandlung ausgleicht.
9. Schliesslich sei noch auf die Konstruktion des Verbrennungsrohres hingewiesen, die es ermöglicht ohne Unterbrechung des Luftstromes und mit einer Minimumgefahr vor Einbringung von Luft und CO_2 aus der Atmosphäre das Schiffchen mit der zu verbrennenden Substanz in das Verbrennungsrohr einzuführen. Durch Benutzung von Verbindungsröhrchen mit zwei inneren Schliffen wurde der Gebrauch von inneren Schliffen an den Absorptionsröhrchen selbst, was der Erzielung eines konstanten Gewichtes im Wege stehen kann, völlig vermieden.

Obenstehende Punkte werden zusammen mit den in den Abbildungen 1 und 2 gemachten Angaben zu einem guten Verständnis der genannten Abbildungen genügen.

GEPLANTE WEITERE UNTERSUCHUNG :

Für weitere Untersuchung sind zunächst die nachstehenden Punkte zu berücksichtigen :

- 1°. Eichung unserer Gewichte.
- 2°. Kontrolle unserer Waage.
- 3°. Kontrolle auf die Reproduzierbarkeit und Zuverlässigkeit der Wiegung der Absorptionsgefässe, auch mit Rücksicht auf die Behandlungsweise dieser Gefässe während der Analyse (Anbringen und Entfernen von Spuren Fett, elektrische Ladungen, usw.).
- 4°. Ausarbeitung der Berechnungsmethode im Zusammenhang mit den anzubringenden Korrekturen, und Bestimmung der Volumenzunahme der Absorptionsmittel bei der Absorption von H_2O und CO_2 .
- 5°. Studium der Vor- und Nachteile der Füllung der Absorptionsröhrchen mit Wasserstoff nach Ausführung der Analyse.
- 6°. Ausführung einer grösseren Serie Versuchsanalysen mit einem Kohlenwasserstoff einwandfreier Reinheit.

ABBILDUNG. I.

APPARAT ZUR BESTIMMUNG DES C-UND H-GEHALTES IN ORGANISCHEN VERBINDUNGEN.

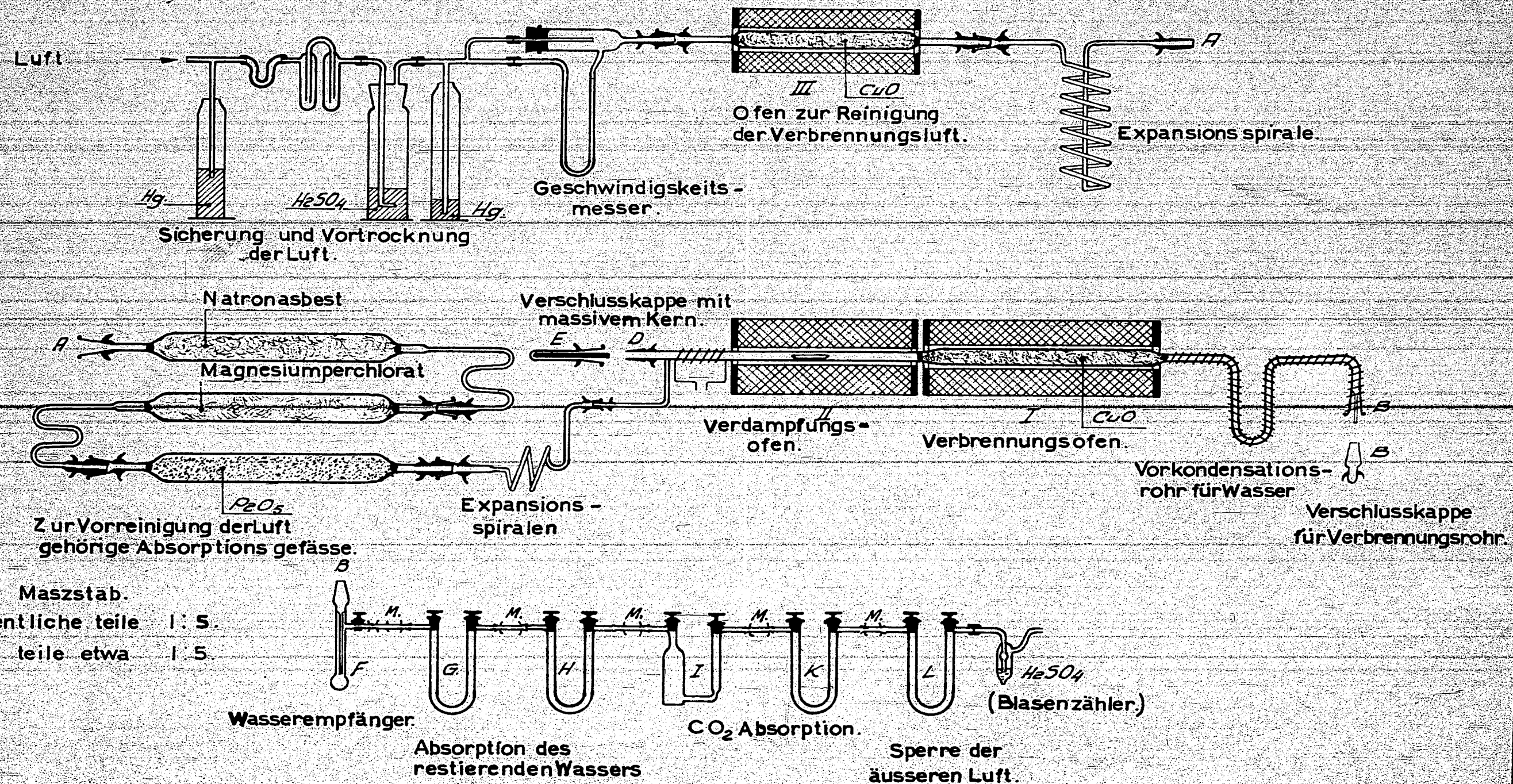
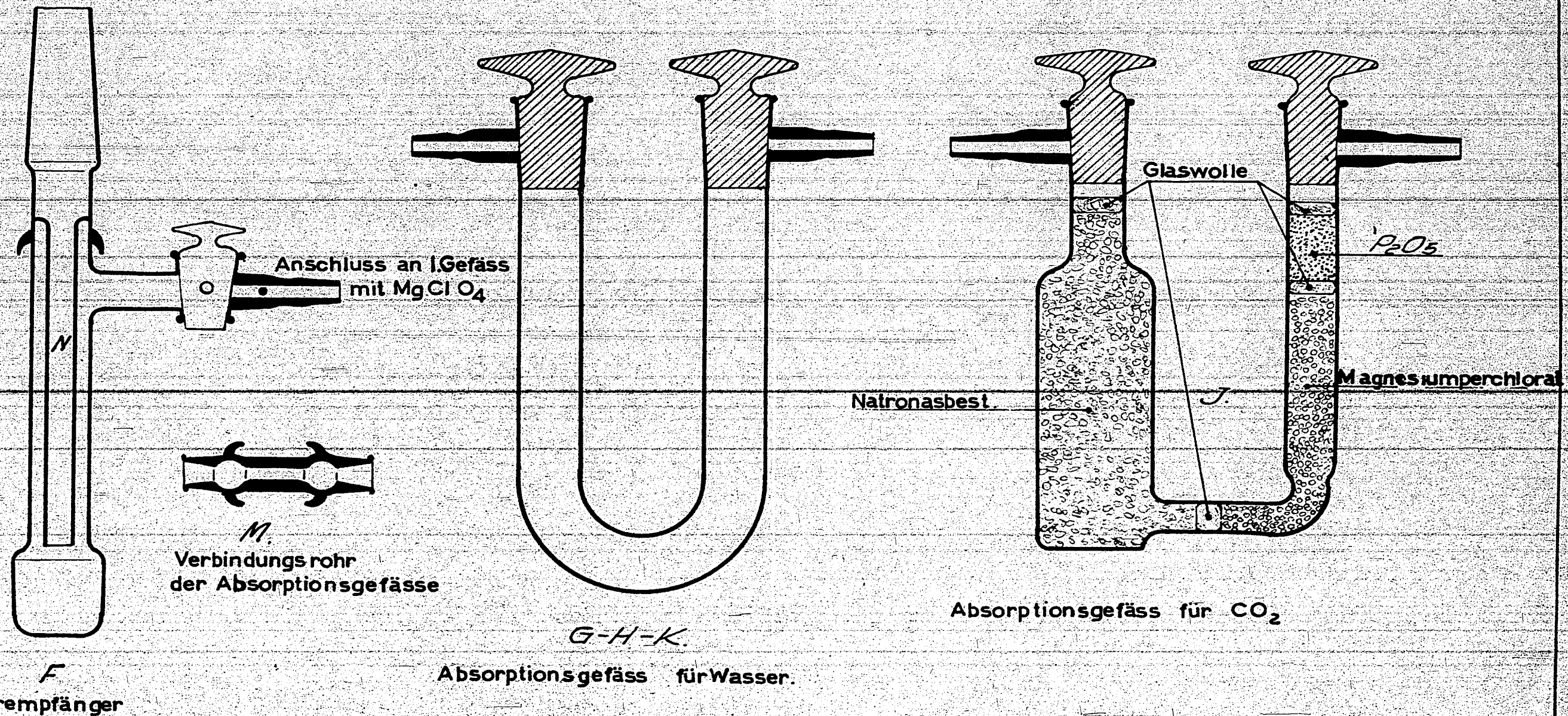


ABBILDUNG 2

ABSORPTIONSGEFÄSSE FÜR C-UND H-BESTIMMUNG IN ORGANISCHEN VERBINDUNGEN.

(NATÜRLICHE GRÖSSE.)

Anschluss an
Verbrennungsrohr.

Wasserempfänger

Absorptionsgefäss für Wasser.

Absorptionsgefäss für CO_2

APRIL 1942

I A 8 -

I A. ANALYSE UND KENNZEICHNUNG VON FESTEN-
PARAFFINKOHLENWASSERSTOFFEN.

(Dr. J. J. Leendertse)

UNTERSUCHUNGSTHEMA : DIE METHODIK DER BESTIMMUNG DES
ANILINPUNKTES VON KOHLENWASSERSTOFF-
MISCHUNGEN.

EINLEITUNG :

Im Märzbericht (Seite I A 8 bis einschl. 11) beschrieben wir den Einfluss einer eingehenden Reinigung des Anilins auf die Ergebnisse bei der Bestimmung des Anilinpunktes von n-Heptan. Die Resultate dieser Untersuchung erweckten einigen Zweifel in Bezug auf die Zuverlässigkeit der Literaturdaten über den Anilinpunkt dieses Kohlenwasserstoffes. Jedenfalls ergab sich sichtlich, dass es besonders schwierig ist das Anilin einwandfrei zu reinigen und zu trocknen; die Schwierigkeiten waren derart, dass eine solche eingehende Reinigung und Trocknung nicht für regelmässige, praktische Anwendung in Betracht kommt.

Mit Rücksicht hierauf sind jetzt einige Messungen durchgeführt, die zum Zweck hatten, die Möglichkeit einer "indirekten, relativen" Bestimmung des Anilinpunktes zu prüfen. Dabei beabsichtigten wir die gründliche Reinigung und Trocknung des Anilins durch eine einfach anzuwendende Reinigung zu ersetzen, mit anschliessender "Eichung" des so erhaltenen Anilinpräparats auf den Anilinpunkt eines reinen Kohlenwasserstoffes.

Dieses Verfahren bringt jedoch u.a. die Anforderung mit sich, dass der Anilinpunkt des betreffenden reinen Kohlenwasserstoffes genau bekannt sein soll. Da n-Heptan aus verschiedenen Gründen als Standardkohlenwasserstoff empfehlenswert wäre, ist es eine unangenehme Tatsache, dass wir auf Grund unserer früheren Untersuchung unseren Zweifel über die Zuverlässigkeit der Literaturdaten über den Anilinpunkt dieses Kohlenwasserstoffes aussprechen müssen. Um in dieser Hinsicht noch nähere Angaben zu erhalten, wurde noch einmal zur Reinigung des Anilins übergegangen, jetzt aber unter Anwendung einer anderen Reinigungsmethode als im vorigen Bericht beschrieben.

ZUSAMMENFASSUNG DER UNTERSUCHUNG.

a) Der Gebrauch eines nicht ganz reinen Anilinpräparats, auch wenn man es auf einem reinen Kohlenwasserstoff "reicht", ist nur dann zulässig, wenn die Verunreinigungen des Anilins immer eine gleich grosse Abweichung im Anilinpunkt bewerkstelligen, unabhängig von der Zusammensetzung des Produktes, dessen Anilinpunkt bestimmt wird, bzw. dem Wert des Anilinpunktes an sich.

Um diesbezüglich über nähere Angaben verfügen zu können, wurde von einer Anzahl Öle, die in Zusammensetzung und Molekulargewicht verschieden sind, der Anilinpunkt mit Hilfe von drei unterschiedlichen Anilinpräparaten bestimmt. Davon war das erste durch einfache Destillation von auf NaOH getrocknetem Handelsanilin erhalten, wobei 15% Vorlauf entfernt und die folgenden 50% als zu verwendendes Präparat aufgefangen wurden; das zweite Anilinpräparat wurde aus dem ersten bereitet durch Zusatz von etwa 0,6% Wasser; auf gleiche Weise wurde das dritte Präparat bereitet, indem etwa 5% Nitrobenzol in das erstgenannte Präparat gelöst wurde. Die Steigerung, die der Anilinpunkt von n-Heptan durch den Wasserzusatz erfuhr, betrug $3,2^{\circ}\text{C}$, die Senkung infolge des Nitrobenzolzusatzes $2,3^{\circ}\text{C}$. Die Zusammensetzung der untersuchten Öle variierte von stark paraffinisch (mit wenig Aromat) zu überwiegend naphthenisch (ohne Aromat) und stark aromatisch.

Der Einfluss des Wasser- und Nitrobenzol-Zusatzes zum Anilin auf den Anilinpunkt der verschiedenen Öle zeigte sich wenn auch nicht ganz, doch aber genügend konstant für den gestellten Zweck. Die Resultate lassen erwarten, dass man auch im allgemeinen ohne Bedenken mit auf oben angeführte einfache Weise durch Destillation gereinigten Anilinpräparaten arbeiten kann, unter der Bedingung, dass die dabei anzuwendende Anilinpunktskorrektur nicht mehr als etwa $1,0^{\circ}\text{C}$ beträgt.

b) Eine zweite Frage war, welcher Kohlenwasserstoff als Standard für die "Eichung" des Anilins zu empfehlen sei. Unsere Wahl fiel auf n-Heptan; der Anilinpunkt dieses Kohlenwasserstoffes liegt bei einer geeigneten Temperatur; n-Heptan ist verhältnismässig leicht in reinem Zustande herzustellen, für die physikalischen Konstanten (n_D^{20} , $d_{20/4}$, Siedepunkt, Erstarrungspunkt) sind in der Literatur genügend genaue und zuverlässige Werte erwähnt. Infolge der Anwendung von n-Heptan als primären Standard bei den Oktanzahlmessungen sind sogar sehr reine Präparate im Handel erhältlich, die unmittelbar für unseren Zweck dienen können. Wir verfügten auf diese Weise über das von der Californian Chemical Co. als primären Oktanzahl-Standard verhandelte n-Heptan, wovon

einige physikalische Konstanten vom National Bureau of Standards in Washington bestimmt wurden: n_D^{20} 1,38775,
 $d_{20/4}$: 0,68366, Siedepunkt/760 mm : 98,39°C, Erstarrungspunkt : -90,66°C.

Bei der Beantwortung der Frage welcher Wert für den Anilinpunkt von n-Heptan bei der Eichung des Anilins anzunehmen ist, stossen wir jedoch auf Schwierigkeiten: obwohl mehrere anerkannte Autoren einen Anilinpunkt von 70,0 - 70,1°C erwähnen, fanden wir nach gründlicher Reinigung des Anilins einen Wert, der mehr als 1°C niedriger lag. Obwohl wir nicht garantieren können, dass unser Anilin absolut rein war, ist es jedoch sehr unwahrscheinlich, dass dieser ziemlich grosse Anilinpunktunterschied nur auf Unreinheit oder ungenügende Trocknung zurückzuführen wäre (vgl. vorigen Monatsbericht).

Um in dieser Hinsicht noch nähere Angaben zu erhalten, reinigten wir noch eine neue Menge Anilin, jetzt aber auf anderem Wege als früher. Unsere Reinigungsmethode bestand in grossen Zügen aus dem Präzipitieren von Handelsanilin als Anilinoxalat (mit Hilfe einer gesättigten Lösung von Oxalsäure in Aethylalkohol), abfiltrieren des Präzipitates und Auswaschen mit Aethylalkohol, Umkristallisierung des Oxalats und Regeneration des Anilins aus dem gereinigten Oxalat durch Dampfdistillation unter tropfenweisem Zusetzen einer konzentrierten NaOH-Lösung. Das erhaltene Produkt wurde darauf nach einer Trocknung fraktioniert, und danach die Hauptfraktion einige Tage über NaOH getrocknet. Der Anilinpunkt reinen (nicht eigens vorgetrockneten) n-Heptans betrug bei Anwendung dieses Präparates 69,4°C, so dass sich auch hier eine Abweichung vom Literaturwert vorfand. Da auch in diesem Falle noch keine absolute Reinheit des Anilins erreicht worden war (wie z.B. aus einer schwachen Neigung der Erstarrungskurve ersichtlich) soll die endgültige Antwort auf die Frage nach dem Anilinpunkt von n-Heptan augenblicklich unterbleiben. Angesichts der gemachten Erfahrungen gelangten wir zu der Ueberzeugung, dass die Erledigung dieser Frage, d.h. die absolut zuverlässige Reinigung des Anilins, soviel Zeit und Mühe fordern würde, dass es jetzt nicht zu verantworten wäre, sich in dieser Richtung weiter zu bemühen. Mehr angebracht erscheint es uns, unter den gegebenen Verhältnissen 70,0°C für den Anilinpunkt von n-Heptan als Eichwert für unser Anilin anzunehmen. Wir wählten gerade diesen Wert, da wir aus der Literatur den Eindruck gewannen, dass meistens mit Anilinpräparaten gearbeitet wird, die einen Heptan-Anilinpunkt von etwa 70°C ergeben (so sind z.B. die meisten reinen Kohlenwasserstoffe mit derartigen Präparaten gemessen worden); sobald der Heptan-Anilinpunkt definitiv bekannt sein wird, können alle Messungen und Graphiken, die auf der Basis von 70,0° erhalten worden sind, mittels einer konstanten Korrektur auf den richtigen Wert reduziert werden.

SCHLUSSFOLGERUNG.

Die verrichteten Messungen zur Prüfung ob bei der Anilinbereitung eine einfache Reinigung mit anschliessen der "Eichung" des Anilins durch Bestimmung des Anilinpunktes eines reinen Kohlenwasserstoffes genügt, ergaben befriedigende Resultate.

Als reinen Kohlenwasserstoff wird zu diesem Zwecke n-Heptan vorgeschlagen; vorläufig wird der gangbare Literaturwert für den Anilinpunkt dieses Kohlenwasserstoffes 70,0°C als Eichwert (Volumenverhältnis Heptan : Anilin = 1 : 1) eingehalten.

GEPLANTE WEITERE UNTERSUCHUNG.

Es soll überprüft werden, inwieweit es empfehlenswert wäre bei Anwendung der Ringanalyse den Anilinpunkt bei einem Volumenverhältnis Oel : Anilin = 1:1 durch die "maximale Lösungstemperatur" von Oel und Anilin oder aber durch die "wirkliche kritische Lösungstemperatur" zu ersetzen.

I A. ANALYSE UND KENNZEICHNUNG VON FESTEN PARAFFINKOHLLENWASSERSTOFFEN.

(Dr. J. J. Leendertse)

UNTERSUCHUNGSTHEMA : DIE GENAUE ELEMENTARANALYSE VON KOHLLENWASSERSTOFFMISCHUNGEN.

(Fortsetzung von Seite I A 15)

EINLEITUNG.

Der vorige Monatsbericht über obengenanntes Thema enthielt die wichtigsten Punkte betreffend die entworfene Apparatur und Arbeitsweise zur Bestimmung des wasserstoff- und Kohlenstoffgehaltes mit einer Genauigkeit von etwa $\pm 0,02 - 0,03\%$.

Die zu diesem Zweck in Bereitschaft gebrachte Apparatur wurde im vorigen Bericht schematisch dargestellt.

Einer der wesentlichen Teile einer genauen Bestimmung des Kohlenstoff- und wasserstoffgehaltes ist die genaue Wägung der Absorptionsröhrchen bzw. der Menge zu verbrennender Substanz. Es lag denn auch auf der Hand, uns vor der Ingebrauchnahme der aufgestellten Apparatur einer genügenden Genauigkeit unserer Wägungen zu sichern. Mit Rücksicht hierauf entschlossen wir uns zunächst zu

- a) einer genauen Eichung der gebrauchten Gewichte;
- b) einer Kontrolle der zu benutzenden analytischen Waage, und
- c) der Feststellung der richtigen Behandlungsweise der Absorptionsgefäße vor derer Wägung, letzteres mit Rücksicht auf die Feuchtigkeits- und Fett-Häutchen an der Glasoberfläche, usw.

ZUSAMMENFASSUNG DER UNTERSUCHUNG.

Unsere Wägungen sind einerseits dadurch beschränkt, dass uns momentan für die Untersuchung nur eine gute analytische Waage des gewöhnlichen Typus zur Verfügung steht, andererseits dadurch, dass zur Erzielung einwandfreier Resultate eine sehr langsame Verbrennung erforderlich ist, die nicht mehr als 200-300 mg zu verbrennende Substanz zulässt, da sonst die Verbrennungsdauer viele Stunden betragen würde.

Aus den nachstehenden Zahlen dürfte ein Eindruck der erforderlichen Wägegenauigkeit zu gewinnen sein: Ein Wägefehler von 0,1 mg beim Abwägen der zu verbrennenden Substanz (200 mg) bedeutet bereits einen Fehler von 0,05% im gesamten C- + H-Gehalt; ausgehend von 200 mg verbrannter Substanz entspricht ein Fehler von 0,1 mg im Gewicht der Absorptionsgefäße für wasser, einer Differenz von etwa 0,005% im end-

gültigen H-Ergebnis; für ein CO_2 -Absorptionsröhrchen bedeutet dies pro 0,1 mg etwa 0,01% Kohlenstoff. Dabei soll man dann noch berücksichtigen, dass das gebildete Wasser über 2 bis 3 Gefässe, das CO_2 über 2 Gefässe, die jedes an sich zu wägen sind, verteilt ist. Jedenfalls ist also zu fordern, dass die Genauigkeit der Wägung der Absorptionsgefässe $\pm 0,1$ mg beträgt; beim Abwägen der Substanz soll man (durch Anwendung von Umkehrpunkten) die Genauigkeit noch weiter steigern. Von wesentlicher Bedeutung sind in diesem Zusammenhang die Zuverlässigkeit von Waage und Gewichten, sowie die Behandlung der Absorptionsgefässe, z.B. mit Rücksicht auf die Fett- und Feuchtigkeits-Häutchen, beim letzteren Punkt noch abgesehen vom Einfluss der Veränderungen in Temperatur, Barometerstand und Feuchtigkeitsgrad der Umgebungsluft während der Wägungen.

a) Die Eichung der Gewichte.

Die Eichung der Gewichte ist von zwei Personen einzeln durch Vergleich der Stücke mit den entsprechenden Stücken eines Standardgewichtensatzes (P.T.R.-Eichung) vorgenommen worden, wobei alle üblichen Vorkehrungen getroffen wurden. Der Vergleich der Gewichte erfolgte mit Hilfe einer Mikrowaage.

b) Die Zuverlässigkeit und Empfindlichkeit der analytischen Waage.

Um einen Eindruck der Zuverlässigkeit unserer Waage zu gewinnen, wurden zwei Gewichte von 50 g viele Male an verschiedenen Zeitpunkten und unter sehr verschiedenartigen Umständen von Temperatur und Feuchtigkeitsgrad verglichen. Auch wurde fortwährend die Nullpunktseinstellung der Waage vor und nach diesen und anderen Wägungen verglichen, und ~~das Konstantsein dieser Einstellung an sehr verschiedenen~~ Zeitpunkten kontrolliert. Gleichfalls wurde der Schalenwert wiederholt mit wechselnden Belastungen bestimmt. Aus diesen Kontrollmessungen ist zu schliessen, dass eine Wägegenauigkeit bis zu 0,03 - 0,05 mg zu erzielen ist.

c) Die Wägung der zu verbrennenden Substanz und der Absorptionsröhrchen.

Es bedurfte einer umfangreichen Serie Versuche, bevor es uns gelang eine Wägegenauigkeit von etwa 0,1 mg beim Wägen der Absorptionsröhrchen zu erzielen. Die Schwierigkeit lag dabei hauptsächlich in der Anwendung einer richtigen Vorbehandlung der Gefässe, bevor diese einer Wägung unterworfen werden. Unsere Untersuchung hat gelehrt, dass besonders zu beachten sind:

- 1) die reproduzierbare Einstellung des Feuchtigkeitshäutchens an der Glasoberfläche der Absorptionsröhrchen;
- 2) die reproduzierbare Entfernung von Spuren Fett, die während der Handhabung bei der Analyse die Glasoberfläche verunreinigt haben;

3) die Vermeidung elektrostatischer Ladungen an der Glasoberfläche.

Ausser diesen Punkten üben selbstverständlich auch Unterschiede in Barometerstand, Temperatur und Feuchtigkeit einen bedeutenden Einfluss aus; wir möchten diese jedoch am liebsten später bei Besprechung der Berechnungsmethode des C- und H-Gehaltes aus den Ergebnissen der Wägungen behandeln.

Wie aus unseren Versuchen deutlich hervorging, können die unter 1) bis einschl. 3) genannten Punkte leicht Anlass zu Fehlern mehrerer Zehntel mg geben.

Es wurden von uns verschiedene Methoden zur Behandlung der Röhrchen untersucht. Schliesslich konnte auf Grund der dabei gemachten Erfahrungen eine Wägemethode aufgestellt werden, die bis heute sehr befriedigende Resultate ergeben hat. Wie zu erwarten, fordert diese endgültige Behandlungsmethode ziemlich grosse Sorgfalt. Sie besteht hauptsächlich darin, dass man die Gefässe gründlich mit einem reinen, mit Aether angefeucht Tuch reinigt und danach mit einem trocknen Tuch abreibt. Darauf werden die Gefässe zur Entfernung von elektrischen Ladungen während $1\frac{1}{2}$ bis 2 Stunden auf einem Kupferständer in einen Exsikkator über Wasser gehängt, danach eine halbe Stunde in den Waagenschrank gestellt und schliesslich gewogen. Die Einzelheiten dieser Behandlungsmethode werden im endgültigen Bericht über dieses Thema erwähnt werden.

Geplante weitere Untersuchung.

1° Ausarbeiten der Berechnungsmethode des C- und H-Gehaltes in Bezug auf die anzubringenden Korrekturen und Bestimmung der Volumenzunahme der Absorptionsmittel bei der Absorption von H_2O und CO_2 .

2° Studium der Vor- und Nachteile der Füllung der Absorptionsröhrchen mit Wasserstoff nach Ausführung der Analyse.

3° Ausführung einer umfangreichen Serie Versuchsanalysen mit einem Kohlenwasserstoff unverdächtigter Reinheit.

I A ANALYSE UND KENNZEICHNUNG VON FESTEN
PARAFFINKOHLLENWASSERSTOFFEN.

(Allgemein)
(Dr. W. M. Mazee)

39
3
117

133
22
266
266
2926

Neben der Kennzeichnung natürlicher Paraffine durch Methoden, wie z.B. die Ringanalyse, ist grundsätzlich eine andere Arbeitsweise denkbar, wobei man nicht durch statistische Methoden versucht die Zusammensetzung eines komplexen Gemisches festzulegen, sondern dagegen gerade die physikalischen Konstanten individueller reiner Kohlenwasserstoffe bekannter Struktur studiert. Danach kann man versuchen durch Studium von Mischungen derartigen Komponenten nähere Einsicht in die natürlich vorkommenden komplizierten Gemische zu gewinnen.

Mit Rücksicht hierauf und wegen des grossen Interesses, das die Rhenania für eine Unterscheidung zwischen normalen und iso-Paraffinen hat, erschien es uns der Mühe wert eine Anzahl Daten zu ordnen, die im Laufe der letzten Jahre im Laboratorium gesammelt worden sind. Diese Daten wurden bei einer ausführlichen Untersuchung über die Eigenschaften reiner Paraffinkohlenwasserstoffe erhalten. Es wurde dabei eine Anzahl höhermolekularer, normaler und verzweigter Paraffinkohlenwasserstoffe bereitet und sehr genau auf ihre physikalischen Konstanten untersucht. Verschiedene Konstanten haben wir mehrere Male bestimmt, oft unter Anwendung weitergereinigter Präparate.

Die bereiteten und untersuchten Kohlenwasserstoffe sind:

n. Heneikosen	C ₂₁ H ₄₄
n. Trikosen	C ₂₃ H ₄₈
n. Tetrakosen	C ₂₄ H ₅₀
n. Oktakosen	C ₂₈ H ₅₈
n. Triakonten	C ₃₀ H ₆₂
n. Hentriakonten	C ₃₁ H ₆₄
n. Tetratriakonten	C ₃₄ H ₇₀
n. Pentatriakonten	C ₃₅ H ₇₂
n. Hexatriakonten	C ₃₆ H ₇₄
n. Tritetrakonten	C ₄₃ H ₈₈
2-Methyltrikosen	C ₂₄ H ₅₀
2.2-Dimethyl-n-Dokosen	C ₂₄ H ₅₀
13-Methylpentakosen	C ₂₆ H ₅₄
10-Nonyl-nonadekan	C ₂₈ H ₅₈
7.12-Dimethyl 9.10-di-n-hexyloktadekan	C ₃₂ H ₆₆
1-Cyclohexyl-n-oktadekan	C ₂₄ H ₄₈
1-Cyclohexyl.2.hexahydrobenzylheptadekan	C ₃₀ H ₅₈

Die nachfolgenden Eigenschaften wurden (nicht immer von allen obenaufgeführten Kohlenwasserstoffen) bestimmt:

- 1) Siedepunkte bei Drucken variierend von 1 - 7 mm
- 2) Verdampfungswärmen, berechnet aus 1)
- 3) Schmelzpunkte
- 4) Spez. Gewichte der Kohlenwasserstoffe in flüssigem Zustande bei 2 verschiedenen Temperaturen
- 5) Spez. Gewichte der Kohlenwasserstoffe in festem Zustande mit Rücksicht auf das Auftreten eines Uebergangspunktes (dieses spez. Gewicht wurde nur bei einigen Kohlenwasserstoffen bestimmt)
- 6) Brechungsindizes bei den unter 4) angegebenen Temperaturen
- 7) Viskositäten bei verschiedenen Temperaturen
- 8) Ählinpunkte
- 9) Spez. Wärmen bei verschiedenen Temperaturen in flüssiger und fester Form
- 10) Transformationswärmen insoweit die Kohlenwasserstoffe einen Uebergangspunkt besitzen.
- 11) Schmelzwärmen.

Weiter wurden noch zwei Kohlenwasserstoffe ($n.C_{21}H_{44}$ und $C_{24}H_{50}$) bei einer Temperatur zwischen $20^{\circ}C$ und dem Schmelzpunkt einer Röntgenuntersuchung unterzogen. Diese Untersuchung wurde auf unserem Wunsch von Prof. Dr. J. M. Bijvoet ausgeführt, mit Rücksicht auf bestimmte in der Literatur vorkommende Daten (Müller), die nicht mit unseren Beobachtungen übereinstimmten.

Schliesslich wurde eine Anzahl orientierende Messungen an einigen Gemischen reiner Kohlenwasserstoffe verrichtet um festzustellen, ob dabei Mischkristallbildung oder aber ein Eutektikum auftrat.

Wir haben jetzt aus den bei den obenangeführten Untersuchungen erhaltenen Daten eine Wahl gemacht und verrichten augenblicklich noch etwas experimentelle Arbeit zur Erhaltung einiger fehlenden Angaben und zur Beseitigung einiger Ungewissheiten. In kurzem werden wir damit fertig sein und das Ganze zu einem zusammenfassenden Bericht verarbeiten können.

I A. ANALYSE UND KENNZEICHNUNG VON FESTEN PARAFFINKOHLLENWASSERSTOFFEN.

(Dr. J. J. Leendertse)

UNTERSUCHUNGSTHEMA :

Die genaue Elementaranalyse von Kohlenwasserstoffmischungen.

(Fortsetzung von Seite I A 22)

EINLEITUNG.

Nachdem wir in unserem ersten Monatsbericht über dieses Thema (Siehe Märzbericht I A 12) die wichtigsten Punkte betreffend Apparatur und Arbeitsweise zur genauen Bestimmung des Kohlenstoff- und Wasserstoffgehaltes angegeben hatten, ~~besprachen~~ besprachen wir im Aprilbericht (I A 20) die Wägungen, und zwar besonders die Eichung der Gewichte, die Kontrolle der Waage und die Behandlungsweise der Absorptionsröhrchen im Zusammenhang mit Feuchtigkeits- und Fetthäutchen und dgl.

Sorgfältige Behandlung der Röhrchen und genaue Wägung sind jedoch nicht genügend; die Tatsache, dass die Wägungen in der Luft ausgeführt werden, macht es erforderlich eine Anzahl Korrekturen anzubringen. Unsere Untersuchung richtete sich nunmehr auf diese Korrekturen, die im folgenden kurz besprochen werden.

~~Neben der Ausführung einer Serie Berechnungen und Bestimmungen, mit dem Zweck die Bedeutung dieser Korrekturen für unsere Analysengenauigkeit kennen zu lernen, bzw. die Korrekturberechnung zu ermöglichen, wurde die Verbrennungsapparatur der gründlichen Vorbehandlung unterzogen, die notwendig ist bevor man zur eigentlichen Analyse schreiten kann.~~

ZUSAMMENFASSUNG DER UNTERSUCHUNG.

a) Die Korrektur der beobachteten Gewichts-differenzen.

Zur Erzielung der verlangten Genauigkeit der Analyse-ergebnisse von etwa 0,02 - 0,03% ist es notwendig alle Gewichte und Gewichts-differenzen auf Vakuum zu beziehen :

1. Beim Abwägen der Menge zu analysierenden Stoffes, was in der Regel derart erfolgt, dass man gleich nacheinander das leere und das gefüllte Schiffchen wägt, gilt, dass das Gewicht des Stoffes im Vakuum = die beobachtete Gewichts-differenz von und nach der Füllung des Schiffchens, abzüglich des Aufwärtsdruckes, den die bei dieser Differenz gehörigen Gewichte empfinden und zuzüglich des Aufwärtsdruckes, den der abgewogene Stoff empfindet.

Dass diese Korrekturen nicht vernachlässigbar sind, geht deutlich aus der Tatsache hervor, dass beim Abwägen von 300 mg Stoff die Differenz im Aufwärtsdruck der Gewichte (Gewichtensatz aus Aluminium) etwa 0,13 - 0,15 mg beträgt (abhängig von Temperatur, Barometerstand und Feuchtigkeit), während der Aufwärtsdruck des abgewogenen Stoffes sogar 0,4 - 0,5 mg beträgt (spez. Gew. des Stoffes etwa 0,8).

2. Für die Gewichtszunahme des Wasserempfängers und der Wasser- und Kohlensäure-Absorptionsgefässe kommt man zu der folgenden allgemeinen Gleichung:
- Gewichtszunahme der Gefässe (im Vakuum) = Beobachtete Gewichtszunahme der Gefässe, abzüglich der Zunahme im Aufwärtsdruck der benutzten Gewichte und zuzüglich der Gewichtsabnahme des in den Gefässen vorhandenen Gases.

Diese Gleichung trifft nur zu, wenn das Aussenvolumen der Absorptionsgefässe und der bei der Wägung benutzten Tara-gefässe gleich ist (mit Rücksicht hierauf und auch auf eventuelle Differenzen in Feuchtigkeitshaut wurde auf diese Gleichheit grosse Sorgfalt verwendet). Die Gleichung lehrt, dass der Einfluss von Differenzen in Barometerstand, Temperatur und Feuchtigkeitsgehalt der Luft bei den Wägungen vor und nach der Verbrennung auf die Korrektur für die Aufwärtsdruckdifferenz der Gewichte bis zu einem Minimum zu beschränken ist, indem man auch das Gewicht der Absorptionsgefässe und zugehörigen Tararöhrchen möglichst gleich macht. (Auch in dieser Hinsicht treffen wir die nötigen Massnahmen.) Diese Korrektur beträgt dann bei Bildung von 350 mg H_2O etwa 0,1 - 0,2 mg; bei Bildung von 1000 mg CO_2 etwa 0,4 - 0,5 mg (alles berechnet für Aluminiumgewichte).

Von verhältnismässig grösserer Wichtigkeit ist die Korrektur für die Gewichtsabnahme des Gases in den Gefässen. Bei der Berechnung spielt sowohl eine eventuelle Veränderung im spez. Gewicht des Gases (Barometer, Temperatur und Feuchtigkeit) wie eine Veränderung des Gasvolumens durch Volumenänderung der Absorptionsmittel bei Aufnahme von H_2O und CO_2 eine Rolle.

Die benötigten Daten für die Volumenänderung der Absorptionsmittel wurden zunächst der Literatur ¹⁾ entnommen und durch einige ungefähre Messungen kontrolliert. (Die Volumenänderung des Magnesiumperchlorats beträgt 0,60 ccm/g H_2O ; die des Natronasbestes 0,45 ccm/g CO_2 .) Die Bedeutung dieser Korrektur leuchtet ein, wenn man bedenkt, dass bei einer normalen Analyse z.B. 800 mg CO_2 aufgefangen wird; hierdurch nimmt das Gasvolumen des CO_2 -Absorptionsröhrchens um 0,36 ccm ab, was bei Anwesenheit von Luft eine Gewichts Differenz von etwa 0,4 mg bedeutet.

Das Berechnen des Gewichtes des in den Absorptionsröhrchen befindlichen Gases impliziert die Kenntnis des Gas-

¹⁾ Siehe z.B. F.D. Rossini, J. Res. Nat. Bur. Standards 6, 1939 (1931)

volumens der Röhrrchen, wie auch der in den Röhrrchen herrschenden Temperatur und des Barometerstandes im Augenblick, dass diese geschlossen werden. (Betreffend die Bestimmung des Gasvolumens siehe unten.)

Während bei der Messung des Gasvolumens eine Genauigkeit von etwa 0,5 ccm genügt, soll dem Barometerstand und der Temperatur mehr Aufmerksamkeit gewidmet werden, falls die Röhrrchen mit Luft gefüllt sind: das Gasvolumen unserer normalen Absorptionsröhrrchen beträgt normalerweise 10-15 ccm, so dass eine spez. Gewichts-differenz der Luft von 0,1 bereits eine Differenz von etwa 1 - 1,5 mg in Gewicht mit sich bringt. Aus einer Anzahl diesbezüglicher Messungen ist zu schliessen, dass man nur dann zuverlässige Ergebnisse erhält, wenn die Absorptionsröhrrchen gleich vor dem Schliessen längere Zeit (z.B. 2 Stunden) auf konstanter oder nur sehr langsam verändernder Temperatur aufbewahrt worden sind. Schnelle Temperaturwechselungen der Umgebungsluft, ebenso wie Wärmestrahlung (Brenner in der Umgebung, Sonnenlicht) vor dem Schliessen, sind völlig zu vermeiden.

Die Bedeutung der Anwendung der obengenannten Korrekturen ist deutlich aus dem nachfolgenden Zahlenbeispiel einer fiktiven Analyse ersichtlich: ausgehend von 300 mg Stoff (in Luft beobachtetes Gewicht; spez. Gewicht des Stoffes 0,775) wurden aufgefangen: 400 mg Wasser {Gewichtsdifferenz beobachtet in Luft und verteilt über den Wasserempfänger mit Volumen 9 ccm (360 mg) und das erste MgCO_3 -Röhrrchen mit Gasvolumen 14,5 ccm (40 mg)} und 1000 mg CO_2 (Gewichtsdifferenz in Luft, alles im ersten Natronasbestgefäß aufgefangen). Wir berechneten darauf die korrigierten Wasserstoff- und Kohlensäure-Ergebnisse der Analyse bei verschiedenen Barometerständen, Temperaturen und Feuchtigkeitsgraden während der Wägungen. Die Resultate sind in untenstehender Tabelle zusammengefasst:

TABELLE I.

Spez. Gew. der Luft bei Wägung		Bei Gasfüllung der Röhrrchen mit Luft		Bei Gasfüllung der Röhrrchen mit Wasserstoff	
		% H	% C	% H	% C
Vor Verbrennung	Nach Verbrennung				
Extrem <u>niedrig</u> (740 mm, 30°C 100% Feuchtigkeit)	Extrem <u>niedrig</u> (740 mm, 30°C, 100% Feuchtigkeit)	14,93	90,86	14,90	90,84
Extrem <u>hoch</u> (780 mm, 10°C, 0% ")	Extrem <u>hoch</u> (780 mm, 10°C, 0% ")	14,92	90,87	14,90	90,82
" <u>niedrig</u> (740 mm, 30°C, 100% ")	" " (780 mm, 10°C, 0% ")	14,79	90,69	14,89	90,82
" <u>hoch</u> (780 mm, 10°C, 0% ")	" <u>niedrig</u> (740 mm, 30°C, 100% ")	15,06	91,07	14,91	90,84
Ohne Anwendung von Korrekturen		14,83	90,95		

b) Ersatz der Luft in den Absorptionsröhrchen durch Wasserstoff.

Ersatz von Luft durch Wasserstoff lässt das Gewicht der Gasfüllung bis zu ungefähr 1 mg zurückgehen. Es ist klar, dass die Volumenveränderung der Absorptionsmittel und eventuelle Veränderung in Temperatur und Barometerstand keinen wesentlichen Einfluss mehr auf dieses Gewicht ausüben.

Da es in Bezug auf die Zuverlässigkeit der Ergebnisse jedoch von wesentlicher Bedeutung ist, dass die Luft immer vollständig durch Wasserstoff verdrängt wird und unsere Versuche zeigten, dass etwa $2\frac{1}{2}$ Stunden nötig sind um ein konstantes Gewicht der Röhrchen zu erzielen, erscheint uns diese Behandlung weniger geeignet, umsomehr als sie doch die Korrekturberechnung nicht ganz in Fortfall kommen lässt, und die Wasserstoffbehandlung zweifellos eine Quelle experimenteller Fehler bleiben würde.

Das Arbeiten mit einer Luftfüllung der Röhrchen verdient denn auch u.E. den Vorzug. Durch Berechnen und Zusammenstellen einer Anzahl Tabellen haben wir die Korrekturberechnung noch bedeutend vereinfachen und beschleunigen können.

c) Die Bestimmung des Volumens der Gasfüllung der Absorptionsröhrchen.

Diese kann grundsätzlich dadurch erfolgen, dass man die Gefäße nach Füllung mit Luft eines bekannten spez. Gewichtes wägt, darauf die Luft gründlich durch H_2 verdrängt und wieder wägt (siehe auch unter b). Die Gewichts-differenz in mg ist das gesuchte Gasvolumen x (das spez. Gew. der Luftfüllung bei der ersten Wägung, abzüglich des spez. Gewichtes der Wasserstoff-füllung). Auf diese Weise wurden die Gasvolumina aller zu benutzenden Gefäße bestimmt.

d) Einige Vorbereitungen, die den eigentlichen Analysen vorangehen.

Bei der Ingebrauchnahme der neuen, möglichst gut gereinigten Apparatur war es nötig alle Unterteile von Feuchtigkeit, Kohlenstoff und organischem Material zu befreien. Dazu wurden alle Unterteile, insofern die Konstruktion sich dazu eignete, längere Zeit ausgeglüht. Auch musste das Kupferoxyd im Verbrennungsröhr wiederholt reduziert und neu oxydiert werden zur Entfernung von eingeengtem Kohlenstoff. Die Reinheit der Apparatur wird durch Blindversuche kontrolliert.

SCHLUSSFOLGERUNGEN.

Zur Ermittlung genauer Ergebnisse ist es notwendig die Wägungen zu korrigieren mit Rücksicht auf den Aufwärtsdruck der Luft und die Veränderung des Volumens der Absorptionsmittel bei Aufnahme von H_2O und CO_2 . Dazu wurde eine Anzahl Berechnungen und Bestimmungen ausgeführt und wurden zur Vereinfachung der Korrekturberechnung Tabellen zusammengestellt.

Es hat sich weiter herausgestellt, dass es schliesslich von wenig Nutzen ist vor der Wägung die Luftfüllung der Absorptionsröhrchen durch Wasserstoff zu ersetzen.

Die Verbrennungsapparatur wurde gründlich von Feuchtigkeit, Kohlenstoff und organischen Verbindungen befreit und auf deren Abwesenheit kontrolliert.

GEPLANTE WEITERE UNTERSUCHUNG :

Ausführung einer umfangreichen Serie Versuchsanalysen mit einem Kohlenwasserstoff unverdächtigter Reinheit (Hexadekan).

I A. ANALYSE UND KENNZEICHNUNG VON FESTEN
PARAFFINKOHLLENWASSERSTOFFEN.

(Dr. J. J. Leendertse)

UNTERSUCHUNGSTHEMA : DIE BESTIMMUNG DES WASSERGEHALTES VON OELEN
UND ANILIN.

EINLEITUNG :

Aus unserer bisherigen Untersuchung betreffend die genaue Bestimmung des Anilinpunktes (Monatsberichte über Februar-April 1942) geht hervor, dass Anwesenheit von Feuchtigkeit im für die Bestimmungen benutzten Anilin von grossem Einfluss auf die Anilinpunktsergebnisse ist. (Eine Differenz von 0,1% im Feuchtigkeitsgehalt entspricht einer Differenz von etwa 0,5°C in den Anilinpunktswerten.) Da ausserdem eine gründliche Trocknung des Anilins sich als sehr schwierig erwies, macht sich ein Bedürfnis fühlbar an einer Bestimmungsmethode für die Wassermenge, die nach der früher beschriebenen Reinigung und Trocknung des Anilins in unseren Präparaten zurückgeblieben war.

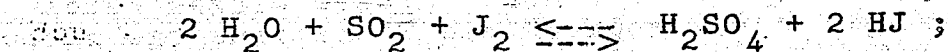
Es ist jedoch auch aus anderen Gründen nützlich, eine gute Wasserbestimmung ausfindig zu machen, besonders für diejenigen Produkte, die als Grundstoff für die Erprobung und Verbesserung der Ringanalyse dienen sollen und deswegen sehr genau zu analysieren sind. Die Anwesenheit von Wasser wird nl. bald die genaue Messung verschiedener physikalischen Konstanten ungünstig beeinflussen. Als Beispiel diene, dass man von 0,1% Wasser einen Einfluss von etwa 1% im Molekulargewicht (wenn dasselbe 200 beträgt) und von etwa 4% (wenn es 700 ist) erwarten kann; auch bei der genauen Bestimmung der Refraktion, des spez. Gewichtes und des H- und C-Gehaltes ist ein derartiger Wassergehalt meistens noch störend.

Für unseren Zweck wird eine Genauigkeit der Wassergehaltswerte bis auf 0,01 - 0,02% reichlich genügen; in den meisten Fällen wird man sogar nur wissen wollen, ob in den Produkten nicht mehr als 0,01 - 0,02% Wasser anwesend ist.

Zum Obenstehenden ist zu bemerken, dass, wie die Literatur erwarten lässt, die Löslichkeit von Wasser in den meisten Kohlenwasserstoffen und deren Gemische 0,01 - 0,02% nicht übersteigt. Dass wir trotzdem in einzelnen Fällen doch für diese Produkte eine Wasserbestimmung ausführen möchten, hängt damit zusammen, dass besonders nach Behandlungen, bei denen das Öl mit Wasser oder wasserhaltigen Flüssigkeiten in Berührung kommt (z.B. beim Auswaschen nach Extraktion) bisweilen winzige Wassertropfchen zurückbleiben, die sich dem Auge leicht entziehen.

ZUSAMMENFASSUNG DER UNTERSUCHUNG :

Zur Ausführung der Wasserbestimmungen wählten wir die Methode von Fischer ¹⁾, die nach diesem Autor grundsätzlich auf die folgende Reaktion beruhen soll :



unter Zusatz von Pyridin verläuft die Reaktion ganz nach rechts ²⁾. Man titriert den zu untersuchenden Stoff (nach Lösung in wasserfreiem Methylalkohol) mit einer Lösung von SO_2 , J_2 und Pyridin in Methylalkohol, bis die Farbe der Flüssigkeit deutlich ins Braune umschlägt.

Bei Anwendung dieser Methode liessen sich jedoch verschiedene Schwierigkeiten gelten, die uns nach einer orientierenden Untersuchung veranlassten, die Ausführungsart abzuändern. Die Abänderungen bezogen sich auf :

- a) die Bereitung der Titerflüssigkeit;
- b) das bei der Titration der zu untersuchenden Stoffe zu benutzende Lösungsmittel;
- c) die Wasserbestimmung in dunklen Oelen.

Mit Rücksicht auf das in der Einleitung über die Genauigkeit Gesagte versuchten wir nicht, genauere Ergebnisse als 0,01 - 0,02% zu erhalten.

a) Die erste Abänderung bezog sich also auf die Bereitung der Titerflüssigkeit und zwar besonders auf die Art und Weise von Trocknen des benötigten Pyridins. Es stellte sich heraus, dass die grosse Wassermenge, die im als Ausgangsprodukt benutzten Handelspräparat vorhanden ist, schnell und zweckmässig entfernt werden kann durch azeotropische Destillation mit Benzol, mit nachträglicher Fraktionierung des restierenden Benzol-Pyridin-Gemisches.

¹⁾ K.Fischer, Angew.Chemie 48, 394 (1935)

²⁾ Nach eingehendem Studium der Methode von Fischer kamen Smith, Bryant und Mitchell, J.Amer.Chem.Soc.61, 2407 (1939) zu einem anderen Reaktionsschema.

b) — Ein weiterer wichtiger Punkt war die Abänderungen im bei den Titrationen benutzten Lösungsmittel für die untersuchten Stoffe. Fischer riet hierfür auch Methylalkohol, ebenso wie in der Titerflüssigkeit selbst. Wir stellten jedoch schon bald fest, dass gegen diesen Stoff viel einzuwenden ist: trockner Methylalkohol zieht sehr schnell grosse Mengen Feuchtigkeit aus der Atmosphäre an, wodurch die Titrationsergebnisse stark von der Titrationsgeschwindigkeit beeinflusst werden; auch ist Methylalkohol ein schlechtes Lösungsmittel für die schwereren Oelfractionen. Nach einer Anzahl Versuche in einer anderen Richtung entschlossen wir uns zum Gebrauch von Benzol, dem Anilin zugesetzt worden war. Benzol an sich ist nicht immer genügend, da mit diesem Stoff als Lösungsmittel in manchen Fällen während der Titrationen eine ungenügende Mischbarkeit der Titerflüssigkeit und des Kolbeninhalts hervortrat. Das Verhältnis Benzol : Anilin kann nach Umständen gewählt werden; meistens benutzten wir für die Wasserbestimmungen 10 g Oel, gelöst in einer Mischung von 25 ccm trockenem Benzol und 10 ccm Anilin; übrigens wird man vorzugsweise die Anilinmenge nicht zu gross wählen (bei der Analyse von Anilin an sich benutzten wir selbstverständlich nur Benzol als Verdünnungsmittel).

Wie auch Fischer für Methylalkohol vorschreibt, wird der Einfluss der im Lösungsmittelgemisch vorhandenen Feuchtigkeit durch einen Blindversuch ausgeschaltet.

Die bisher nach der so abgeänderten Methode erhaltenen Ergebnisse waren sehr zufriedenstellend. So fanden wir z.B. für den Wassergehalt von nicht eigens getrocknetem n-Heptan 0,01%, für durch vollständige Hydrierung von Erdölfraktionen erhaltene Öle 0,00%. Auch der Wassergehalt der jetzt von uns für Anilinpunktsbestimmungen benutzten Anilinpräparate erwies sich als etwa 0,05% oder niedriger.

Um einen Eindruck der Reproduzierbarkeit der Titrationen zu geben, entnehmen wir unseren experimentellen Daten die nachfolgenden Serien Ergebnisse :

Titrierte Flüssigkeit (25 ccm)	Anzahl ccm verbrauchte Titerflüssigkeit bei fünf aufeinanderfolgen- den Bestimmungen	ccm durch- schnitt- lich
1. Benzol, chemisch rein, getrocknet auf MgClO_4	0,3 - 0,4 - 0,3 - 0,3 - 0,3	0,32
2. Mischung von 400 ccm Benzol (wie 1) und 100 ccm Anilin	1,5 - 1,7 - 1,7 - 1,6 - 1,7	1,64
3. Mischung wie unter 2 genannt, in der pro 25 ccm 7,6 mg Wasser gelöst worden sind	4,9 - 5,1 - 4,9 - 4,9 - 5,0	4,96
4. Mischung wie unter 3 genannt, in der pro 25 ccm 16,37 mg Wasser gelöst worden sind	9,6 - 9,2 - 9,2 - 9,2 - 9,2	9,28

Aus den unter 2 und 3 genannten Serien Messungen ist die Stärke der Titerlösung abzuleiten: 1 ccm ist äquivalent mit 2,29 mg H_2O ; in gleicher Weise folgt aus 2 und 4: 1 ccm ist äquivalent mit 2,14 mg H_2O . Der Wassergehalt des Benzols ist also 0,003%; der des Anilins 0,06%.

c) Es treten jedoch neue Schwierigkeiten auf, sobald der Wassergehalt dunkelfarbiger Produkte bestimmt werden muss. Fischer rät die Öle mit wasserfreiem Methylalkohol auszuschüt-
teln und darauf die Methylalkoholschicht zu titrieren. Wir ~~haben~~ ^{haben} bemerkt oben schon, dass der Gebrauch von Methylalkohol Nach-
teile hat, und diese machen sich in diesem Falle besonders ^{geltend}. Mit Rücksicht darauf ~~prüften wir~~ ^{haben wir} die Möglichkeit, das Wasser aus den dunklen Produkten durch azeotropische Destilla-
tion mit Benzol zu entfernen, mit nachträglicher Titration des destillierten Benzols in der üblichen Weise. Auch dabei waren
die Ergebnisse sehr befriedigend; eine Genauigkeit der Werte bis auf 0,01 - 0,02% war gut erzielbar.

Nähere Einzelheiten betreffend die Methode werden im endgültigen Bericht über dieses Thema gegeben werden.

SCHLUSSFOLGERUNG.

Mit Rücksicht auf die Tatsache, dass kleine Mengen Wasser manchmal die genaue Analyse von Kohlenwasserstoffmischungen stören können, wurde die Wasserbestimmungsmethode nach Fischer in Studium genommen und der Untersuchung von Erdölfraktionen und verwandten Produkten angepasst.

Die von uns angewandte abgeänderte Form ermöglicht eine schnelle Bestimmung des Wassergehaltes mit einer Genauigkeit von $\pm 0,01 - 0,02\%$.

GEPLANTE WEITERE UNTERSUCHUNG.

Die Untersuchung betreffend die Bestimmung des Wassergehaltes von Oelen und Anilin ist mit diesem Bericht abgeschlossen. Wir werden die beschriebene Bestimmungsmethode zur Kontrolle des Wassergehaltes in den Fällen anwenden, wo Gefahr vor Anwesenheit störender Wassermengen in den Produkten besteht.

I. A. ANALYSE UND KENNZEICHNUNG VON FESTEN PARAFFIN-KOHLLENWASSERSTOFFEN.

(Dr. J. J. Leendertse)

UNTERSUCHUNGSTHEMA : DIE GENAUE ELEMENTARANALYSE VON KOHLLENWASSERSTOFFGEMISCHEN.
(Fortsetzung von Seite I A 29)

EINLEITUNG.

Nachdem wir uns bisher mit den den eigentlichen Elementaranalysen voranzugehenden Vorbereitungen beschäftigt haben (Entwerfen und Bauen der Apparatur, Prüfung der richtigen Behandlung und Wägung der Absorptionsgefäße, Kontrolle der Waage und der Gewichte, Feststellung der Korrekturen, die im Zusammenhang mit dem Aufwärtsdruck der Luft erforderlich sind, Zubereitung des Kupferoxyds im Ofenrohr, usw.), konnten wir nunmehr durch Elementaranalyse einer reinen Substanz mit bekannter Zusammensetzung zur Kontrolle der Brauchbarkeit unserer Apparatur und Arbeitsweise schreiten.

Auch wurden einige Kontrollanalysen für lästiger zu verdampfende Substanzen vorgenommen.

ZUSAMMENFASSUNG DER UNTERSUCHUNG.

1. In Anbetracht der grossen Genauigkeit (0,02 bis 0,03%), die wir bei unserer Elementaranalysenmethodik anstreben, hat in unserem Fall eine Kontrolle dieser Methodik durch Analyse eines Kohlenwasserstoffes nur dann Zweck, wenn dieser Kohlenwasserstoff einen sehr hohen Reinheitsgrad besitzt. Mit Rücksicht hierauf wurde ein an sich bereits sehr gehörig reines n-Hexadekanpräparat (von Herrn Prof. Wibaut c.s. bereitet 1)) durch dreimal wiederholte scharfe Rektifikation unter vermindertem Druck einer weiteren Reinigung unterzogen. Der auf diese Weise erzielte Erstarrungspunkt war 18,08°C., während die höchsten in der Literatur angegebenen Schmelzpunkte für sorgfältig gereinigte Präparate 18,13° 2) und 18,145°C 3) betragen.

-
- 1) J. P. Wibaut, H. Hoog, S. L. Langedijk, J. Overhoff en J. Smittenberg, Rec. trav. chim. 58, 329 (1939)
2) G. C. Carey & J. C. Smith, J. chem. Soc. 1933, 346
3) R. M. Deanesly & L. T. Carleton, J. phys. Chem. 45, 1104 (1941)

2. Das so erhaltene Hexadekanpräparat wurde benutzt zur Ausführung einer ausgedehnten Serie Elementaranalysen. Obwohl die Mehrzahl der Bestimmungen bereits gleich ziemlich gute Resultate ergab, wobei der gefundene Wasserstoffgehalt z.B. nicht mehr als 0,03 - 0,05% vom theoretischen H-Gehalt von Hexadekan abwich, machten sich ab und zu besondere Abweichungen geltend, die vor allem in verhältnismässig grossen Schwankungen der Ergebnisse des Kohlenstoffgehaltes zum Ausdruck kamen; in den meisten Fällen fiel der Kohlenstoffgehalt zu niedrig aus (z.B. 0,1 - 0,3%).

Bei näherer Betrachtung stellte es sich heraus, dass dies für einen wesentlichen Teil auf unvollständige Verbrennung zurückzuführen war; ausserdem war es sehr schwierig, nach derartigen Analysen mit zu niedrigen Werten die Verbrennungsapparatur ganz von organischem Material zu befreien (die Kontrollbestimmungen ergaben z.B. erst nach 3 x 24 Stunden befriedigend niedrige H_2O - und CO_2 -Werte). Mit Rücksicht hierauf entschlossen wir uns zu den folgenden Massnahmen bei den Analysen:

- 1) die Ofentemperatur (in der Mitte des Ofens gemessen) auf $850^{\circ}C$ aufrechterhalten;
- 2) die Verdampfung des zu verbrennenden Stoffes äusserst langsam vor sich gehen lassen (wir brauchten etwa 3 Stunden für 200 mg Substanz);
- 3) den Zeitraum der "Ausglühung" der Apparatur nach der eigentlichen Verdampfung und Verbrennung der Substanz verlängern (auf etwa 5 Stunden);
- 4) dafür Sorge tragen, dass sich an Stellen im Ofenrohr, wo die Temperatur nicht hoch genug ist für eine genügend oxydierende Wirkung des CO , kein Kupferoxyd befindet. (Mit Rücksicht hierauf wurde die CuO -Füllung im Verbrennungsofen I. - siehe Abb.1, Märzbericht neben Seite I A 15 - an beiden Enden über einer Länge von etwa 3 cm entfernt.)

Die Berücksichtigung dieser und der in früheren Monatsberichten genannten Massnahmen ergab eine entscheidende Verbesserung der Resultate. Ein Bild der endgültig erzielten Zuverlässigkeit der Ergebnisse stellt Tabelle 1 dar, in der die Resultate unserer letzten sechs für die Beurteilung brauchbaren Hexadekananalysen und die wichtigsten Versuchsbedingungen zusammengefasst sind.

Die Genauigkeit der Resultate entspricht durchaus unseren Anforderungen.

Wegen der vielen zu treffenden Vorsorgen beträgt die gesamte Zeit, die zwischen dem Anfang und dem Ende einer Analyse verläuft, wenigstens 15 Stunden. Da das Nachglühen und die Abkühlung der Ofen in der Nacht und ohne Aufsicht stattfinden kann, kann pro Arbeitstag eine Analyse pro Apparat ausgeführt werden.

3. Die Tatsache, dass die Schwierigkeiten bei der vollständigen Verbrennung von Hexadekan überwunden wurden, schliesst jedoch neue Schwierigkeiten bei weniger flüchtigen Stoffen nicht völlig aus. Um in dieser Hinsicht nähere Daten zu erhalten, wurden einige Analysen vorgenommen von bedeutend höhermolekularen Produkten, die durch vollständige Hydrierung von Erdölfractionen erhalten waren (und die also praktisch ganz schwefel- und stickstofffrei waren).

Auch in diesen Fällen waren die Ergebnisse zufriedenstellend, sowohl was die Reproduzierbarkeit wie die Summe des gefundenen Kohlenstoff- und Wasserstoffgehaltes (wofür wir bei diesen Produkten 100% erwarten dürfen) anbelangt.

Die Analysenergebnisse der wenigst flüchtigen der untersuchten Produkte folgen untenstehend :

Öl	Molekulargewicht	Elementaranalyse		
		% C	% H	insgesamt
Penna Fraktion nach vollständiger Hydrierung	ca. 430	85,92	14,02	99,94
		85,91	14,03	99,94
Tarakan Fraktion nach vollständiger Hydrierung	ca. 400	87,03	12,99	100,02
		87,02	12,99	100,01

SCHLUSSFOLGERUNGEN.

Elementaranalysen eines scharf gereinigten n-Hexadekanpräparates nach der in früheren Monatsberichten beschriebenen Methode wiesen aus, dass die zur Erzielung einer vollständigen Verbrennung des Kohlenwasserstoffes getroffenen Massnahmen nicht ganz genügten. Es wurden einige kleine Abänderungen vorgenommen, wonach die Reproduzierbarkeit und Genauigkeit dem gestellten Ziel (d.h. der Bestimmung des Wasserstoffgehaltes mit einer Genauigkeit von $\pm 0,02 - 0,03\%$) genügten. Einige Analysen von bedeutend weniger flüchtigen Kohlenwasserstoffgemischen ergaben gleichfalls einwandfreie Resultate.

GEPLANTE WEITERE UNTERSUCHUNG :

1. Ausbau der Erfahrung mit der beschriebenen Apparatur und Arbeitsweise durch Analyse einer grösseren Anzahl Kohlenwasserstoffe und Kohlenwasserstoffgemische, einschliesslich einiger von der Rhenania gelieferten Paraffine.
2. Ausbau der Analysenmethodik, solchermassen, dass mit derselben Genauigkeit auch stickstoff- und schwefelhaltige Kohlenwasserstoffgemische analysiert werden können.

TABELLE 1.
ENDGUELTIGE HEXADEKANANALYSEN.

Verdampfungs- dauer	Verdampfungs- temperatur °C		Ofentemperaturen °C			Geschwin- digkeit der Ver- brennungs- luft cm ³ /St.	Verbrann- te Hexa- dekanmenge mg	Analysergebnisse		
	zu Anfang	am Ende	Vorre- nigungs- ofen	Ver- bren- nungs- ofen	Ver- dampf- ungs- ofen bei Nach- glühen			% H	% C	ins- gesamt
2 St. 40 Min.	125	165	850	850	850	400	200	15,14	84,86	100,00
3 " 10 "	"	"	"	"	"	"	"	15,13	84,86	99,99
2 " 40 "	"	"	"	"	"	"	"	15,08	84,83	99,91
2 " 40 "	"	"	"	"	"	"	"	15,14	84,85	99,99
3 " 40 "	"	"	"	"	"	"	"	15,13	84,87	100,00
3 " 30 "	"	"	"	"	"	"	"	15,12	84,85	99,97
durchschnittlich								15,12	84,85	99,97
berechnet								15,14	84,86	100,00

I.A. ANALYSE UND KENNZEICHNUNG VON FESTEN
PARAFFINKOHLENWASSERSTOFFEN.

(Dr. J. J. Leendertse)

I A -39-

UNTERSUCHUNGSTHEMA : D... METHODIK DER BESTIMMUNG DES
ANILINPUNKTES VON KOHLENWASSER-
STOFFGEMISCHEN.

(Fortsetzung von Seite I A-19)

EINLEITUNG :

Die in früheren Monatsberichten beschriebene Untersuchung über dieses Thema richtete sich hauptsächlich auf die Verbesserung der Methodik der Bestimmung des Anilinpunktes mit einem Mischverhältnis Oel : Anilin = 1:1 (Vol.), weiter mit A.P. bezeichnet. Man kann sich jedoch fragen, ob dieses Mischverhältnis 1:1 mit Rücksicht auf das gestellte Ziel, nämlich die Analyse von Kohlenwasserstoffgemischen, das meist rationelle ist. Einerseits ist der A.P. wegen der Geschwindigkeit, mit der er bestimmt werden kann, sehr begehrt, andererseits ist jedoch das Mischverhältnis 1:1 so willkürlich gewählt, dass es überhaupt nicht sicher ist, dass die mittlere Zusammensetzung der Kohlenwasserstoffgemische nicht wesentlich besser gekennzeichnet wird durch die Entmischungstemperatur bei anderen Mischverhältnissen. Jedenfalls ist der A.P. der Gemische nicht ohne weiteres additiv aus dem A.P. der Komponenten zu berechnen, was auch, insbesondere für die Ringanalyse, einige Schwierigkeiten mit sich bringt.

Beim Suchen nach neuen Möglichkeiten liegt der Gedanke nahe, dass man die maximale Entmischungstemperatur (weiter als M.E.T. bezeichnet) ausfindig machen sollte.

Daneben lenkten die Herren Prof. van Dijck und Dr. Klinkenberg unsere Aufmerksamkeit auf die "wirkliche kritische Entmischungstemperatur" (W.K.T.), der eine grössere physikalische Bedeutung beizumessen ist als dem A.P. Eine vollständige Beschreibung der theoretischen Grundlage dieser Grösse würde uns hier zu weit führen; untenstehend folgt ein gemeinverständliches Bild :

Ein Kennzeichen der W.K.T. ist, dass beim Anfang der Entmischung der Flüssigkeit das Volumen der Oelphase 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 Oel 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 untersuchten Produktes eher den 50%-Punkt nehmen wird als z.B. den Anfangsiedepunkt.)

Es wurde geprüft, inwieweit es angebracht wäre bei der Waterman-Analyse von Kohlenwasserstoffgemischen die Messung des A.P. mit der Messung der W.K.T. oder der M.E.T. zu ergänzen, oder sogar dadurch zu ersetzen. Als Kriterium galten dabei die Abweichungen der linearen Additivität der W.K.T., M.E.T. und des A.P. bei einigen Mischungen.

Zur Bestimmung der Trennungswerte der 3 Größen für die Analyse
Mit Rücksicht hierauf bestimmten wir diese 3 Grössen

von : *an paraffinischen Oel* ~~der A.P. MET u. M.E.T bestimmt wurde~~

- a) einem aromatischen Oel mit Molekulargewicht etwa 300 (T V)
- b) einem stark naphthenischen Oel mit nahezu demselben Mol.Gew. (T V völlig hydriert)
- c) einer Mischung von Oelen a) und b) in bekanntem und ungefähr gleichem Verhältnis
- d) einem überwiegend paraffinischen Oel mit Mol.Gew. gut 400 (Penna VI)
- e) einer Mischung von Oelen a) und d) in bekanntem, ungefähr gleichem Verhältnis.

ferner
Ausserdem steht uns auch eine Anzahl Daten betreffend den A.P. und die M.E.T. der unten aufgeführten Produkte und Mischungen dieser Produkte zur Verfügung :

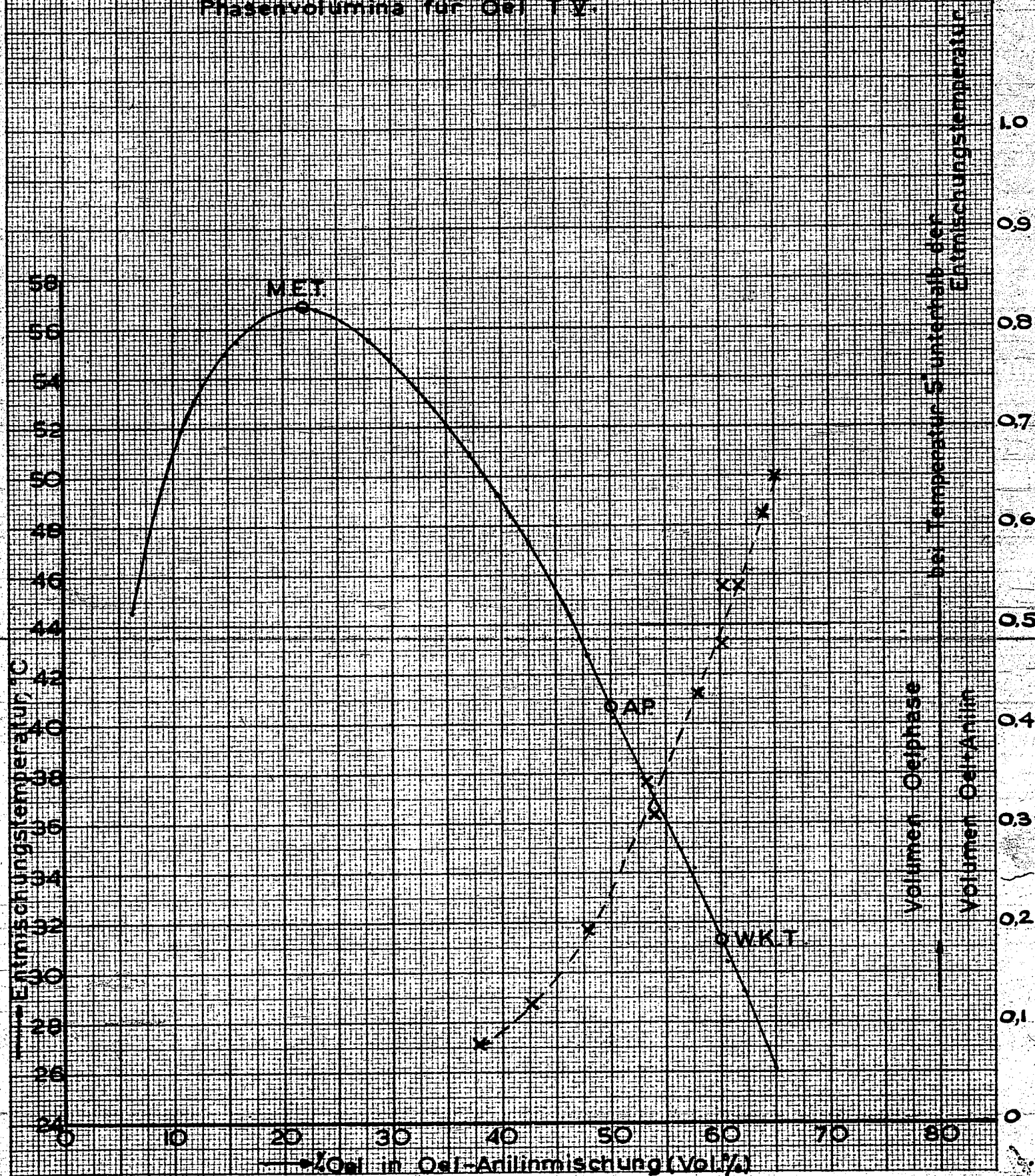
1. α -Methylnaphthalin - Hexadekan
2. Tetrahydronaphthalin - "
3. Dekahydronaphthalin - "
4. Resex TMC 7513 - hydriertes Seria Kerosin
5. Kerex TMC 9057 - " " "
6. Spinex TMC 697 - hydrierte Tarakan Schmierölfraction
7. Rectiflowraffinat TMC 679 - hydrierte Tarakan

Schmierölfraction

ZUSAMMENFASSUNG DER UNTERSUCHUNG :

Beispiel
Zunächst ist das Verfahren zur Bestimmung der W.K.T. auszuarbeiten. Grundsätzlich besteht dieses in der Bestimmung der Entmischungskurve von Oel und Anilin, wobei, ausgehend von verschiedenen Mischverhältnissen von Oel und Anilin, ausser der Entmischungstemperatur auch die Volumina der Oel- und Anilinphase bei einer Temperatur gerade unterhalb der Entmischungstemperatur bestimmt werden, und zwar solange 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 Oel-Anilin unter gleichzeitiger Bestimmung der Phasenvolumina von etwa 5 der vorliegenden Oel:Anilinverhältnisse bei einer Temperatur, die 5-7°C niedriger ist als die gefundene Entmischungstemperatur. Sowohl die Entmischungstemperatur wie das Verhältnis des Volumens der Oelphase zum Gesamtvolumen Oel + Anilin werden

Entmischungskurve und Linie der Phasenvolumina für Gel TV.



als Funktion des Volumenprozentsatzes Oel in der Oel: Anilinmischung graphisch ausgesetzt. Letztgenannte Kurve ergibt durch lineare Interpolation das Oel:Anilinverhältnis, wobei die Volumina der Oel- 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 Zeichnung Nr. 5627-B4.~~)

Die Prüfergebnisse für A.P., M.E.T. und W.K.T., bei den in der Einleitung unter a) bis einschl. e) genannten Oelen und Mischungen erhalten, ~~sind in Tabelle 1 zusammengefasst. In Zeichnung Nr. 5627-B4 ist das vollständige Ergebnis der stark aromatischen Oele (a) dargestellt. Bei dem aromatifreien Oel (b) ist die Differenz zwischen A.P., M.E.T. und W.K.T. gering; die Entmischungskurve verläuft in ihrem Maximum sehr flach. Je nachdem der Aromatgehalt zunimmt, steigt auch die Differenz zwischen M.E.T., A.P. und W.K.T.; auffallend gross sind die Differenzen beim aromatreichen Oel (a) (siehe auch Zeichnung Nr. 5627-B4); in diesem Falle weicht die Oelkonzentration in der Oel-Anilin-Mischung bei der M.E.T. erheblich vom 50:50 Verhältnis Oel:Anilin beim A.P. ab. Die starke Neigung der Lösungskurve beim A.P. in Zeichnung Nr. 5627-B4 zeigt auch die grosse Bedeutung einer genauen Einhaltung des Oel:Anilinverhältnisses 50:50 (Vol.) bei der Bestimmung des A.P. aromathaltiger Oele! Ein Fehler von 1% im Verhältnis Oel-volumen : Gesamtvolumen Oel + Anilin ergibt bei Oel a) einen Fehler von etwa 1°C im A.P.~~

~~Wie aus Tabelle 1 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 ~~demnach~~ keine eingreifende Verbesserung zu erwarten. Weit besser wäre es, wenn man den A.P. für die Ringanalyse durch eine ganz andere, für den Aromatgehalt mehr charakteristische, und besser additive, physikalische Konstante ersetzen könnte. Solange diese jedoch nicht gefunden ist, werden wir die A.P.-Bestimmung behaupten und auf die M.E.T. und W.K.T.-Bestimmung verzichten, da letztere immer viel mehr Zeit fordern als die A.P.-Bestimmung.~~

In der unteren Hälfte der Tabelle 1 sind noch die Oelkonzentrationen in der Oel-Anilinmischung erwähnt, die zu der M.E.T. und der W.K.T. gehören, um zu prüfen, ob diese Konzentrationen eventuell zur Kennzeichnung der Produkte zu verwenden wären. Tatsächlich scheint die Additivität der Konzentrationen besser zu sein als es bei den Entmischungstemperaturen selbst der Fall war. Da jedoch besonders bei aromatarmen Oelen die genaue Bestimmung ausserst 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 in der Einleitung mit 1 bis einschl. 7 bezeichneten Produkten und Mischungen bestätigt.

SCHLUSSFOLGERUNG.

Vom Standpunkt des heutigen Ringanalysenverfahrens bietet der Gebrauch der M.E.T. und W.K.T. keinen Vorzug vor der Anwendung des A.P. Keine dieser drei Konstanten ist additiv; es ist wünschenswert zur Ersetzung des A.P. eine andere Konstante oder Kombination von Konstanten zu suchen. Solange diese nicht gefunden ist, werden wir den A.P. beibehalten, da dies im Vergleich zur der M.E.T. und der W.K.T. eine schnellere Bestimmung ermöglicht.

GEPLANTE WEITERE UNTERSUCHUNG.

Bestimmung des A.P. der dazu in Betracht kommenden Paraffine und Öle.

TABELLE 1.

Untersuchte Produkte	Entmischungstemperaturen °C		
	A.P.	M.E.T.	W.K.T.
1. Oel a) (T V)	41,3	56,9	31,8
2. " d) (P VI)	104,6	107,7	105,5
3. Mischung der Oele 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. Oel b) (T V völlig hydriert)	85,6	86,4	85,9
5. " a) (T 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 % Oel in Oel-Anilinmischung bei	A.P.	M.E.T.	W.K.T.
1. Oel a) (T V)	50	22	60
2. " d) (P VI)	50	30	46
3. Mischung von Oelen a) und d)			
Beobachtet	50	25	52
Berechnet (Gewicht additiv)	-	26	53
4. Oel b) (T V völlig hydriert)	50	35	46,5
5. " a) (T V)	50	22	60
6. Mischung von b) und a)			
Beobachtet	50	27,5	54
Berechnet (Gewicht additiv)	-	28	53,5

I. A. ANALYSE UND KENNZEICHNUNG VON FESTEN PARAFFIN-KOHLENWASSERSTOFFEN.

(Dr. J. J. Leendertse)

UNTERSUCHUNGSTHEMA : VORLAUFIGE UNTERSUCHUNG DER ERSTEN SENDUNG OELHALTIGER PARAFFINE VON DER RHENANIA.

Rhenania Nr. 1184 (Büchsen 12 und 13), 1185 (Büchsen 14 und 15), 1186 (Büchsen 16 und 17), 1187 (Büchse 18); TMC Nr. 2688-2689, 2690-2691, 2692-2693 und 2694.

EINLEITUNG :

Da uns beim Eingang der Rhenania-Paraffine keinerlei Angaben über die Art und Herkunft dieser Produkte zur Verfügung standen, stellten wir uns als Ziel, durch Ausführung einer Anzahl Bestimmungen einen Eindruck von der Zusammensetzung zu gewinnen, namentlich mit Rücksicht auf die Festsetzung des rationellsten Schemas für eine definitive Untersuchung der Paraffine im von der Rhenania verlangten Sinne.

Die hierbei zunächst aufkommenden Fragen waren :

- 1) Welche Molekulargewichtsstreuung haben die eingesandten Produkte, m.a.W. handelt es sich um enge oder über um weite Fraktionen ?
- 2) Ist die Flüchtigkeit derart, dass eine eventuelle Zerlegung in Fraktionen stattfinden kann durch Fraktionierung bei einem Druck von einigen mm Hg oder müssen andere Methoden angewendet werden (z.B. molekulare Destillation)?
- 3) Wie hoch ist ungefähr der Gehalt an nicht-paraffinischen Bestandteilen in diesen Produkten ?
- 4) Enthalten die Paraffine ungesättigte Kohlenwasserstoffe wie z.B. Aromate und Olefine ?
- 5) Sind die gelieferten Muster genügend homogen oder ist vor der Analyse und Verarbeitung eine besondere Homogenisierung des ganzen Musters auszuführen ?

Fragen 1 und 2 versuchten wir zu beantworten durch die Ausführung analytischer Dampfdestillationen (Sundry Methods Book Methode E 12) und durch Vakuumfraktionierung in kleinem Maszstab; Frage 3 durch die Waterman-Analyse; Frage 4 durch Bestimmung der Bromzahl nach McIlhiney und schliesslich Frage 5 durch Bestimmung des Brechungsindex kleiner Muster, verschiedenen Teilen der Rhenania-Paraffine entnommen.

Zur weiteren Orientierung wurde auch der Erstarrungspunkt bestimmt. Ausserdem wurden von einigen Destillaten das Molekulargewicht und der Erstarrungspunkt ermittelt.

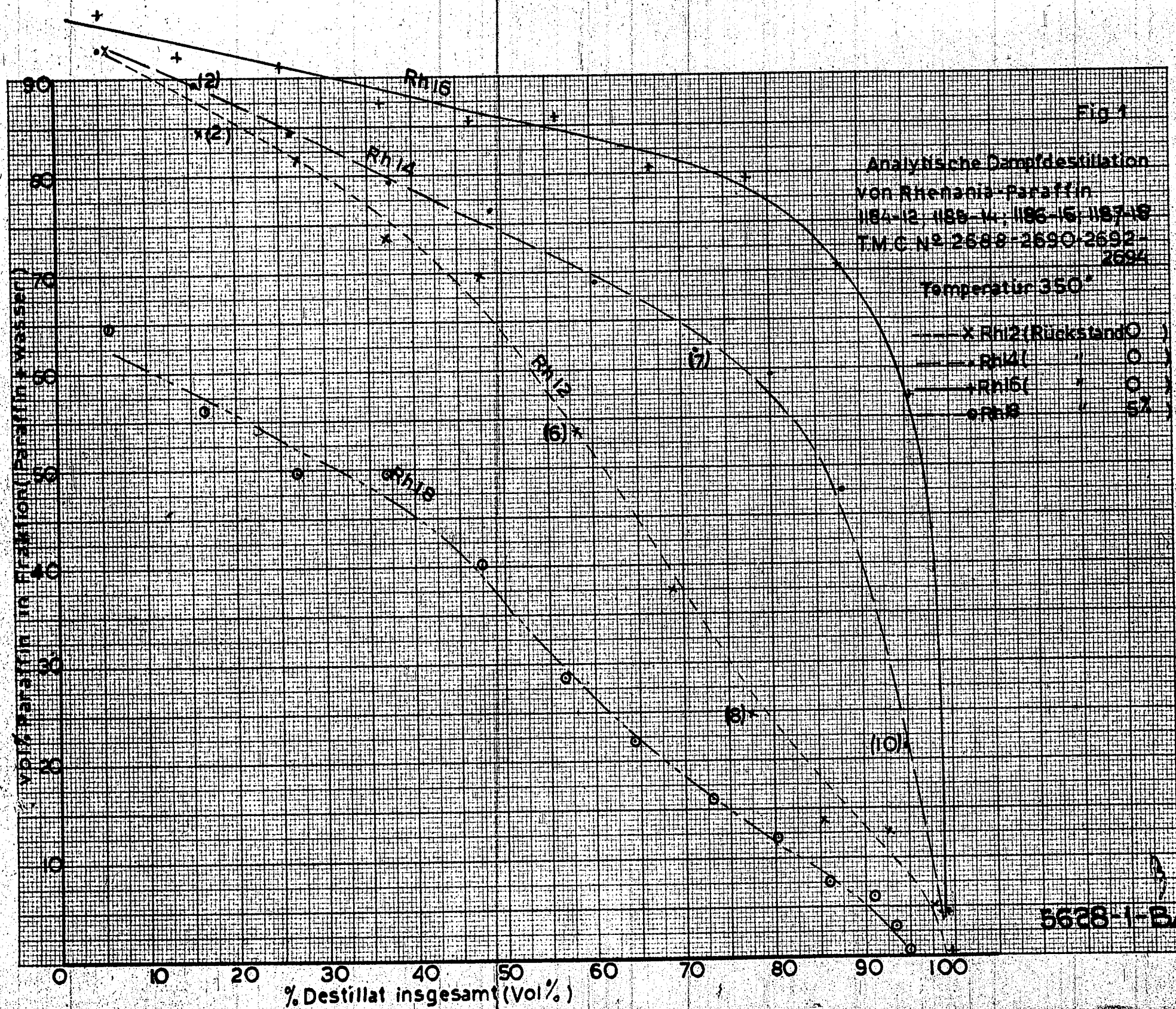
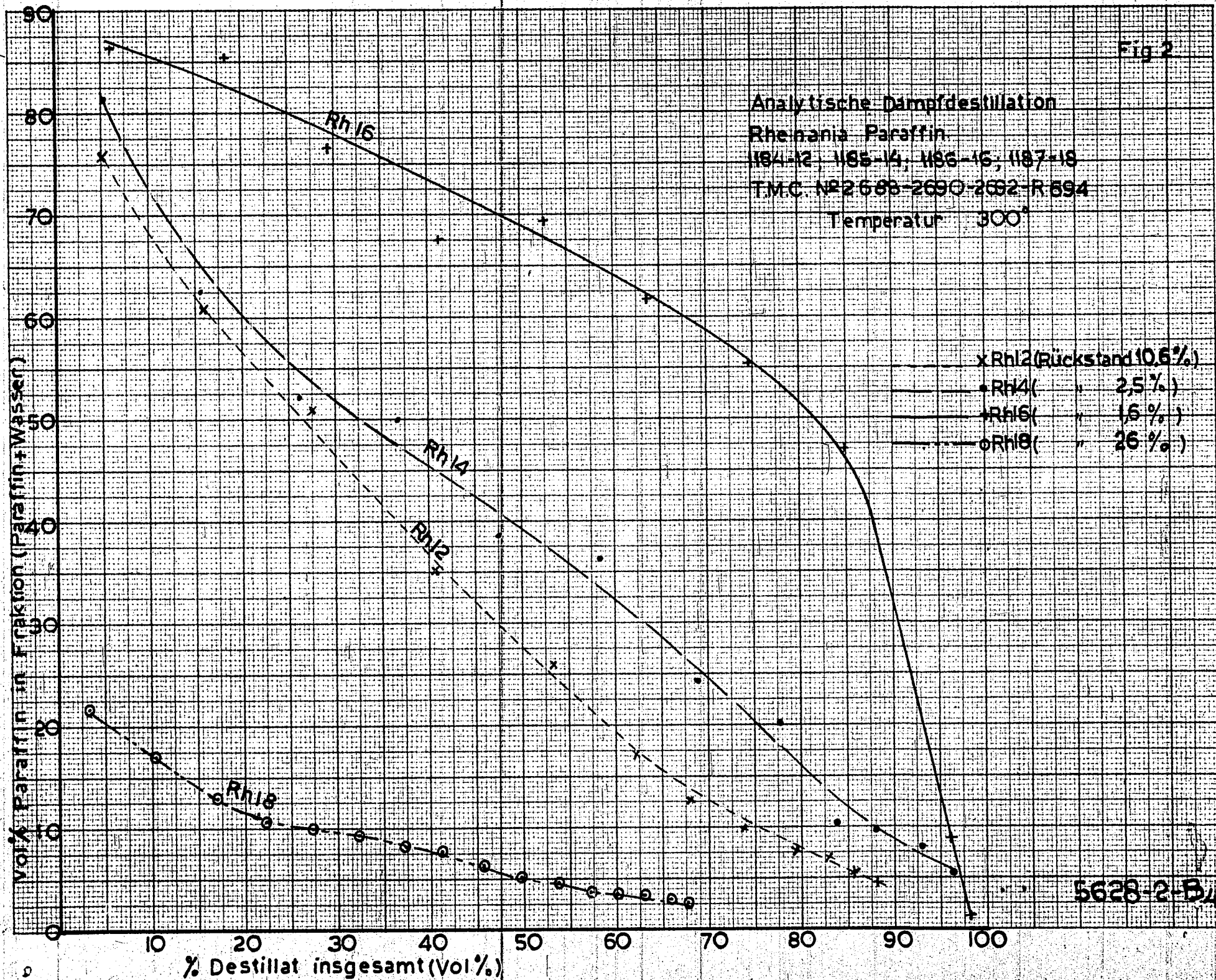


Fig. 2

Analytische Dampfdestillation
 Rheinania Paraffin
 1184-12, 1185-14, 1186-16, 1187-18
 T.M.C. N° 2683-2690-2692-R 594
 Temperatur 300°



ZUSAMMENFASSUNG DER UNTERSUCHUNG :

Eine Methode, die schnell einen Eindruck der Flüchtigkeit der Produkte gibt, ist die analytische Dampfdestillation (Methode E 12). Gewöhnlich wird diese bei 350°C ausgeführt und wir nahmen sie denn auch zuerst bei dieser Temperatur vor (siehe Zeichnung Nr.5628-1-B4). Da wir jedoch bei eventuellen Destillationen in grösserem Maszstab Flüssigkeitstemperaturen über 300-310°C vermeiden wollen zur Verhütung teilweiser Spaltung der Paraffine, wurden ausserdem analytische Dampfdestillationen bei 300°C vorgenommen (siehe Zeichnung Nr.5628-2-B4). Diese Destillationen wiesen aus, dass die Paraffine eine sehr verschiedene Flüchtigkeit hatten, obwohl kein einziges Paraffin erhebliche Mengen Komponenten enthielt, die sich bei 350°C nicht mit Dampf überdestillieren liessen. Verhältnismässig flüchtig ist 1186-16, dann folgt 1185-14, wesentlich weniger flüchtig ist 1187-18; 1184-12 enthält sowohl flüchtige wie verhältnismässig wenig flüchtige Komponenten (siehe besonders Zeichnung Nr.5828-1-B4).

Diese Ergebnisse liessen vermuten, dass der grösste Teil sämtlicher Paraffine durch Dampf-Vakuumfraktionierung bei einer maximalen Flüssigkeitstemperatur von etwa 300°C. überzudestillieren wäre.

Zur Prüfung der Korrelation zwischen analytischer Dampfdestillation und der oben erwähnten Dampf-Vakuumfraktionierung wurde letztere an den Produkten 1184-12, 1185-14 und 1186-16 ausgeführt (Bödenzahl der benutzten Säule etwa 12, Druck 10-20 mm Hg). Tatsächlich erwies es sich, dass von jedem dieser Produkte etwa 75% gut destillierbar waren. In Anbetracht der Ergebnisse der analytischen Dampfdestillationen ist es zweifellos möglich den Rückstand einfach weiter in Vakuum mit Dampf überzudestillieren, wenn der Aufsatz der Fraktioniersäule fortgelassen wird.

Eine Uebersicht der Streuung im Molekulargewicht der Paraffine findet man in Tabelle 1, in der von einigen der analytischen Dampfdestillationfraktionen (350°, siehe auch das Molekulargewicht und der Erstarrungspunkt angegeben sind (letzterer bestimmt nach der Methode mit dem rotierenden Thermometer, S.A.M.Buch 19b/36).

Bei der Ausführung der Waterman-Analyse wurde noch der Vorschrift von Methode E 18 Sundry Methods Book gefolgt; u.a. wurde das Molekulargewicht noch kryoskopisch mit einer Gefrierpunktserniedrigung von etwa 1°C. bestimmt. (Für unsere verbesserte Arbeitsweise bei dieser Molekulargewichtsbestimmung kann auf den Monatsbericht über Februar 1942, Anlage, Seite 4-14, hingewiesen werden.) Ausserdem wurde von 1187-18 eine vollständige Molekulargewichts-Konzentrationskurve bestimmt, sowohl kryoskopisch wie ebullioskopisch. Beide Methoden ergeben ungefähr dieselben Werte für das Molekulargewicht bei Konzentration 0. Die Neigung der Konzentrationskurve in Naphthalin ist sehr gross ! Die Ergebnisse dieser Analysen sind in Tabelle 2 zusammengestellt. Bei der Analyse von 1187-18 ist zu bemerken, dass die dunkle Farbe dieses Produktes die Anilin-

punktsbestimmung sehr erschwerte; aus diesen Grunde wendeten wir eine schwache Terranabehandlung an, bevor wir diese Konstante bestimmten. In Tabelle 2 sind in Klammern die Daten angegeben, welche Herr Prof. Zerbe uns gelegentlich seines vorletzten Besuches erteilte.

Ausserdem enthält Tabelle 2 die Bromzahlen und Erstarrungspunkte der Paraffine. Die Bromzahl wurde bestimmt nach S.A.M.Methode 8/38 (McIlhiney), jedoch mit dieser Abweichung, dass das Paraffin vorher in 10 ccm CCl_4 gelöst wurde, und die Bromeinwirkung bei Zimmertemperatur im Dunklen während einer halben Stunde stattfand.

Schliesslich sind in Tabelle 3 die Brechungsindizes der kleinen Muster, an verschiedenen Stellen den Rhenaniasendungen entnommen, zusammengestellt. Zwar sind die Produkte nicht vollkommen homogen, aber die Inhomogenität ist u.E. nicht derart, dass Homogenisierung der ganzen Rhenania-Sendung notwendig war. Wohl wurden selbstverständlich sämtliche Analysen, usw. mit ein und demselben gut-homogenisierten kleinen Muster aus den eingesandten Fässern vorgenommen.

SCHLUSSFOLGERUNG :

Mittels einer Anzahl Analysen von den Paraffinen 1184-12, 1185-14, 1186-16 und 1187-18 bildeten wir uns ein ungefähres Bild der Flüchtigkeit und Zusammensetzung dieser Produkte, das genügt zur Aufstellung eines Arbeitsplans für die weitere definitive Untersuchung.

GEPLANTE WEITERE UNTERSUCHUNG :

1. Entölen der Paraffine 1184-12, 1185-14, 1186-16 und 1187-18 in kleinem Maszstab nach der Rhenania-Vorschrift (auf Wunsch des Herrn Prof. Zerbe).
2. Untersuchung der neu zu erhaltenden Paraffine (von der Rhenania entölt und identisch mit 1186-14, 1186-16 und 1187-18 nach Entölung).

TABELLE 1.

ANALYSE VON FRAKTIONEN AUS DER ANALYTISCHEN DAMPFEDESTILLATION BEI 350°C.					
Produkt	Erstarrungs- punkt am rotierenden Thermometer		Mol.Gew. ebullios- kopisch bestimmt in C_6H_6		
			M	Δ	
1184-					
12, Fr.	2	36°	314		0.5
"	6	55.5°	420	0.43	& 0.60
"	8	61°	(564		0.20
			547		0.31
1185-					
14, Fr.	2	39			
"	7	52.5°			
"	10	63			

TABELLE 2.

Muster Nr.	$n_D^{70.0}$	$d_4^{70.0}$	Spez. refraction		Mol.Gew. (kryosk. bestimmt in C ₁₀ H ₈)		Anilinpunkt 50:50 Vol.-% °C	Bromzahl	% C in Struktur			Erstarrungspunkt (am rotierenden Thermometer)
			n_D^t	t	M	Δ			Paraffin	Naphthen	Aromat	
1184-12	1.4538	0.8152	0.3321 0.3308	70° 20°	448 (440)	1.03°	113.6	5	84	11	5	54°
1185-14	1.4528	0.8135 (0.804)	0.3321 0.3308	70° 20°	427 437	0.93° 1.2 °	111.1	4	82	13	5	48°
1186-16	1.4409	0.7905	0.3340 0.3327	70° 20°	362 (345)	1.1 °	107.4	4	90 (89)	6 (8)	4 (3)	40.5°
1187-18	1.4580 ¹⁾	0.8244 (0.825)	0.3310 0.3297	70° 20°	530 +) 568 (522)	0° 1.0 °	123.0 ¹⁾	5	85 (83)	12 (15)	3 (2)	60°

1) Nach Behandlung mit Terrana 1.4569

2) Bestimmt nach Behandlung mit Terrana.

+) Auf ebullioskopischem Wege gefundenes Mol.Gew. bei Konzentration 0 = 523.

(...) Die eingeklammerten Werte stellen die später von Herrn Prof. Zerbe mitgeteilten Analysendaten dar.

TABELLE 3.

Muster No.	n _D ^{70,0} für kleines Muster aus Fass			
	oben	Mitte	unten	insgesamt
1184-12	1,4534	1,4531	1,4530	-
1184-13	-	-	-	1,4532
1185-14	1,4523	1,4532	1,4532	-
1185-15	-	-	-	1,4531
1186-16	1,4411	1,4415	1,4420	-
1186-17	-	-	-	1,4411
1187-18	1,458	-	1,458	-

JULI 1942.

I A -50-

I. A. ANALYSE UND KENNZEICHNUNG VON FESTEN PARAFFINKOHLLENWASSERSTOFFEN.

(Dr. J. J. Leendertse)

UNTERSUCHUNGSTHEMA : DIE WÄHREND DER VOLLSTÄNDIGEN
HYDRIERUNG VON ERDOELFRAKTIO-
NEN AUFTRETENDE ZERSETZUNG.

EINLEITUNG :

Einen wesentlichen Teil unserer Untersuchungen zur Prüfung und Verbesserung der Ringanalysenmethodik bildet die genaue Analyse der Reaktionsprodukte, die bei der vollständigen Hydrierung der Erdölfractionen bzw. Paraffine entstehen. Diese Hydrierung hat zum Zweck, unter völliger Erhaltung des ursprünglichen Kohlenstoffskeletts und ohne dass etwaige Spaltung auftritt, die in den Ausgangsprodukten anwesenden ungesättigten Bindungen in gesättigte überzuführen. Zur vollkommenen Beseitigung der Ungesättigtheit wird gewöhnlich eine Hydrierung bei etwa 300°C unter Anwesenheit von Nickel-auf-Kieselguhr-Katalysator und Wasserstoff unter hohem Druck angewendet. Da diese Behandlung meistens eine lange Erhitzungsdauer auf dieser Temperatur fordert (10-20 Stunden ist keine Ausnahme), kann man sich zu Recht fragen, ob tatsächlich obenstehender Anforderung des Hinterbleibens von Nebenreaktionen entsprochen wird.

Diese Betrachtungen, zusammen mit der Tatsache, dass wir bei der Abwägung einiger Hydrierprodukte zum Behufe der genauen Elementaranalyse Schwierigkeiten infolge deutlicher Gewichtsabnahme des Stoffes während der Wägung erfuhren, veranlassten uns zu einer näheren Prüfung in bezug auf eventuell bei den Hydrierungen auftretende Zersetzung.

ZUSAMMENFASSUNG DER UNTERSUCHUNG :

Der unmittelbare Anlass zu den untenbeschriebenen Versuchen war die von uns erfahrene Schwierigkeit bei der genauen Abwägung verschiedener hydrierter Tarakan- und Penna-Destillate zum Behufe der Elementaranalyse dieser Produkte. Der Umstand, dass während der Wägung merklich Gewichtsabnahme der zu wägenden Substanz auftrat (Abwägung in offenem Platinschiffchen) wies auf die Anwesenheit flüchtiger Komponenten in den Ölen hin; letzteres setzt wieder voraus, dass während der Hydrierung ein gewisser Abbau aufgetreten sein muss.

Zunächst zur Beseitigung der so hinderlichen Verdampfung während der Wägungen, aber weiter auch um einen Eindruck zu gewinnen über den Grad, in dem die Zersetzung während der Hydrierung aufgetreten ist, wurde eine Anzahl Versuche angestellt, hauptsächlich darauf hinausgehend, dass die Produkte verschiedenen Behandlungen unterzogen wurden, mit nachträglicher Bestimmung von deren Einfluss auf die Flüchtigkeit,

auf den Brechungsindex, das spezifische Gewicht, die spezifische Refraktion, die Elementaranalyse, das Molekulargewicht und den Anilinpunkt; daneben wurde mitunter auch die Menge während der Wägungen verdampfter Substanz quantitativ bestimmt.

Diese Versuche wurden hauptsächlich mit den Produkten der Hydrierung von Destillatfraktionen aus Tarakan Rohöl mit einem Molekulargewicht, das zwischen etwa 230 und 400 schwankt, ausgeführt. Daneben sind in kleinerem Umfang auch einige Penna Destillate untersucht. Die der Untersuchung vorangehenden Hydrierungen waren alle unter den in der Einleitung bereits genannten Bedingungen ausgeführt; die untersuchten Produkte waren immer (nach Abkühlen auf Zimmertemperatur) ohne besondere Vorsorgen gegen den Verlust von niedrigsiedenden Komponenten aus dem Hydrierautoklav genommen und nach Filtrieren in gutschliessenden Flaschen bei Zimmertemperatur aufbewahrt.

Eine Uebersicht der angewendeten Behandlungen und vorgenommenen Messungen findet man in Tabelle 1, in der als Beispiel die Ergebnisse von einigen der untersuchten Oelen aufgenommen sind. Das in der Tabelle erwähnte Evakuieren unter Durchleitung von Stickstoff erfolgte derart, dass der Gesamtdruck nicht mehr als einige mm Quecksilber betrug; beim Evakuieren ohne Durchleitung von Stickstoff wurde die Substanz in einer kleinen Flasche ohne Schütteln oder Rühren einem Druck von etwa 2 mm ausgesetzt. (Seite IA-53)

Die Vakuumbehandlungen verursachten bei den untersuchten hydrierten Oelen immer eine deutliche Gewichtsabnahme von der Grössenordnung 1 - 2%. Infolge dieser Behandlungen stiegen in den meisten Fällen der Brechungsindex, das spez. Gewicht und der Anilinpunkt in nicht zu vernachlässigendem Masse. Bei Nachahmung der Wägebbedingungen für Elementaranalysen, nl. indem 200 mg Oel in ein Platinschiffchen der Luft ausgesetzt werden, stellte sich, wie zu erwarten war, heraus, dass die Gewichtsabnahme pro Zeiteinheit des unter Vakuum behandelten Oeles stark verringert war. Es ist also klar, dass die Hydrierprodukte flüchtige Komponenten enthielten; da auch nachgewiesen ist, dass diese im ursprünglichen Oel nicht anwesend waren, müssen sie sich also während der Hydrierung gebildet haben (vgl. die Ergebnisse bei Tarakan IV unhydriert und vollständig hydriert).

Aus unseren Ergebnissen geht auch hervor, dass die anzuwendende Vakuumbehandlung ziemlich rigorös sein soll um Produkte zu erhalten, die beim Abwägen in einem offenen Schiffchen nicht mehr durch Verdampfung in Gewicht abnehmen. In Zukunft werden wir alle Hydrierprodukte einer dreistündigen Vakuumbehandlung bei 85°C und 2 - 5 mm Quecksilber, unter Durchleitung eines schwachen Stickstoffstromes, unterwerfen.

Es sei noch bemerkt, dass, trotz der nicht-unwesentlichen Veränderungen in n_D und spez. Gewicht als Folge des Evakuierens, die spezifischen Refraktionen innerhalb der Genauigkeitsgrenze konstant blieben, ebenso wie die Werte für den Wasserstoffgehalt. Man kann also die Art und Weise von Evakuieren ohne weiteres auf die Wiegbarkeit der Oele richten, ohne Gefahr zu laufen, dass bei eventuellem Zurückbleiben von Spuren Abbauprodukte die richtige Beurteilung des zyklischen Charakters der Hydrierprodukte beeinträchtigt wird. Inwiefern die Zersetzung während der Hydrierung mit anderen störenden Veränderungen von einiger Bedeutung im Kohlenstoffskelett der Produkte verknüpft ist, wird auf andere Weise nachgewiesen werden müssen; die geringe Menge niedrigmolekularer Kohlenwasserstoffe, die bei der Hydrierung entstand, gibt uns jedoch in dieser Hinsicht Anlass zu guten Erwartungen. Dies gilt umsomehr für die Untersuchung der Paraffine, bei der die Hydrierung in den meisten Fällen unter gemässigten Bedingungen als bei den oben beschriebenen Oelen wird stattfinden können.

SCHLUSSFOLGERUNGEN.

Bei den analytischen Hydrierungen unter den üblichen Bedingungen zur vollständigen Sättigung einiger Erdöldestillate aus Tarakan und Penna Oel konnte Bildung niedrigmolekularer Kohlenwasserstoffe nicht ganz vermieden werden. Obwohl die Menge dieser Produkte gering ist, ist es wünschenswert, die Hydrierprodukte dieser Erdölfraktionen vor der Analyse einer Vakuumbehandlung bei erhöhter Temperatur zu unterwerfen. Da die Hydrierbedingungen bei der Paraffinuntersuchung bedeutend gemässigt werden sein können als es bei den untersuchten Erdölfraktionen der Fall war, erwarten wir nicht, dass die Hydrierung ein störendes Element bei der Ermittlung genauer Ergebnisse bilden wird.

*führt zu
Kohlenstoff*

GEPLANTE WEITERE UNTERSUCHUNG.

1. Bestimmung des Grades, in dem bei vollständiger Hydrierung von Paraffinmustern Zersetzung auftritt.
2. Untersuchung nach dem Auftreten sonstiger Veränderungen im Kohlenstoffskelett während der Hydrierungen.

TABELLE 1.

UNTERSUCHTES PRODUKT	BEHANDELTE MENGE	ART DER BEHANDLUNG	GEWICHTS- ABNAHME BEZW. AUFGE- FANGENES KONDENSAT	GEWICHTS- ABNAHME FÜR 200 mg OEL IN OFFE- NEM SCHIFF- CHEN In nach ... mg ... St.		DICHTE		BRECHUNGS- INDEX		SPEZ. REFRAKTION		ANILIN- PUNKT 50:50 vol. % °C.	Mol. Gew. x)	ELEMENTARANALYSE		
						d t/4	t°C	n _D ^t	t°C	n _D ^t	t°C			% H	% C	Insgesamt
Tarakanfraktion III nach voll- ständiger Hydr.	-	nicht behandelt	-	-	-	0.9024	20	1.4877	20	0.3191	20	79.75°	286	-	-	-
	ca. 35 g	2 St. evakuieren bei Zimmer- temp. unter Durchl. v. Stickst.	ca. 200mg	0.341	2	-	-	1.4880	20	-	-	-	-	-	-	-
	"	Produkt der vorigen Be- handlung nach 1 St. bei 85°C auf die gleiche Weise behandelt	ca. 300mg	0.040	2	0.9035	20	1.4883	20	0.3190	20	80.2°	289	13.08	86.83	99.91
	-	10 St. bei Zimmertemp. eva- kuieren ohne Durchleitung von Stickstoff	-	-	-	-	-	1.4882	20	-	-	-	-	13.09	86.85	99.94
Tarakanfraktion IV nach voll- ständiger Hydr.	-	nicht behandelt	-	1.98	3	0.9076	20	1.4903	20	0.3187	20	-	-	-	-	-
	ca. 20 g	1 St. evakuiert bei Zimmer- temp. unter Durchleitung von Stickstoff	-	-	-	0.9078	20	1.4905	20	-	-	-	-	-	-	-
	"	Produkt der vorigen Behand- lung nach 2 St. bei Zimmer- temp. und 1 St. bei 85°C eva- kuieren unter Durchleitung von Stickstoff	ca. 180mg	0.023	3	0.9093	20	1.4911	20	0.3186	20	-	-	13.08	86.89	99.97
	-	10 St. evakuieren bei Zimm- temp. ohne Durchl. v. Stickst.	-	0.740	3	-	-	1.4907	20	-	-	-	-	13.09	86.85	99.94
Tarakanfraktion IV unhydriert	-	nicht vorbehandelt	-	0.033	3	0.9671	20	1.5450	20	0.3269	20	-	-	-	-	-
	ca. 40 g	3 St. evakuieren bei Zimmer- temp. und 1 St. bei 85°C unter Durchleitung v. Stickstoff	prakt. keine	-	-	0.9672	20	1.5450	20	0.3269	20	-	-	-	-	-
Tarakanfraktion V nach voll- ständiger Hydr.	-	nicht vorbehandelt	-	-	-	0.9123	20	1.4933	20	0.3187	20	86.35°	323	-	-	-
	-	2 St. evakuieren bei 85°C unter Durchleitung von Stickstoff	ca. 400mg	-	-	0.9130	20	1.4937	20	0.3187	20	86.75	329	-	-	-
	-	10 St. evakuieren bei Zimmer- temp. ohne Durchl. v. Stickst.	-	-	-	-	-	1.4935	20	-	-	-	-	13.04	86.95	99.99

x) Kryoskopische Methode mit Naphthalin als Lösungsmittel (Δ - ca. 1°C).

803909
JULI 1942.

803105
I A -54-

I. A. ANALYSE UND KENNZEICHNUNG VON FESTEN
PARAFFINKOHLLENWASSERSTOFFEN.

(Dr. J. J. Leendertse)

Folleg 7 85

UNTERSUCHUNGSTHEMA: DIE BESTIMMUNG DES MITTLEREN MOLEKULAR-
GEWICHTES VON KOHLENWASSERSTOFFGEMISCHEN.

EINLEITUNG.

Auf Grund der bei der Anwendung der ebullioskopischen Molekulargewichtsbestimmung mit Benzol als Lösungsmittel erzielten Ergebnisse (siehe Anlage zum Monatsbericht über Februar 1942), bat Herr Prof. Zerbe uns, für die Rhenania einen Satz Apparate zu diesem Zwecke in Bereitschaft zu setzen.

Obwohl wir auf Grund der früheren Untersuchung niemals dazu gekommen wären, anzunehmen, dass die Anfertigung weiterer Sätze dieser Apparate auf Schwierigkeiten stossen könnte (wir verfügten damals im Laboratorium über zwei Apparate, die nahezu ohne Abänderung nach der Anfertigung sofort gute Resultate ergaben) stellte es sich bei einigen Kontrollmessungen mit den für die Rhenania bestimmten

Apparaten heraus, dass die damit ermittelten Ergebnisse bedeutend schlechter waren als die früher von uns erzielten. Zum Ueberfluss ergab auch unsere eigene Apparatur, die nach einer kleinen Beschädigung revidiert worden war, weniger gute Resultate als damals.

Dies veranlasste uns zu einer ziemlich ausführlichen Serie Versuche, die an erster Stelle zum Zweck hatten, der Rhenania möglichst bald zu einem Satz Apparate zu verhelfen, der mit dem ursprünglichen gleichwertig wäre, und an zweiter Stelle eine Ausführungsform der Apparatur ausfindig zu machen, die unter Erhaltung der guten Bestimmungsergebnisse einen grösseren Spielraum in den Abmessungen zulassen würde als es offenbar bei unserer ursprünglichen Apparatur der Fall war.

ZUSAMMENFASSUNG DER VERSUCHE.

Bevor wir die neu-angefertigten Apparate für die Rhenania ablieferten, entschlossen wir uns einige Kontrollmessungen auszuführen, umso mehr als es für die Glasbläser sehr schwer ist die Abmessungen aller Teile der Apparatur immer einwandfrei einzuhalten. Die von uns immer angewendete Kontrolle bestand aus wiederholter Messung der Molekulargewicht-Konzentrationskurve für reines Hexadekan einerseits, und für mehrere, unter einander in Typus und Molekulargewicht verschiedene Oele andererseits.

Wir benutzten dazu die folgenden Oele :

- a) eine aromatreiche Tarakan Oelfraktion (Mol.Gew. etwa 300)
- b) das naphthenreiche Hydrierprodukt desselben Oeles (Mol.Gew. etwa 300)
- c) ein stark aromatisches Miri Oel (Mol.Gew. etwa 250)
- d) eine überwiegend paraffinische Penna Fraktion (Mol. Gew. etwa 430)
- e) einen Penna Rückstand (Mol.Gew. etwa 800).

Neben diesem Unterschied in Zusammensetzung zeigten diese Oele eine deutlich verschiedene Neigung zum Schäumen beim Sieden ihrer benzolischen Lösungen. Als Kriterium für die Beurteilung der Apparatur wählten wir zunächst die Reproduzierbarkeit der Hexadekanmessungen, sowie die Form der Molekulargewicht-Konzentrationskurven für die genannten Oele und Hexadekan (bzw. die Grösse der Abweichungen vom linearen Zusammenhang zwischen dem scheinbaren Molekulargewicht und der Oelkonzentration im Benzol).

Die Ergebnisse für Hexadekan waren zufriedenstellend und annähernd unseren früher gefundenen Werten gleich; bei den untersuchten Oelen wiesen die Konzentrationskurven jedoch solche Unregelmässigkeiten auf, dass von einer einigermaßen zuverlässigen Extrapolation der Konzentrationskurven zu unendlicher Verdünnung nicht die Rede sein konnte. So fanden wir z.B. für die Penna Fraktion

bei Siedepunktserhöhung $\Delta = 0,358^\circ$ ein scheinbares

	Mol.Gew.
$\Delta = 0,657^\circ$ " " " "	428,5;
$\Delta = 0,900^\circ$ " " " "	429,3;
$\Delta = 1,141^\circ$ " " " "	443,6;
$\Delta = 1,410^\circ$ " " " "	450,8;
	446,4.

Hieraus geht an erster Stelle hervor, dass eine Beurteilung der Apparate auf Grund von Messungen eines einzigen Stoffes ungenügend ist; weiter lässt sich daraus schliessen, dass die kleinen Differenzen in Abmessungen zwischen den neuen und den ursprünglichen Apparaten die Ergebnisse bereits stören können, m.a.W. der ursprüngliche Apparat hatte eine sehr "labile" Konstruktion.

Zunächst versuchten wir durch kleine Abänderungen in den Abmessungen die Ergebnisse zu verbessern und die neuen Apparate den alten möglichst identisch zu machen. Dabei kamen wir jedoch bald zu der Ueberzeugung, dass zwar in dieser Richtung vielleicht eine einmalige Lösung der Schwierigkeiten zu finden wäre, aber dass man bei einer nochmaligen Neu-anfertigung von Apparaten Gefahr laufen würde auf dieselben Schwierigkeiten zu stossen.

Wir entschlossen uns daher eine Anzahl fundamentellere Abwandlungen anzubringen und diese zu prüfen. Es würde uns hier zu weit führen alle untersuchten Abänderungen und den dabei verfolgten Gedankengang zu beschreiben. Letzterer

wurde übrigens hauptsächlich durch die Beobachtung der beim Sieden der benzolischen Lösungen auftretenden Erscheinungen bedingt. Die Kontrolle fand stets in der oben erwähnten Weise statt.

Schliesslich kamen wir zu einer Ausführungsform, die sich hauptsächlich in den folgenden Punkten von unseren ursprünglichen Apparaten unterscheidet :

1. Pumpensystem der Cottrell-Siedepunktsapparate.

Das jetzt eingeführte Pumpensystem ist in Abb. 18850-A4 dargestellt; die Form ist darauf gerichtet die Pumpenwirkung möglichst zu steigern, unter der Bestrebung die dazu benötigte Stromstärke und Benzolfüllung der Apparatur bis zu einem Minimum zu beschränken. Wir halten es für wichtig, dass

- a) der Trichter möglichst dicht über die Heizspirale gestellt ist und sich gut an den Aussenmantel des Siedegefässes anschliesst.
- b) der Trichterstiel praktisch ganz in Fortfall kommt, und die Pumpenröhrchen enger und länger sind als früher. Die Röhrchen dürfen keine scharfen Krümmungen aufweisen. Die Ausströmöffnungen der Röhrchen sind seitwärts gerichtet; sie befinden sich auf wenigstens 1 mm vom Thermometerstiel und etwa 1 cm über der oberen Seite der Quecksilberkugel.

2. Innenmantel der Cottrell-Apparate.

Um zu verhüten, dass bei einem Teil der Messungen (besonders bei den höheren Oelkonzentrationen) eine wesentliche Menge Flüssigkeit zwischen den Innen- und Aussenmantel heraufsteigt, wurde der Innenmantel eingekürzt und mit einer Oeffnung gerade unter dem Schleifstück versehen.

3. Aussenmantel der Cottrell-Apparate.

Um die Steigerung des Flüssigkeitsniveaus durch die Stoffzusätze während der Bestimmungen bis zu einem Minimum einzuschränken, wurde der Aussenmantel auf der Höhe des Anfangsniveaus der Benzolfüllung einige mm erweitert.

(Diese Abwandlung ist zweifellos unwesentlicher als die unter 1 und 2 genannten.)

Ein in Uebereinstimmung mit dem Obenstehenden abgeänderter Satz Apparate für die Rhenania ist versandbereit. Die bei den Kontrollmessungen mit diesem Apparat erzielten Ergebnisse waren, wenn immer noch etwas ungünstiger als die mit unserem alten Apparat, zufriedenstellend. Tabelle 2 (S. I A-59) stellt eine Uebersicht der Messungen dar. Darin sind alle

Bestimmungen aufgenommen, die nicht aus irgendeinem Grunde von vornherein als unzuverlässig zu bezeichnen wären. Die bei den Messungen angewendete Stromstärke betrug 1,5 Ampère, das Anfangsvolumen des Benzols war 55 cm³. Bemerkenswert ist noch, dass es bei dieser verhältnismässig niedrigen Stromstärke von 1,5 A ziemlich lange dauert bevor die Apparatur ganz in thermischem Gleichgewicht ist. Dies konnte jedoch bedeutend beschleunigt werden, indem man das Benzol vorher während ca. 15 Min. auf etwa 2,2 Ampère sieden lässt und darauf den Strom auf 1,5 Ampère zurückführt; auf diese Weise war meistens bereits nach 20-25 Min. das Gleichgewicht vollkommen erzielt.

Bei den in Tabelle 2 erwähnten Kontrollmessungen benutzten wir Siedepunktserhöhungen, die von ca. 0,2° bis 1,4°C variierten; u.E. empfiehlt es sich jedoch, dass beim normalen Gebrauch der Apparatur die Siedepunktserhöhungen nur von 0,5 bis 1,0°C variieren.

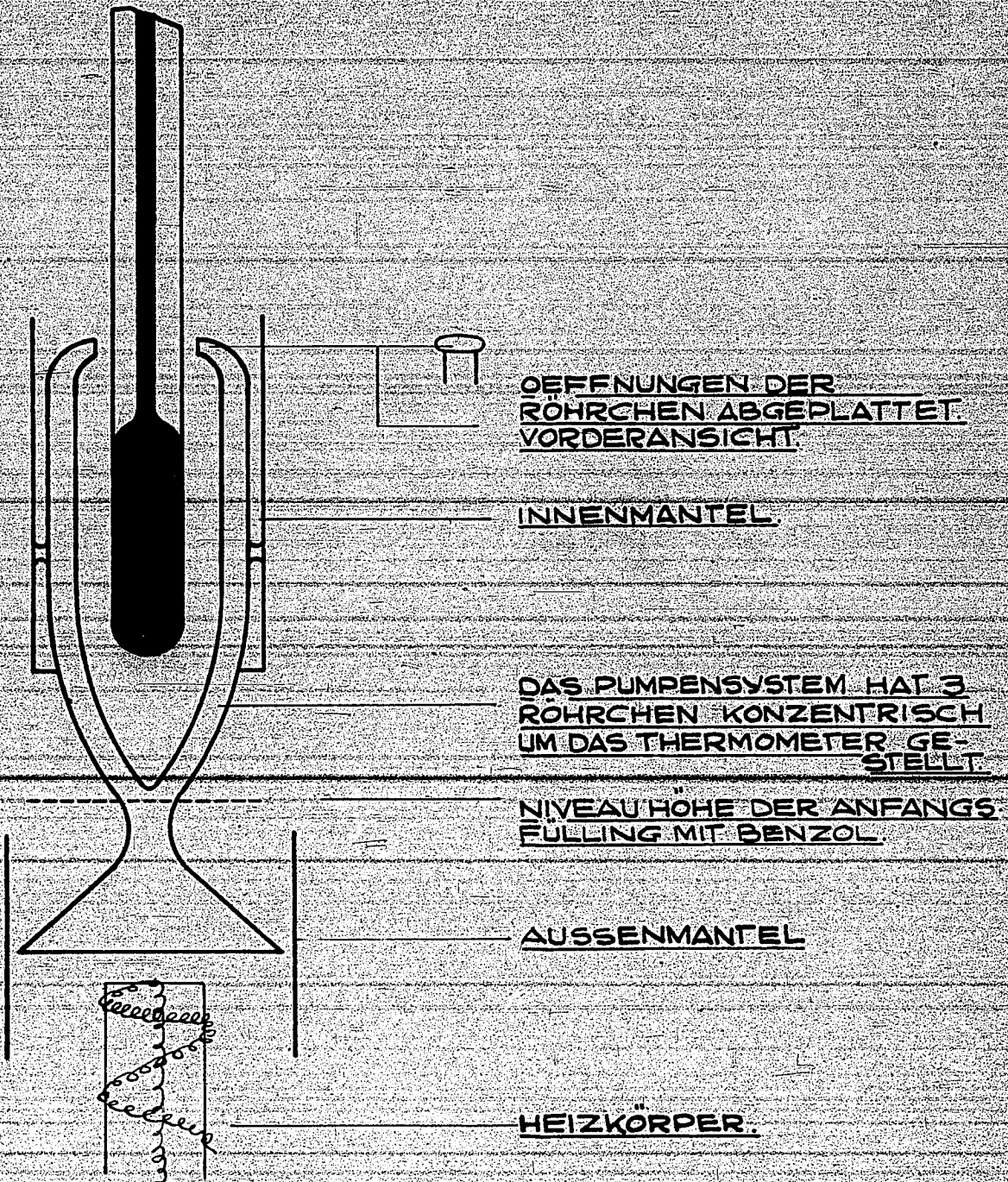
Unsere Erfahrungen mit der neuen Apparaturform sind noch zu beschränkt als dass wir mit Sicherheit sagen könnten, dass sie besser zu duplizieren wäre als unsere frühere Apparatur. Die Tatsache jedoch, dass die beiden Apparate des für die Rhenania bestimmten Satzes sich gleich als Bestimmungsgefäss eigneten, stimmt hoffnungsvoll. Uebrigens ist auch die Tatsache zu beachten, dass die Neigung der Konzentrationskurven nicht immer reproduzierbar war, trotz der guten Reproduzierbarkeit der Ergebnisse bei unendlicher Verdünnung und des linearen Verlaufs des scheinbaren Molekulargewichts mit der Konzentration.

Schliesslich sei noch erwähnt, dass wir mit einigen der ~~Zwischenformen Bestimmungen ausführten zur Feststellung des~~ Einflusses der Stromstärke und der Grösse der Anfangsfüllung mit Benzol auf die Einstellung der Thermometer und die Versuchsergebnisse. Eine entsprechende systematische Prüfung der neuen Apparatur ist jedoch noch nicht durchgeführt, obwohl die gemachten Erfahrungen eine diesbezügliche Schätzung ermöglichen. Wohl hat es sich herausgestellt, dass es nicht immer genügt die minimale Füllung und Stromstärke an Hand einer Füllung mit Benzol ohne weiteres festzustellen, sondern dass dazu benzolische Lösungen zu benutzen sind (Siedepunkterhöhung z.B. 1°C).

SCHLUSSFOLGERUNGEN.

Obwohl früher mit den damals zur Verfügung stehenden Sätzen Apparate gute Ergebnisse erzielt wurden, ergab die Neuanfertigung einer guten ebullioskopischen Molekulargewichtsbestimmungsapparatur mehrere Schwierigkeiten. Dies führte uns nach eingehenden Versuchen zu einer einigermaßen abgeänderten Ausführungsform, mit der bis heute befriedigende Resultate erzielt wurden.

PUMPENSYSTEM DER COTTRELL APPARATE (NATURLICHE GRÖSSE)



GEPLANTE WEITERE UNTERSUCHUNG.

Erweiterung unserer Erfahrungen mit der neuen Ausführungsform der Apparate :

1. Einige Kontrollmessungen mit einem zweiten Satz neuer Apparate im obenerwähnten Sinne.
2. Bestimmung des Einflusses der Stromstärke und Füllung auf die Versuchsergebnisse.
3. Ermittlung der Ursachen der weniger guten Reproduzierbarkeit der Neigung der Konzentrationskurven.
4. Bestimmung des Einflusses kleiner Schwankungen in den Abmessungen auf die Ergebnisse.
5. Prüfung der Additivität des Molekulargewichtes bei einigen Gemischen.

N.B. Als die Apparate soweit fertig und geprüft waren wie oben beschrieben, lehrte eine Telexnachricht der Rhenania uns, dass die Länge unserer gangbaren Beckmann-Thermometer 3-4 cm mehr war als die der Thermometer, welche die Rhenania zu diesem Zwecke vorgesehen hatte. Mit Rücksicht darauf musste die Apparatur nochmals einigermassen abgeändert werden; der obere Teil war nämlich soweit einzukürzen, dass auch die Quecksilberkugel der kürzeren Thermometer bis auf ca. 1 cm unterhalb der Oeffnungen der Pumpenröhrchen reicht. In Ermangelung der Thermometer kann der Effekt dieser Abänderung nicht in Amsterdam geprüft werden. Wir lenken jedoch besonders die Aufmerksamkeit auf Unregelmässigkeiten, die entstehen können wenn verhältnismässig grosse Mengen Benzol zwischen dem Thermometerstiel und dem Führungsrohr kondensieren, wodurch sich dort ein Flüssigkeitsring bilden kann. Diese Kondensierung soll möglichst vermieden werden (Angriff der Gummiabdichtung, Entziehung von Benzol an die siedende Lösung).

BESTIMMUNGSGEFÄß MARKIERT 8, BLANKOGEFÄß MARKIERT 7.

PRODUKT	ANZAHL GEMESSENE PUNKTE	BEOBACHTETE SIEDE- PUNKTERHÖHUNGEN °C	MOL. GEWICHT EXTRAPOLIERT NACH KONZ. 0	MOL. GEWICHT BEI SIEDE- PUNKTSERH. 0,5°C	ABWEICHUNG VON DEN PUNKTEN IN BEZUG AUF DIE KONZEN- TRATIONSKURVE (%).
Hexadekan	1 Serie zu 5	0.342-0.586-0.819-1.087-1.396	Eichung der Apparatur	-	(+ 0,1; - 0,1; + 0,1; - 0,2; - 0,1
	1 " " 5	0.322-0.575-0.865-1.117-1.428			+) (+ 1,0; + 0,2; 0 ; - 0,1; - 0,1
	1 " " 5	0.279-0.500-0.728-0.941-1.180			(+ 1,1; + 0,2; 0 ; - 0,1; - 0,1
Nichthydrierte Tarakan- fraktion	1 Serie zu 5	0.286-0.460-0.653-0.863-1.075	303,5	307	0 ; 0 ; 0 ; - 0,1; + 0,1
	1 " " 5	0.287-0.513-0.724-0.964-1.212	304,5	307,5	+ 0,2; + 0,2; - 0,1; - 0,2; (+ 0,2)
	1 " " 5	0.308-0.533-0.743-0.949-1.224	303	306,5	- 0,2; + 0,1; - 0,1; 0 ; 0
Nichthydrierte Penna Fraktion	1 Serie zu 5	0.259-0.392-0.572-0.697-0.900	431	427,5	0 ; + 0,3; + 0,1; - 0,4; 0
	1 " " 4	0.394-0.547-0.692-0.894	429,5	429,5	+ 0,1; - 0,1; 0 ; 0
Penna Rückstand	1 Serie zu 5	0.203-0.331-0.411-0.565-0.703	820	762	- 0,6; + 0,3; 0 ; + 0,2; 0
Miri Fraktion	1 Serie zu 8	0.312-0.496-0.726-0.960-1.111	303	311	0 ; + 0,3; + 0,2; - 0,3; - 0,3
	1 " " 5	0.393-0.611-0.785-0.937-1.127	306	309,5	+ 0,1; + 0,2; - 0,3; - 0,2; + 0,2
	1 " " 5	0.328-0.524-0.731-0.928-1.140	307	308,5	+ 0,3; - 0,2; 0 ; 0 ; 0
	1 " " 5	0.314-0.513-0.723-0.901-1.103	305	307	+ 0,2; - 0,4; 0 ; 0 ; 0
	1 " " 4	0.328-0.597-0.863-1.104	305	307,5	0 ; 0 ; - 0,1; + 0,1

*) Die Abweichungen von den Hexadekanmessungen sind in diesem Fall auf die mittlere Konzentrationskurve der drei Serien Beobachtungen bezogen. Bei allen übrigen Messungen ist jede Serie einzeln betrachtet.

AUGUST 1942.

IA. ANALYSE UND KENNZEICHNUNG VON FESTEN PARAFFINKOHLLEN-
WASSERSTOFFEN.

(Dr. J. J. Leendertse).

UNTERSUCHUNGSTHEMA : DIE BESTIMMUNG DER OBERFLÄCHENSPAN-
NUNG VON KOHLENWASSERSTOFFGEMISCHEN.EINLEITUNG.

Es liegt in der Absicht bei der Paraffinunter-
suchung auch den Parachor zu benutzen, um mit dessen Hilfe
einen Eindruck über den mittleren Verzweigungsgrad der unter-
suchten Produkte zu gewinnen. *) Anwendung der Parachor-
methode erfordert die genaue Messung der Oberflächenspan-
nung der Paraffine bei Temperaturen über ihren Schmelzpunkt;
die Vorbereitungen werden in diesem Monatsbericht besprochen.

Der einzige Apparat, der uns für die Messung der
Oberflächenspannung sofort zur Verfügung stand, war der Ap-
parat nach Sugden. **) Wie bekannt, kann die Oberflächen-
spannungsmessung mit diesem Apparat sowohl auf direktem
wie auf indirektem Wege ausgeführt werden. Im ersten Fall
sollen die Halbmesser der beiden im Apparat befindlichen
Kapillaren genau bekannt sein; im zweiten Fall bestimmt
man einfach die "Apparaturkonstante" indem man die Ober-
flächenspannung eines Stoffes, wovon diese Zahl auf andere
Weise genau bekannt ist, mit diesem Apparat misst.

Wir hatten in unserem Laboratorium nur wenig Er-
fahrung mit der Apparatur und Arbeitsweise von Sugden und
wohl besonders in bezug auf die Oberflächenspan-
nungsmessung von verhältnismässig hochmolekularen Produk-
ten.

Aus diesem Grunde entschlossen wir uns zu der
Ausführung von Kontrollmessungen einiger Flüssigkeiten,
bei denen die Oberflächenspannungen nach der Sugdenmetho-
de mit den mittels der stalagmometrischen Methode erhal-
tenen Werten verglichen wurden. Dabei wurde sowohl die
direkte wie die indirekte Ausführungsform der Sugdenmetho-
de angewendet.

Wir wählten die stalagmometrische Methode als Ver-
gleichsmethode, da wir mit dieser Methode damals bei der
Ausarbeitung der Parachormethode x) günstige Erfahrungen
gemacht haben; der Vergleich der Resultate der stalagmo-
metrischen Messungen mit denen nach der Sugdenmethode war
umso interessanter als damals auch bereits ein Vergleich

*) Siehe u.a. H. I. Waterman und J. J. Leendertse, J. Inst.
Petr. Techn. 24, 24 (1938).

**) S. Sugden, The parachor and valency, London 1930,
Seite 209 ff.

x) Man siehe auch: J. J. Leendertse, Dissertation Delft
1938, Seite 132 ff.

mit einer dritten Methode, nl. der Ringmethode (Apparat von Cenco - Du Noüy) gemacht worden war. #)

Die Vergleichsmessungen haben wir mit fünf paraffinischen Kohlenwasserstoffpräparaten mit 16-20 Kohlenstoffatomen pro Molekül, hier weiter mit 1, 2, 3, 4 und 5 bezeichnet, bei 20 und 25°C durchgeführt.

ZUSAMMENFASSUNG DER UNTERSUCHUNG.

Zunächst war die Apparatur für die stalagmometrischen Messungen mit Zubehör in Bereitschaft zu bringen. Die Versuchsbedingungen, die, wie sich auch jetzt wieder herausstellte, insbesondere wichtig sind zur Erzielung zuverlässiger Resultate, sind :

- a) eine schwingungs- und zugfreie Aufstellung der Apparatur;
- b) ein absolut scharfer, unbeschädigter Rand der horizontalen Fläche, an der sich die Tropfen bilden (das sogenannte Tropfenplättchen);
- c) eine sehr langsame Ausdehnung der Tropfen, besonders im Augenblick, in dem er sich von dem Plättchen löst.

Mit Rücksicht auf Punkt b) wurde ein Tropfenplättchen aus V₂A-Stahl benutzt, das einen Halbmesser von etwa 2 mm hatte, der (bis auf etwa 0,1% genau) mit einem Messmikroskop gemessen wurde. Die Zuverlässigkeit des Mikroskops wurde hinwiederum mit Hilfe von Endmassen und einem Objektmikrometer geprüft. Die bei den Bestimmungen angewandte Geschwindigkeit der Tropfenbildung betrug 1 Tropfen je 2 Minuten.

Nach der Herrichtung der stalagmometrischen Messapparatur wurde die Apparatur nach Sugden in Bereitschaft gebracht und geprüft; für die Beschreibung der Apparatur und Arbeitsweise kann auf die Literatur verwiesen werden.**) Es sei nur bemerkt, dass wir n.Hexadekan als Manometerflüssigkeit benutzten; das ganze Manometer war in ein Bad von konstanter Temperatur getaucht (20°). Für die direkten Messungen wurden die Halbmesser der beiden Kapillaren genau gemessen auf dieselbe Weise wie bei der Tropfenplatte des Stalagmometers beschrieben (Halbmesser 0,0483 bzw. 1,925 mm). Es wurden einige einfache Versuche zur Feststellung der günstigsten Versuchsbedingungen ausgeführt.

*) Man siehe auch J.J.Leendertse, Dissertation Delft 1938, Seite 132 ff.

**) S.Sugden, The parachor and valency, London 1930, Seite 209 ff.

Die ersten Messungen betrafen ein Benzolpräparat, das wir durch scharfe Fraktionierung und zweimal wiederholtes Umkristallisieren eines Handelspräparates, Qualität "chemisch rein", erhielten. Die direkte Messung nach der Sugden-Methode ergab hierfür bei 20°C 28,89 Dynes/cm, bei 25°C 28,22 Dynes/cm (Sugden erwähnt für reines Benzol bei 20° 28,88 Dynes/cm, bei 25° 28,23 Dynes/cm). Aus diesen Messungen konnte die "Apparaturkonstante" für die indirekte Sugden-Methode abgeleitet werden.

Die obengenannten Präparate 1 bis einschl. 5 wurden darauf sowohl nach der stalagmometrischen wie nach der Sugden-Methode gemessen; die Ergebnisse sind in untenstehender Tabelle zusammengestellt.

Präparat Nr.	Temperatur	Sugden-Methode		Stalagmo- meter (Dynes/ cm)
		direkt (Dynes/cm)	indirekt (Dynes/cm)	
1	20°C	26,78	26,78	26,78
	25	26,28	26,29	26,27
2	20	27,67	27,65	27,69
	25	27,24	27,25	27,24
3	20	26,88	26,86	26,82
	25	26,44	26,48	26,43
4	20	25,83	25,81	25,79
	25	25,47	25,48	25,46
5	20	25,83	25,81	25,79
	25	25,42	25,42	25,38

Wie aus dieser Zahlentafel ersichtlich, ist die Differenz in Ergebnissen bei den angewandten Methoden nahezu in keinem Fall mehr als 0,2%. Aus diesem Resultat, zusammen mit den Ergebnissen der Benzolmessungen, lässt sich eine gute Zuverlässigkeit der Messungen schliessen.

Die Sugden-Methode ist einfach in Ausführung, einfacher als die stalagmometrische; sie hat jedoch den Nachteil, dass sie eine grössere Empfindlichkeit für Verunreinigungen in der Flüssigkeit hat (Verstopfung der Kapillare, usw.) und dass sie eine längere, umständliche Berechnung (besonders bei Anwendung der direkten Ausführungsform) erforderlich macht.

SCHLUSSFOLGERUNGEN.

Es wurden die erforderlichen Vorbereitungen gemacht zur genauen Bestimmung der Oberflächenspannung von Kohlenwasserstoffgemischen mit Hilfe der stalagmometrischen Methode und der Methode nach Sugden.

Die Zuverlässigkeit der Messungen bei 20 und 25°C haben wir durch gegenseitigen Vergleich der Ergebnisse dieser beiden Methoden bei Anwendung auf 5 paraffinische Kohlenwasserstoffpräparate ($C_{16}-C_{20}$) geprüft; die Differenz betrug praktisch in keinem Fall mehr als 0,2%. Ein gereinigtes Benzolpräparat ergab bei Messung nach der Sugden-Methode eine Oberflächenspannung, die den Literaturwerten ganz entsprach.

GEPLANTE WEITERE UNTERSUCHUNG.

Da bei der Paraffinuntersuchung wegen des hohen Schmelzpunktes dieser Produkte meistens Messungen bei erhöhter Temperatur auszuführen sind, werden wir noch einige Vergleichsmessungen für Paraffine bei 70°C anstellen.

AUGUST 1942.

IA. ANALYSE UND KENNZEICHNUNG VON FESTEN PARAFFIN-KOHLLENWASSERSTOFFEN.

(Dr. J. J. Leendertse).

UNTERSUCHUNGSTHEMA : DIE GENAUE ELEMENTARANALYSE VON KOHLLENWASSERSTOFFGEMISCHEN,
(Fortsetzung von Seite I A 38).

EINLEITUNG.

Als wir zu Anfang der Paraffinuntersuchung mit der Entwicklung einer genauen Elementaranalysenmethodik begannen, hatten wir ein doppeltes Ziel vor Augen :

- a) die genaue Bestimmung des Naphthengehaltes von aromatifreien Paraffinen. In diesem Zusammenhang wollen wir auch prüfen ob für praktische Paraffinuntersuchung die spezifische Refraktion mit genügender Genauigkeit für die Beurteilung des Naphthengehaltes (Waterman-Analyse) anwendbar ist ;
- b) die Ausarbeitung einer genauen Aromatbestimmung für nicht ganz aromatifreie Paraffine.

Wie sich aus vorhergehenden Monatsberichten ergibt, ist die genaue Elementaranalysenmethodik für stickstoff- und schwefelfreie Kohlenwasserstoffgemische soweit ausgearbeitet, dass wir zu der Bestimmung des Naphthengehaltes und des Zusammenhanges zwischen spezifischer Refraktion und Wasserstoffgehalt aromatifreier Paraffine schreiten können. In Ermangelung der betreffenden Paraffinmuster konnte daran noch nicht gearbeitet werden. Um jedoch in zwischen die Erfahrung mit der entwickelten Analysenmethodik zu erweitern, beschlossen wir eine Anzahl hydrierter Tarakan- und Penna-Oeldestillate der betreffenden Prüfung zu unterwerfen. Die vorläufigen Ergebnisse dieser Untersuchung sind untenstehend zusammengestellt.

ZUSAMMENFASSUNG DER UNTERSUCHUNG.

Die untersuchten Produkte waren durch Destillation eines Tarakan und eines Penna Rohöls erhalten; die daraus abgesonderten anschliessenden Reihen Fraktionen des Gas- und Schmierölgebietes wurden einer Hydrierung bei etwa 300°C, unter Anwendung von etwa 10% Nickel-auf-Kieselguhr als Katalysator, unterworfen. Die Hydrierungen wurden, meistens unter einige Male wiederholter, zwischenzeitlicher Erneuerung des Katalysators, soweit fortgeführt bis die Hydrierungsprodukte ihre Eigenschaften nicht mehr veränderten. (Ueber die kleine Zersetzung, die bei diesen Hydrierungen auftrat, wurde bereits im Juli-bericht, Seite I A 50 ff, berichtet.)

Die Elementaranalysen wurden ganz auf die früher schon beschriebene Weise ausgeführt und verliefen befriedigend, ohne besondere Erscheinungen. Obwohl die Uebereinstimmung zwischen den Duplobestimmungen nicht immer so einwandfrei war wie bei den im Junibericht (Seite I A 35 ff) für Hexadekan und Penna- und Tarakan-Fraktion beschriebenen Bestimmungen, wurde die verlangte Genauigkeit von 0,02 bis 0,03% im Wasserstoffgehalt (bezogen auf C + H 100%) immer erzielt.

In Anbetracht dieser Genauigkeit der Elementaranalysenergebnisse ist es für die richtige Beurteilung des Zusammenhangs zwischen spezifischer Refraktion und Wasserstoffgehalt notwendig, dass die Genauigkeit der spezifischen Refraktionswerte bis wenigstens $\pm 0,0002$ - $0,0003$ gesteigert wird.

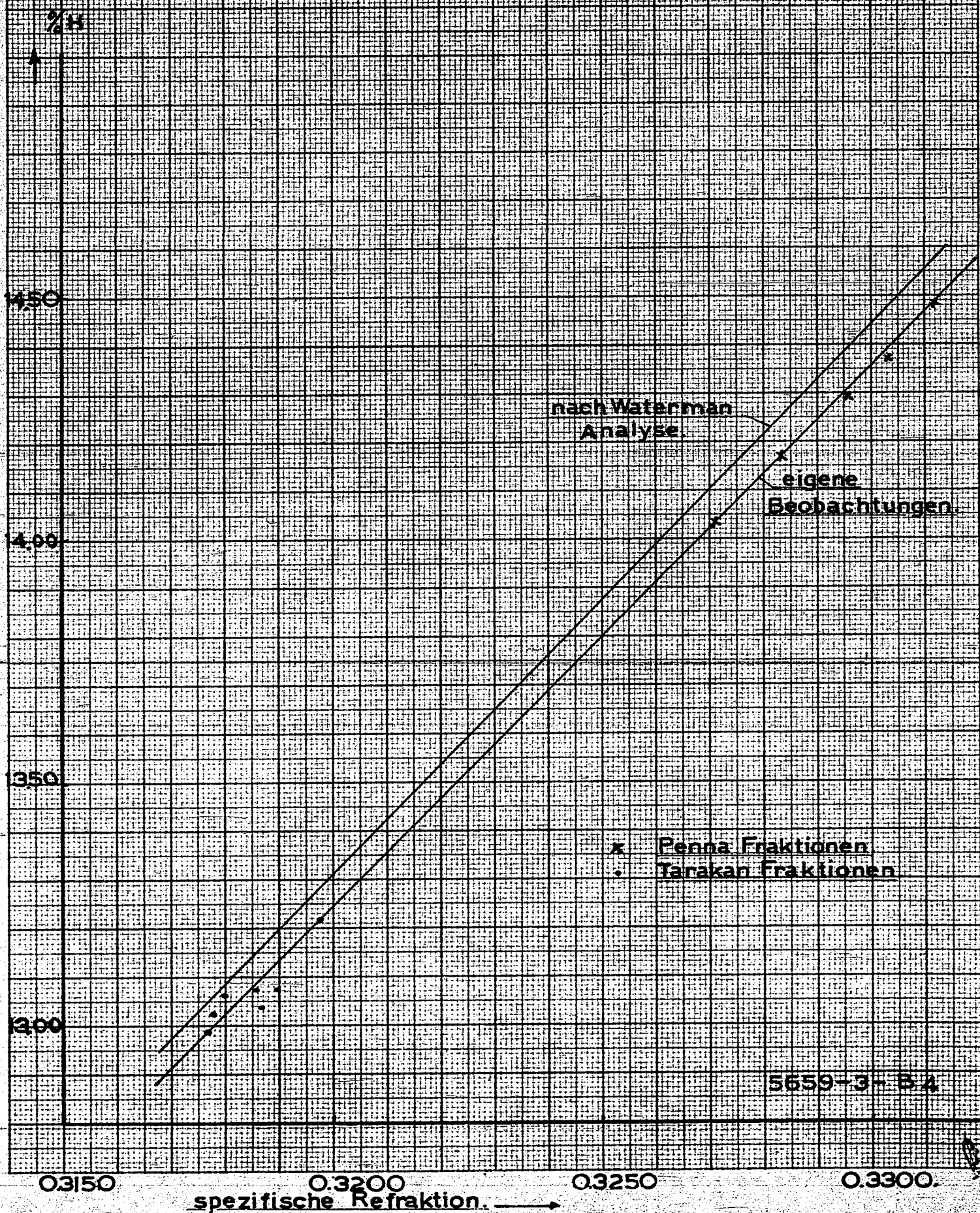
Deshalb wurden die erforderlichen Massnahmen zur genauen Messung der Brechungsindizes und des spezifischen Gewichtes getroffen. Diese wurden wo möglich bei 20°C bestimmt, wobei ausschliesslich geeichte Thermometer benutzt wurden (maximaler Temperaturfehler bei den Bestimmungen $\pm 0,1^\circ\text{C}$); in den Fällen, wo Gefahr vor Abscheidung von festen Stoffen aus den untersuchten Ölen vorhanden war, wurden die Messungen bei 70°C durchgeführt.

Die verlangte Genauigkeit kann noch gerade durch Messung der Brechungsindizes mittels des Refraktometers von Abbe erzielt werden, vorausgesetzt, dass man dabei mögliche Fehler in der Skalenteilung berücksichtigt, die für die unterschiedlichen Brechungsindexgebiete und an verschiedenen Zeitpunkten noch verschieden sein können. Wir korrigierten deshalb stets unsere Ergebnisse unter Berücksichtigung der Abweichungen, die für eine Anzahl Eichsubstanzen mit verschiedenem n_D gefunden wurden; die Brechungsindizes dieser Eichsubstanzen wurden bis in 5 Dezimalen genau mittels eines Pulfrich- und eines Eintauchrefraktometers bestimmt. (Für Messungen bei 20°C wurde geeicht mit n.Heptan $n_D^{20,0}$ 1,3878, Cyclohexan n_D^{20} 1,4263, Benzol n_D^{20} 1,5008 und sek. Butyl-naphthalin n_D^{20} 1,5801; bei 70°C mit n.Hexadekan $n_D^{70,0}$ 1,4143, Dekalin $n_D^{70,0}$ 1,4534 und Nitrobenzol $n_D^{70,0}$ 1,5288.)

Die spezifischen Gewichte wurden immer in zweifach bestimmt mit zwei verschiedenen Pyknometern, deren Inhalt (gewöhnlich 25 cm³) wiederholt durch unterschiedliche Beobachter festgestellt worden war.

Von den zwei höchsten Penna und Tarakan Fraktionen wurden n_D und d bei 70° bestimmt, so dass auch die spezifische Refraktion bei 70°C gefunden wurde. Letzterer Wert müsste also auf 20°C korrigiert werden; die Korrektur 0,00025/°C haben wir der Literatur entnommen. Diese ist für die vorliegenden Fälle noch genauer zu bestimmen, so dass die Resultate dieser Produkte als vorläufig zu betrachten sind.

ZUSAMMENHANG ZWISCHEN SPEZIFISCHER REFRAKTION UND WASSERSTOFFGEHALT EINIGER HYDRIERTER OELFRAKTIONEN



Die erhaltenen Ergebnisse sind in Abb./, in welcher der Wasserstoffgehalt der untersuchten Produkte als Funktion der spezifischen Refraktion ausgesetzt ist, dargestellt. In dieser Figur ist gleichzeitig der Zusammenhang zwischen spezifischer Refraktion und H % angegeben, wie er der Waterman-Analyse zugrunde liegt.

Die Ergebnisse weisen aus, dass es, wenigstens was die untersuchten Produkte betrifft, ein ziemlich genau linearer Zusammenhang zwischen spezifischer Refraktion und H % gibt. (Die grösste Abweichung in bezug auf die gezogene Linie beträgt nur 0,06% H, einem Naphthengehalt von etwa 3 % entsprechend.) Auch stellt sich heraus, dass die bei der Waterman-Analyse gebrauchte und auf die Atominkremente von Eisenlohr basierte Linie nicht die günstigste ist; die "mittleren" Atominkremente für die Erdölanalyse werden einige Veränderungen erleiden müssen. Diese Resultate schliessen sich ganz den in der Literatur beschriebenen Ergebnissen von für unseren Zweck brauchbaren Untersuchungen amerikanischer Oele an, *)

Uebrigens ist es zu erwarten, dass für extreme Produkte wie die Paraffine noch wieder andere Atominkremente gelten werden.

SCHLUSSFOLGERUNGEN.

Von einer Anzahl hydrierter Erdölfraktionen wurden der Wasserstoffgehalt und die spezifische Refraktion genau bestimmt und der Zusammenhang zwischen diesen Grössen untersucht. In den vorliegenden Fällen ergab sich ein ziemlich genau linearer Zusammenhang zwischen den beiden Grössen, der jedoch etwas von dem Zusammenhang zwischen spezifischer Refraktion und Wasserstoffgehalt, wie er der Waterman-Analyse zu Grunde liegt, abwich.

GEPLANTE WEITERE UNTERSUCHUNGEN.

- 1) Da es für diese Untersuchung von grösster Wichtigkeit ist, dass die Produkte absolut aromatenfrei sind, wird die Abwesenheit von Aromaten besonders nachgewiesen werden müssen.
- 2) Genaue Messungen des Temperatureinflusses auf die spezifische Refraktion.
- 3) Prüfung einiger mit dem Refraktometer von Abbe gefundenen Brechungsindexwerte durch Benutzung genauerer Refraktometer (Pulfrich- oder Eintauchrefraktometer).

*) Siehe betr. dieses Thema auch J.J.Leendertse, J.C.Vlugter, H.I.Waterman und H.A.v.Westen, Chem.Weekblad 22, 282 (1942), in welchem Aufsatz u.a. nachstehende Abhandlungen verarbeitet worden sind :
B.J.Mair und C.B.Willingham, Ind.Eng.Chem.28, 1446 (1936) und
B.J.Mair, C.B.Willingham und A.J.Streiff, J.Res.Nat. Bur.Standards 21, 572 (1938).

003204

IA - 67 -

- 4) Kritische Verarbeitung der Literaturdaten über gesättigte Oele.
- 5) Erweiterung dieser Untersuchung mit hydrierten Paraffinen, sobald die betreffenden Muster der Rhenania eingegangen sind.

I A. ANALYSE UND KENNZEICHNUNG VON FESTEN PARAFFINKOHLENWASSERSTOFFEN.

(Dr. J. J. Leendertse)

UNTERSUCHUNGSTHEMA: DIE GENAUE ELEMENTARANALYSE VON KOHLEN- WASSERSTOFFGEMISCHEN.

(Fortsetzung von Seite I A - 67).

ZUSAMMENFASSUNG DER UNTERSUCHUNG:

Bei der Entwicklung der Methodik für genaue Elementaranalyse richteten wir uns zunächst auf die Analyse von schwefel- und stickstoff-freien Produkten. Aus dem Junibericht (Seite I A - 35 - 38) über dieses Thema geht hervor, dass für diese Produkte die verlangte Genauigkeit erzielt worden ist; im Augustbericht (Seite I A - 64 - 67) wurden inzwischen einige Anwendungen beschrieben.

Da jedoch die zu untersuchenden Kohlenwasserstoffgemische nicht immer ganz schwefel- und stickstofffrei sein werden, musste die Methodik noch der Analyse dieser Produkte angepasst werden.

Die einzige Abänderung, die die Methode für S- und N-freie Produkte dazu erfahren muss, betrifft die Füllung und die Länge des Verbrennungsrohres. Genügte bisher eine Füllung mit Kupferoxyd, bei der Verbrennung von S- und N-haltigen Produkten müssen neben diesem CuO andere Verbindungen anwesend sein, die für die Entfernung der Schwefel- und eventuellen Stickstoffoxyden aus den Verbrennungsgasen sorgen, bevor diese die Absorptionsröhrchen erreichen.

Die Untersuchung umfasste die folgenden Punkte:

- a) die Wahl der geeignetsten Rohrfüllung auf Grund der Literaturdaten und zur Verfügung stehenden früheren Erfahrungen;
- b) den Bau einer vollständigen Analysenapparatur für die S- und N-haltigen Produkte, neben der bereits vorhandenen für S- und N-freie Kohlenwasserstoffmischungen. (Das Vorhandensein zweier vollständigen Apparate erleichtert die Arbeit erheblich und erhöht die Leistung desjenigen, der die Analysen ausführt). Die neue Analysenapparatur wurde in einem Raum mit konstanter Temperatur aufgestellt, da sich inzwischen deutlich herausgestellt hatte, dass eine Aufstellung in einem gewöhnlichen Laboratoriumsraum, der besonders in den bevorstehenden Wintermonaten starken Temperaturschwankungen ausgesetzt sein wird, wesentliche Schwierigkeiten mit sich bringt;
- c) die Hinüberbringung unserer Apparatur für S- und N-freie Produkte nach demselben Raum mit konstanter Temperatur.

Da jetzt die Verbesserung einiger kleiner Unvollkommenheiten apparativer Art noch im Gange ist, erscheint es uns besser die Beschreibung der neuen Apparatur aufzuschieben bis mit deren endgültigen Prüfung angefangen worden ist.

003206

I A - 69 -

SCHLUSSEFOLGERUNG:

Die erforderlichen apparativen Vorbereitungen für die genaue Elementaranalyse von stickstoff- und schwefelhaltigen Kohlenwasserstoffmischungen sind getroffen worden.

GEPLANTE WEITERE UNTERSUCHUNG:

Prüfung der neuen Apparatur durch Analyse einiger Produkte mit bekannter Zusammensetzung.

SEPTEMBER 1942.

I. A. ANALYSE UND KENNZEICHNUNG VON FESTEN PARAFFINKOHLWASSERSTOFFEN.

(Dr. J. J. Leendertse)

UNTERSUCHUNGSTHEMA: ENTÖLEN DES RHENANIA PARAFFINS NR. 1187
(Büchse 18) UND ANALYSE DER DABEI GEWON-
NENEN PRODUKTE.

EINLEITUNG:

Nach der im Junibericht beschriebenen orientierenden Untersuchung der ölhaltigen Paraffinmuster (Rhenania Nrn 1184-12, 1185-14, 1186-16 und 1187-18) wurde, in Erwartung der von der Rhenania zu sendenden entsprechenden entölten Muster und auf Wunsch des Herrn Prof. Zerbe, zunächst Paraffin 1187-18 in kleinem Massstabe entölt.

Um bei der Prüfung der endgültigen Paraffinmuster möglichst auf eventuelle Schwierigkeiten vorbereitet zu sein, unterzogen wir das von uns entölte Paraffin einer vollständigen Analyse (einschliesslich Hydrieren), gemäss dem Analysenschema, das wir bei der Prüfung der endgültigen Serien Paraffinmuster anzuwenden beabsichtigen. Mit Rücksicht auf die Zersetzung, die bei der analytischen Hydrierung von Penna und Tarakan-Fractionen festgestellt wurde (siehe den Julibericht Seite I A 50), ging unser Interesse u.a. nach dem Verhalten des Paraffins bei der analytischen Hydrierung aus.

ZUSAMMENFASSUNG DER UNTERSUCHUNG.

1. Die Entölung des Paraffins wurde im grossen ganzen ausgeführt gemäss der Vorschrift der Rhenania wie auf Seiten 7-8 des Berichtes von Höter (Romag) "Ueber die Bestimmung von paraffinfreiem Öl und ölfreiem Paraffin" angegeben; dabei wurde u.a. eine Benzol-Azeton-Toluolmischung (Volumenverhältnis 57:30:13) als Lösungsmittel angewendet. (Amsterd. Nr. des Berichtes von Höter RO 8882).

Die Bereitung des Lösungsmittels wurde mit der nötigen Sorgfalt ausgeführt; u.a. wurde das verfügbare Benzol, Azeton und Toluol durch Fraktionierung gereinigt.

Danach wurden einige kleine Entparaffinierungsversuche durchgeführt um uns zu orientieren über die Menge anzuwendenden Lösungsmittels und die übrigen Versuchsbedingungen. Die Ergebnisse veranlassten uns zu der Anwendung eines Lösungsmittel-Paraffinverhältnisses von etwa 30 : 1.

Der n_D^{70} eines bei den Vorversuchen erhaltenen "ölfreien" Paraffins betrug 1.4455.

Schliesslich wurde der Versuch durchgeführt, dessen Verlauf schematisch in Zahlentafel 1 dargestellt ist. Darin sind ausser den Gewichtsmengen und Brechungsindizes der ver-

schiedenen Produkte auch die angewendeten Mengen Lösungsmittel und andere Einzelheiten aufgenommen. Das Paraffin hatte nach einmaliger Behandlung noch einen n_D^{70} , der im Vergleich zu dem des "ölfreien" Paraffins, der bei dem Vorversuch gefunden wurde, zu hoch war. Eine nochmalige Behandlung in derselben Weise hatte wohl eine geringe Senkung des n_D^{70} zur Folge; er blieb jedoch noch bedeutend über dem Wert von 1,4455. Das bei der zweiten Behandlung abgeschiedene "Öl" war ~~trüblich~~ gemäss dem n_D^{70} bedeutend paraffinischer (bzw. naphthenischer) als die Hauptmenge des bei der ersten Behandlung abgeschiedenen Oeles.

Diese Tatsachen deuten nicht auf eine enge Begrenzung der Bezeichnungen "ölfreies Paraffin" und "paraffinfreies Oel", wenn man sie von chemischem Standpunkt aus betrachtet; wahrscheinlich ist hier, wie übrigens vielleicht immer bei Produkten aus natürlichem Oel, eine Gruppe von Verbindungen vorhanden, die in chemischer und physikalischer Hinsicht einen allmählichen Uebergang zwischen den Paraffinen ($C_n H_{2n+2}$) und den Hauptbestandteilen des Oeles bildet.

Mit Rücksicht hierauf soll der "Oelgehalt" eines Paraffins abgeleitet aus dem spez. Gewicht dieses Paraffins im Vergleich zu dem des "paraffinfreien Oeles" und des "ölfreien Paraffins" unter dem nötigen Vorbehalt angenommen werden, obwohl selbstverständlich eine solche Zahl für praktische Zwecke grossen Nutzen haben kann. In diesem Zusammenhang kann es interessant sein zu prüfen wie die chemische Zusammensetzung der Paraffine sich bei zunehmendem "Oelgehalt" verändert; es ist z.B. denkbar, dass, ausgehend vom "ölfreien" Paraffin bei zunehmendem "Oelgehalt" der Aromatgehalt erst nicht oder kaum ansteigt, währenddem der Naphtengehalt viel stärker zunimmt.

Die endgültig erhaltenen Muster entölten Paraffins und Oeles (siehe unter 1.) wurden sodann analysiert. Für das Oel wurde die Ringanalyse in der jetzt noch üblichen Form angewendet; in Uebereinstimmung mit dem bei den definitiven Paraffinmustern zu folgendem Analysenschema beabsichtigten wir jedoch den Aromatgehalt des Paraffins aus der Differenz in Wasserstoffgehalt vor und nach völliger Hydrierung des Paraffins, und den Naphtengehalt aus der elementaren Zusammensetzung nach dieser Hydrierung abzuleiten. Auch wurde mit Rücksicht auf die beabsichtigte Anwendung der Parachormethode die Oberflächenspannung bei 70°C bestimmt.

Die analytische Hydrierung des Paraffins wurde in Gegenwart von etwa 25% Nickel-auf-Wieselguhr als Katalysator durchgeführt und zwar in einem Glasgefäss, das in den eigentlichen Hydrierautoklav gestellt worden war (letzteres zur Beschränkung der Verluste mit Rücksicht auf die geringe Menge des verfügbaren Produktes). Die erste Hydrierung wurde bei 250°C ausgeführt (eine Stunde auf dieser Temperatur bei einem Druck von 170 Atm. Wasserstoff); um sicher zu sein, dass die Sättigung vollkommen war, wurde noch Katalysator-

also muß
abbauen!
falls 1,4455
ölfrei.

mit für befehle
bei 80. den
beim ölfrei
Paraffin
ND darf.



2.

erneuerung zum zweiten Male hydriert, jetzt bei 275-300° (eine Stunde) und einem Arbeitsdruck von 200 Atm. Die Produkte wurden möglichst quantitativ zurückgewonnen (u.a. durch Extraktion des Katalysators mit Benzol), vom angewendeten Lösungsmittel befreit und einer Analyse unterzogen. Das Ergebnis ist in Zahlentafel 2 dargestellt.

Es stellt sich heraus, dass die Hydrierung eine unerwartet starke Senkung im Molekulargewicht verursacht hat; bemerkenswert ist auch die niedrige Summe des C- und H-Gehaltes des zweimal hydrierten Produktes. Da ausserdem auch der Anilinpunkt nach Hydrieren etwa 12°C höher ausfällt als auf Grund der spezifischen Refraktion und des Molekulargewichtes zu erwarten war, kommt die Vermutung auf, dass das Paraffin auf übrigen nicht-klärte Weise verunreinigt ist. Dessenungeachtet geben die Ergebnisse uns jeden Anlass in Zukunft besonders auf die Gefahr vor Spaltung während der Hydrierung der Paraffine zu achten.

Das Gesamtbild der Ergebnisse gestattet die Schlussfolgerung, dass das entölte Paraffin durchschnittlich nicht weniger als etwa 1 Ring pro Molekül enthält, während auch zweifellos noch wenigstens 1 - 2% der C-Atome in Aromatstruktur anwesend sind (vgl. auch den Wasserstoffgehalt mit der Linie für den Zusammenhang zwischen Wasserstoffgehalt und spez. Refraktion einiger natürlicher Oele im Augustbericht, Seiten I A 64-67).

SCHLUSSFOLGERUNG:

Eine kleine Menge eines der ölhaltigen Paraffine wurde entölt; dabei wurde im grossen ganzen der Rhenania-Vorschrift gefolgt. Sowohl das dabei erhaltene "ölfreie Paraffin" wie das paraffinfreie Oel wurde analysiert. Das "ölfreie Paraffin" enthielt noch bedeutende Mengen Naphtene und war auch nicht ganz aromatifrei.

GEPLANTE WEITERE UNTERSUCHUNG:

Die von der Rhenania noch zu erhaltenden "entölte Paraffine" und die dazugehörigen Oele werden ungefähr nach obenbeschriebenem Analysenschema untersucht werden. Der Vermeidung von Spaltung während der vollständigen Hydrierung der Produkte wird besondere Aufmerksamkeit gewidmet werden.

Die Hydrierungsprodukte werden mit auf Verlangen des Herrn Prof. Zerbe durch Destillation und fraktionierte Kristallisation zur Bestimmung des "Ringwertes" und des "Asymmetriewertes" nach Gross & Grodde *) in enge Fraktionen getrennt werden.

*) Oel und Kohle 38, 419 (1942).

Öelhaltiges Paraffin (1)

Nr. 1187-18; 45.8 g; n_D^{70} 1.4565

Gelöst in 1530 cm³ Mischung von Benzol-Azeton-Toluol (Vol. 57:30:13) bei etwa 45°C. Allmählich bis -30°C abgekühlt; nach Filtrieren den Filterkuchen mit 2 x 90 cm³ Lösungsmittelmischung gewaschen. Lösungsmittel durch Vakuumbehandlung bei 150°C aus den Produkten entfernt.

unverfälscht 50 g

Paraffin (2)

33.4 g; n_D^{70} 1.4483

Gelöst in 970 cm³ Lösungsmittel (Benzol-, Azeton- Toluol wie oben und allmählich bis -30°C abgekühlt. Nach Filtrieren den Filterkuchen 2 x mit 90 cm³ derselben Lösungsmittelmischung gewaschen.

Öel (3)

9.7 g; n_D^{70} 1.4955

Paraffin (4)

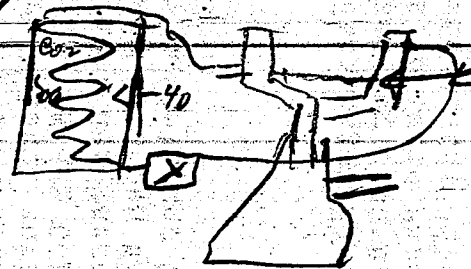
30.5 g; n_D^{70} 1.4475

Produkt völlig analysiert und hydriert

Öel (5)

32.1 g; n_D^{70} 1.4764

Anteil 3 auf 43.1 g



"Entparaffiniert" mit 50 cm³ Lösungsmittel (Benzol-Azeton-Toluol wie oben) bei -30°C.

Paraffin (6)

0.7 g; n_D^{70} 1.4772

Öel (7)

2.1 g; n_D^{70} 1.4958

Gemischt und analysiert als "Öel".

Anteil 40.3 auf 45.8 =

12.2 g
für Best. d. Olefins auf Ant. aufgeführt werden!

003210

ZAHLENTAFEL 2.

I A - 74 -

	Entöltes Paraffin			Öl
	nicht hydriert	nach ein- maligem Hydrieren	nach zwei- maligem Hydrieren	
n_D^{70}	1.4475	1.4456	1.4446	1.4944
$d_{70/4}$	0.8062	-	0.8032	0.8892
Spezifische Refraktion 70°	0.3317	-	0.3311	0.3276
20°	0.3304	-	0.3298	0.3263
Molekulargewicht				
kryosk. $C_{10}H_2 \Delta 0^\circ$	532	-	483	485
1.0°	604	-	525	504
Anilinpunkt	128.6°	-	ca. 137°	94.5°
Erstarrungspunkt (am rotie- renden Thermometer)	62-62.5	-	61-62	-
Oberflächenspannung $70^\circ C$ (Dynes/cm)	-	-	27.98	-
Spezifischer Parachor $70^\circ C$	-	-	2.864	-
$20^\circ C$	-	-	2.856	-
Elementarzusammensetzung				
% C	85.63	-	85.30	-
% H	14.26	-	14.33	-
% C in Aromatstruktur	ca.			17%
" " " Naphtenstruktur	1 à 2%			23%
" " " Paraffinstruktur	-			60%
Anzahl Ringe pro Molekül	ca. 1			3.1

SEPTEMBER 1942.

I A - 75 -

I A. ANALYSE UND KENNZEICHNUNG VON FESTEN PARAFFINKOHLENWASSERSTOFFEN.

(Dr. J. J. Leendertse)

UNTERSUCHUNGSTHEMA: DIE BESTIMMUNG DER OBERFLÄCHENSPIGUNG VON KOHLENWASSERSTOFFGEMISCHEN.

EINFÜHRUNG:

Im Augustbericht wurde die genaue Oberflächenspannungsmessung von Kohlenwasserstoffgemischen bei 20 und 25°C mit Hilfe der stalagmometrischen Methode und der Methode nach Sugden besprochen. Beide Methoden ergaben bei einer Bestimmungstemperatur von 20-25°C sehr gut übereinstimmende Werte. Da jedoch die Paraffinuntersuchung wegen des höheren Schmelzpunktes der Produkte oft bei höheren Temperaturen zu erfolgen hat (z.B. bei 70°C), wurden jetzt einige orientierende Messungen unter diesen Verhältnissen ausgeführt. Auch jetzt beabsichtigten wir die Ergebnisse der stalagmometrischen Methode mit denen der Sugden-Methode zu vergleichen.

ZUSAMMENFASSUNG DER UNTERSUCHUNG:

Es wurden Messungen mit den im vorigen Bericht bereits erwähnten Kohlenwasserstoffen 1, 2 und 3 sowie mit n.Hexadekan und einigen Paraffinmustern durchgeführt.

Die Messungen wurden mit einer Stalagmometeraufstellung die der bei 20 und 25°C angewendeten gleich war, angefangen. Bei den ersten Bestimmungen bei 60 und 70°C stellten sich jedoch einige Hindernisse entgegen, die sich bei niedrigeren Temperaturen viel weniger geltend gemacht hatten (Eindringen von Wasser in das Empfanggefäß des Stalagmometers, zu grosse Temperaturschwankungen der Stalagmometerfüllung beim Wechseln der Empfanggefäße, usw.). Die Apparatur wurde entsprechend verbessert.

Bei den endgültigen Messungen mit Hilfe des Stalagmometers wurden zwei verschiedene Tropfenplättchen benutzt, nämlich eine mit Querschnitt etwa 4 mm und eine mit Querschnitt etwa 5 mm. Die Ergebnisse sind in Zahlentafel 1 zusammengestellt. (Hierin sind auch die Oberflächenspannungen bei 20 und 25°C (soweit bekannt) aufgenommen).

Zahlentafel 1.

Substanz	Oberflächen- spannung σ (Dynes/cm)		Spez. Pa- rachor $p = \frac{\sigma^{\frac{1}{2}}}{d}$	$\frac{dp}{dt}$ per °C	$\frac{d\sigma}{dt}$ per °C
	Temp. °C	σ			
1	20	26.78	2.917	ca. 1.5 x 10 ⁻⁴	-0.085
	25	26.27	2.915		
	60	23.39)	2.922		
	*) 23.37)				
2	20	27.69	2.904	ca. 1.5 x 10 ⁻⁴	-0.084
	25	27.24	2.905		
	60	24.33	2.910		
3	20	26.82	2.888	ca. 1.5 x 10 ⁻⁴	-0.083
	25	26.43	2.889		
	60	23.49	2.894		
n. Hexadekan	60	24.18) *) 24.19)	2.967	-	-
Rhenania Paraffin 1185-14	70	*) 27.39) 27.35)	2.812	-	-
Rhenania Paraffin 1187-18 (entölt) nach 2maligem Hydrieren	70	27.98	2.864	-	-

*) Tropfenplättchen $r = 1.997$ mm, alle übrige Messungen mit Tropfenplättchen $r = 2.507$ mm.

Die Übereinstimmung zwischen den Ergebnissen mit den zwei verschiedenen Tropfenplättchen ist gut. Da diese einen verschiedenen Querschnitt haben, erscheint es wahrscheinlich, dass die Ergebnisse eine gehörige Zuverlässigkeit besitzen, umsomehr als der spez. Parachor für n.Hexadekan ganz den auf zur Verfügung stehende Literaturangaben gegründeten Erwartungen entspricht. Der spez. Parachor erweist sich für die untersuchten Verbindungen als wenig temperaturabhängig; die Oberflächenspannungsveränderung ist viel grösser, der gefundene $d\sigma/dt$ entspricht ganz den Literaturdaten über dieses Molekulargewichtsgebiet.

Mehr Schwierigkeiten ergab die Kontrolle der gefundenen stalagmometrischen Resultate mit Hilfe der Sugden-Methode.

Ganz im Gegensatz zu den früheren Erfahrungen bei 20 und 25° ergab diese Methode jetzt bei 60 und 70°C nicht-reproduzierbare Resultate, die mit einer Streuung von 1 - 1,5% um die stalagmometrischen Ergebnisse herum schwankten.

Bei Wiederholung der Messungen bei 20°C machten sich jetzt plötzlich auch Schwierigkeiten geltend. Erst nach sehr besonderen Vorkehrungen in bezug auf die Reinigung der Apparatur, die Regulierung des Luftstromes, der durch die zu messenden Flüssigkeiten hindurchgeht, und die zugfreie Aufstellung der Apparatur wurde wieder eine genügende Reproduzierbarkeit erreicht.

Es wurden an drei Substanzen Messungen angestellt und zwar mit zwei verschiedenen Apparaten nach Sugden. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

Tabelle 2.

Substanz	Oberflächenspannung (Dyner/cm) bei 60°C gemessen mit		
	Stalagmometer	1. Sugden Apparat	2. Sugden Apparat
1	23,38	23,39	23,39
2	24,33	24,34	24,36
3	23,49	23,41	(23,58 23,53

Die Uebereinstimmung zwischen den beiden Sugden Apparaten gegenseitig und zwischen den Sugden-Apparaten und dem Stalagmometer ist befriedigend.

Die gemachten Erfahrungen verstärken unsere Meinung, dass die Sugden-Methode weniger "betriebssicher" ist als die stalagmometrische; jedenfalls bedarf sie einer regelmäßig wiederholten Kontrolle durch Messung von Stoffen mit bekannter Oberflächenspannung.

SCHLUSSFOLGERUNG:

Die Oberflächenspannungsmessung bei erhöhter Temperatur (60-70°C) mit Hilfe des Stalagmometers ist ohne besondere Schwierigkeiten durchführbar und ergibt zuverlässige Resultate.

Die mit der Sugden Apparatur bei 60°C erhaltenen Werte bestärkten uns in der Meinung, dass diese Methode weniger "betriebssicher" sei als die stalagmometrische. Die endgültigen Messungen bestätigen übrigens die mit dem Stalagmometer erhaltenen Werte.

GEPLANTE WEITERE UNTERSUCHUNG:

Einige Messungen bei erhöhter Temperatur mit der Sugden-Methode nach Reinigung der Apparatur auf eine besondere Weise.

OKTOBER - NOVEMBER 1942.I.A. ANALYSE UND KENNZEICHNUNG VON FESTEN
PARAFFINKOHLLENWASSERSTOFFEN.

(Dr. J. J. Leendertse)

UNTERSUCHUNGSTHEMA: DIE GENAUE ELEMENTARANALYSE VON KOHLEN-
WASSERSTOFFGEMISCHEN.

(Fortsetzung von Seite I A 69).

EINLEITUNG:

Im vorigen Monatsbericht wurden bereits einige Vorbereitungen erwähnt für die genaue Elementaranalyse von Kohlenwasserstoffgemischen, welche Schwefel und Stickstoff enthalten. Da inzwischen die vorbereitende Untersuchung in dieser Richtung weiter fortgeschritten ist, wird nunmehr eine kurze Beschreibung der verwendeten Apparatur, sowie der inzwischen gemachten Erfahrungen, gegeben werden.

ZUSAMMENFASSUNG DER UNTERSUCHUNG:1. Die Apparatur.

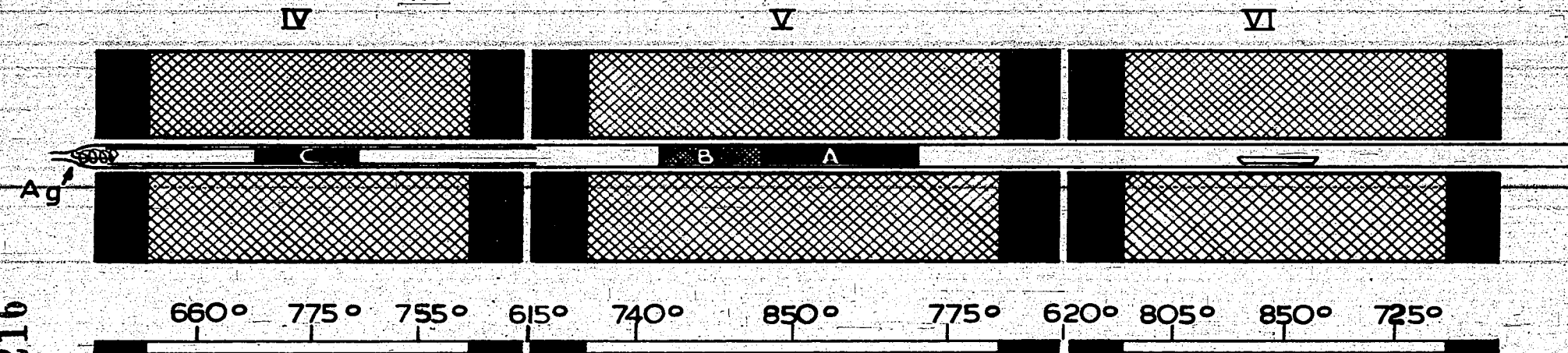
Die Apparatur für die Analyse von schwefel- und stickstoffhaltigen Produkten besteht ebenso wie die Apparatur für S- und N-freie Oele aus drei Teilen, nämlich die Anlage zur Reinigung der Verbrennungsluft, das Verbrennungsrohr mit Zubehör und die Vorrichtung zur Absorption der bei der Verbrennung gebildeten Mengen CO_2 und Wasser.

Die erstgenannte Anlage wurde auf ganz ähnliche Weise zusammengestellt wie für die Analyse von S- und N-freien Produkten beschrieben. (Siehe auch Abb. 1 im Märzbericht, Seite I - A 15).

Die Ausführung der Absorptionsapparatur wich einigermaßen von der früher beschriebenen ab (siehe unten); diese Abänderungen stehen jedoch in keinem Zusammenhang mit dem Unterschied in S- und N-Gehalt der zu analysierenden Kohlenwasserstoffgemische.

Nur die Füllung und Erhitzung des Verbrennungsrohres war mit Rücksicht auf die Gegenwart von S und N in den jetzt zu untersuchenden Produkten abzuändern. Auf Grund mehrerer Literaturdaten und unter Bezugnahme auf frühere, noch nicht veröffentlichte Erfahrungen (von Smithuysen und de Keizer) bevorzugten wir eine Rohrfüllung, bestehend aus auf Kupferoxyd geschmolzenem Bleichromat, metallischem Kupfer und Silberdraht; dabei dienen das Bleichromat und das Silber zur Vermeidung störender Einflüsse des vorhandenen Schwefels und dient das metallische Kupfer zur Beseitigung des Einflusses des anwesenden Stickstoffes. Die Anwendung von Bleichromat gibt leicht Anlass zu Angriff des Quarzrohres mit darauffolgendem Bruch; es wurde versucht diesen Nachteil dadurch zu beseitigen, dass die Bleichromatfüllung mit einem dünnen Kupferrohr,

QUARZROHR ZUR ANALYSIERUNG VON STOFFEN, DIE AUSSER C UND H
AUCH N.S., HALOGEN ENTHALTEN.
MIT TEMPERATURSKALA



A: Kupferoxyd-rohrförmig.

B: Reduziertes feinkörniges Kupferoxyd.

C: Kupferoxyd-Bleichromat, in einer Kupferrolle von 21 cm. länge.

Maszstab 1:3.

19035-A4

das fest an die Quarzwand des Verbrennungsrohres angedrückt ist, umgeben wurde.

Die Erfahrung lehrte bald, dass der gegenseitigen Stellung und der Erhitzungstemperatur der verschiedenen Bestandteile der Rohrfüllung besondere Aufmerksamkeit zu widmen ist. Es wurden verschiedene Kombinationen ausprobiert, die teilweise schon bei Blindversuchen zu ernststen Bedenken führten (z.B. durch Schmelzen und Ausfliessen des Bleichromats bis ausserhalb der Kupferhülse) und teilweise auf Grund der Resultate von Hexadekanalanalysen abgelehnt werden mussten.

Schliesslich kamen wir zu der in Abb. 19035-A4 schematisch dargestellten Aufstellung, mit deren Prüfung wir uns jetzt beschäftigen. Die Erhitzung findet mittels drei unabhängiger und aufklappbarer elektrischer Oefen statt; der erste Ofen dient zur Erhitzung des Stoffes (Ofen VI), der zweite (Ofen V) enthält nur CuO und weiter metallisches Kupfer an den angegebenen Stellen, der dritte (Ofen IV) ist in der Mitte mit Bleichromat auf CuO versehen, das sich in einer Hülse von Blattkupfer befindet (in dreifacher Schicht angebracht), die sich bis an die beiden Enden des Ofens erstreckt; der Ofen enthält weiter am Ende einen Pfropfen Silberdraht. Die beiden ersten Oefen (V und VI) sind identisch mit den Oefen für die Aufstellung für S- und N-freie Produkte (Abb. 1 im Märzbericht, Seite I - A 15); der dritte (IV) ist wieder Ofen VI gleich. Die Temperaturverteilung in den Oefen bei den endgültig gewählten Arbeitstemperaturen ist gleichfalls in Abb. 19035-A4 angegeben.

Der Zweck dieser Aufstellung war, die eigentliche Verbrennung ganz über CuO stattfinden zu lassen und das PbCrO_4 nur für die Beseitigung der Schwefelverbindungen zu verwenden. Die brauchbarste Temperatur zur Verbrennung über CuO liegt unserer Erfahrung nach jedoch höher als die geeignetste Temperatur für das Bleichromat, daher die Verteilung dieser beiden über zwei verschiedene Oefen. Uebrigens stellte sich heraus, dass eine zu niedrige Temperatur des Bleichromats zu vermeiden ist, da dasselbe dabei nicht unwesentliche Mengen CO und H_2O aus den Verbrennungsgasen zu absorbieren vermag (650°C war z.B. zu niedrig; als Arbeitstemperatur wird vorläufig 775°C eingehalten werden). Die Enden des Kupferrohres, das das Bleichromat umgibt, erstrecken sich bis an die Enden des Ofens IV, wo die Temperatur niedrig genug ist um event. geschmolzenes PbCrO_4 wieder erstarren zu lassen, bevor dasselbe mit dem Quarzrohr in Berührung kommen kann.

Die Prüfung dieser Aufstellung ist noch im Gange.

2. Die Absorption der gebildeten Mengen CO_2 und H_2O :

Der Gebrauch von Natronasbest für die CO_2 -Absorption führte trotz mehrerer Vorkehrungen fortwährend zu Verstopfung der Absorptionsröhrchen während der Analyse. Mit Rücksicht hierauf wurden Versuche zur teilweise Ersetzung des Natronasbestes durch Natronkalk angestellt. Dazu wurde der weite Schenkel des CO_2 -Absorptionsröhrchens (siehe Abb. 2 im

Märzbericht Seite I - A 15) mit zuvor bei 150°C getrocknetem Natronkalk eingefüllt; der enge Schenkel blieb mit Natronasbest und einer Schicht P_2O_5 gefüllt. Die ersten Resultate mit dieser Füllung waren befriedigend; Verstopfungen blieben aus und die CO_2 -Absorption war quantitativ.

Aus den vorhandenen Literaturdaten konnten wir ableiten, dass die Dehnung des Absorptionsmittels 0,43 cm³/g absorbierten CO_2 beträgt.

Weiter wurden Vorbereitungen getroffen für Abänderungen in der H_2O -Auffangapparatur. Dabei war die Absicht, den Wasserempfänger in Fortfall kommen zu lassen, wodurch die Analysen nicht unwesentlich vereinfacht werden können (hierdurch kann z.B. vorhergehende Kondensierung und Verdampfung des Wassers im am Verbrennungrohr angeschmolzenen U-Rohr vermieden werden). Der Wasserempfänger wurde damals eingeführt, hauptsächlich in der Absicht ohne Gefahr vor Verstopfungen mit Magnesiumperchlorat als H_2O -Adsorbens arbeiten zu können. Dies kann jedoch auch erreicht werden indem man das erste Wasserabsorptionsröhrchen hauptsächlich mit anhydrichem Calciumsulfat füllt unter nachträglichem Zusatz einer Schicht Magnesiumperchlorat.

SCHLUSSFOLGERUNGEN:

Es wurde eine Anzahl Versuche betreffend die günstigste Füllung und Erhitzung des Verbrennungsröhrs angestellt.

Weiter wurden einige Verbesserungen in der Absorptionsapparatur angebracht.

BEABSICHTIGTE WEITERE UNTERSUCHUNG:

Fortsetzung der Kontrolle der sich jetzt im Gebrauch befindlichen Apparatur zur Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung in S- und N-haltigen Produkten.

OKTOBER - NOVEMBER 1942.

I. A. ANALYSE UND KENNZEICHNUNG VON FESTEN PARAFFIN-KOHLLENWASSERSTOFFEN.

(Dr. J. J. Leendertse)

UNTERSUCHUNGSTHEMA : DIE VOLLSTÄNDIGE HYDRIERUNG VON ERDÖL-FRAKTIONEN UND PARAFFINEN.

EINLEITUNG.

Bereits im Julibericht (Seite I A 50) kam die analytische Hydrierung von Erdölfractionen mit Hilfe von Nickel-auf-Kieselguhr zur Sprache. Wir beschäftigten uns damals insbesondere mit der Frage, ob die gewöhnlich angewendeten Hydrierbedingungen zur Genüge das Ausbleiben von Spaltung und anderen für unseren Zweck störenden Nebenreaktionen gewährleisten.

Bei der Analyse der Hydrierprodukte drängt sich eine zweite Frage auf, nämlich inwiefern die angewendeten Hydrierungen zu dem verlangten Resultat : der vollständigen Sättigung der Hydrierprodukte, führen. Zwar wird die Hydrierung solange fortgesetzt bis kein Wasserstoff mehr aufgenommen wird und die gemessenen physikalischen Konstanten der Reaktionsprodukte sich nicht mehr ändern, aber absolute Gewährleistung für völlige Abwesenheit von Aromaten in den endgültigen Hydrierprodukten wird hierdurch nicht erzielt. Trotzdem ist es u.a. für die genaue Naphthenbestimmung durch Elementaranalyse und für die Feststellung des Zusammenhanges zwischen spezifischer Refraktion und Wasserstoffgehalt notwendig über die vollständig gesättigten Produkte verfügen zu können; höchstens sind Spuren Aromat zulässig (maximal etwa 0.1% C in Aromatstruktur).

ZUSAMMENFASSUNG DER UNTERSUCHUNG.

1. Ausgangsprodukt bei unserer Untersuchung war eine "vollständig hydrierte" Penna-Fraktion, die in der üblichen Weise mit Hilfe von etwa 25% Nickel-auf-Kieselguhr als Katalysator bei 300°C und einem Druck von 150-200 Atm. behandelt worden war, bis kein Wasserstoff mehr aufgenommen wurde. Um festzustellen inwiefern eine erneuerte Hydrierung mit frischem Katalysator noch Veränderungen zur Folge haben würde, wurde das Produkt von neuem mit 25% Katalysator während 1½ Stunden auf 300°C erhitzt (Arbeitsdruck 180 Atm.). Sowohl vor wie nach dieser Bearbeitung wurden n_D^{20} , $d_{20/4}$ und Anilinpunkt bestimmt; in beiden Fällen nach Evakuieren des Produktes in Stickstoffstrom während 2 Stunden bei 85°C, zur Entfernung eventueller Spuren Spaltprodukte (siehe Monatsbericht über Juli, Seite I A 50).

Es stellte sich heraus, dass die fortgeführte Hydrierung keine einzige Veränderung in den Konstanten mit sich gebracht hatte, so dass das Produkt nach unserem üblichen Kriterium als vollständig hydriert zu betrachten war; bei der letzten Behandlung war übrigens auch kein Wasserstoff mehr aufgenommen.

2. Um festzustellen, ob dieses Produkt tatsächlich aromatifrei war, wurde die sehr empfindliche und für Benzin-kohlenwasserstoffe oft benutzte Farbenreaktion mit Formaldehyd und Schwefelsäure angewendet, wobei man nach Schütteln von 1 cm³ Öl mit 1 cm³ konzentrierter Schwefelsäure und Trennung der Phasen 1 - 2 Tropfen Formalinlösung zuströmen lässt und darauf von neuem kräftig schüttelt. Die Reaktion war stark positiv, dermassen, dass wir uns fragten, ob möglicherweise auch die anwesenden gesättigten Kohlenwasserstoffe an der Reaktion teilnahmen.
3. Um plausibel zu machen, dass die starke Aromatreaktion nicht auf die gesättigten Komponenten des Hydrierproduktes zurückzuführen ist, behandelten wir letzteres zweimal mit 300 Vol.-% Schwefelsäure (98%ig). Tatsächlich erwies die Reaktion sich bereits nach einmaliger Behandlung als sehr viel schwächer; nach zweimaliger Behandlung war die Formaldehyd-Schwefelsäure-Reaktion nahezu negativ. Nach Waschen, Trocknen und Evakuieren des mit Schwefelsäure behandelten Oeles wurden wieder einige Konstanten bestimmt und mit den vor der Schwefelsäurebehandlung gefundenen verglichen. Das n_{D}^{20} war um 0,0002 gefallen, die $d_{20/4}$ um 0,0004; die spezifische Refraktion war unverändert, während der Anilinpunkt um 0,2°C angestiegen war. Vorausgesetzt, dass die mit Schwefelsäure entfernten Produkte tatsächlich nur Aromate sind, weisen diese Veränderungen auf eine Entfernung von etwa 0,2 - 0,3% C in Aromatstruktur hin.
4. Jedenfalls haben obige Versuche nachgewiesen, dass die Hydrierung nicht so vollkommen gewesen ist, dass alle unerwünschten Komponenten aus dem Kohlenwasserstoffgemisch entfernt sind. Dass es sich hierbei nicht um eine Ausnahme sondern um eine Regel handelt, wurde nachgewiesen durch die Anwendung der Formaldehyd-Schwefelsäure-Reaktion auf etwa 25 andere Öle verschiedenen Typus, die alle sorgfältig hydriert worden waren. Ausnahmslos ergaben sämtliche Öle eine stark positive Reaktion.
5. Angesichts dieser Tatsache erschien es uns nützlich die Formaldehyd-Schwefelsäure-Reaktion für eine schnelle Beurteilung des Aromatgehaltes in hydrierten Ölen (bzw. des Gehaltes an anderen störenden Verunreinigungen) anzuwenden. Wir haben deshalb versucht diese Reaktion zu einer kolorimetrischen Bestimmungsmethode zu vervollständigen:

Zuerst wurde das für die Farbenbeurteilung günstigste Aromatkonzentrationsgebiet ermittelt; das Gebiet von etwa 0,01 - 0,1% C in Aromatstruktur erwies sich als sehr geeignet für diesen Zweck (zur Erzielung dieser Konzentrationen aus höheren benutzten wir ein Lösungsmittel, das selbst eine negative Reaktion ergab, nämlich ein mit Schwefelsäure behandeltes technisches Cetan).

Wir haben die Reaktion danach auf eine grössere Folge Erdölfractionen mit bekanntem Aromatgehalt und auf eine Anzahl individueller aromatischer Kohlenwasserstoffe verschiedenen Typus angewendet, wobei immer aromatfreies Cetan als Lösungsmittel diente. Die Ergebnisse wiesen nach, dass die Entwicklung einer genauen und allgemein brauchbaren Aromatbestimmungsmethode auf Grund der Formaldehydreaktion als ausgeschlossen zu betrachten ist; der Aromatypus hat dazu zu viel Einfluss auf den Farbenton und die Farbenintensität. Allerdings lässt die Reaktion eine ungefähre Beurteilung des "Aromatgehaltes" nahezu vollständig hydrierter Oele zu. Für uns ist hauptsächlich von Wichtigkeit, ob die Hydrierprodukte weniger als 0,05 - 0,1% C in Aromatstruktur besitzen oder aber 0,1 - 0,5% oder mehr als 0,5%; die Formaldehyd-Schwefelsäure-Reaktion gibt in dieser Hinsicht genügend Aufschluss. Am günstigsten erwiesen sich Hexadekanlösungen der dazugehörigen, teilweise hydrierten Oele (z.B. Oele mit 5-6% C in Aromatstruktur) als Vergleichslösungen bei der Farbenbeurteilung der "vollständig hydrierten" Oele, und nicht z.B. Lösungen nicht-hydrierter Oele.

6. Anwendung dieser ungefähren kolorimetrischen Bestimmungsmethode auf die unter 4. genannten "vollständig hydrierten" Oele lehrte, dass darin in der Regel 0,2 - 0,3% C in Aromatstruktur zurückgeblieben waren. Das gilt auch für das unter 1. genannte Penna-Oel, was der bei Sulfonierung beobachteten n_D und d-Veränderung entspricht.

Durch Lösen der zweimal hydrierten Penna-Fraktion in aromatfreiem Cyclohexan mit nachträglicher gründlicher Abdampfung des Lösungsmittels könnte nachgewiesen werden, dass die vorhandene Aromatmenge nicht vom Benzol herrührt, worin in der Regel die Hydrierprodukte nach Ablauf der Hydrierung gelöst werden (zur Katalysatorextraktion, Filtration, usw.; das Benzol wird in Vakuum in der üblichen Weise abgedampft). Durch diese Cyclohexanbehandlung würde zweifellos das Benzol aus dem Oel entfernt sein; es stellte sich jedoch heraus, dass die Formaldehyd-Schwefelsäure-Reaktion vor und nach der Cyclohexanbehandlung gleich stark war.

7. Der meistens in den Hydrierprodukten natürlicher Oele zurückbleibende Aromatgehalt von 0,2 - 0,5% ist für unseren Zweck zu hoch. Die Entfernung der ungesättigten Produkte mit konzentrierter Schwefelsäure bietet im vorliegenden Fall auch keine Vorteile. Es stellte sich jedoch heraus, dass auch Perkolation einer Lösung der Oele in Cyclohexan (etwa 30 Vol.% Oel) durch Silikagel (Handelsprodukt, zu Stückchen von etwa 1 x 1 mm zerkleinert) gute Resultate ergab. Nach Abdampfen des Cyclohexans besass das Perkola-

tionsprodukt der zweimal hydrierten Penna-Fraktion einen n_D , eine $d_{20/4}$ und einen Anilinpunkt, die den entsprechenden Konstanten des durch Schwefelsäurebehandlung gereinigten Produktes gleichkommen; die Formaldehyd-Schwefelsäure-Reaktion war nahezu negativ.

8. Da die Formaldehyd-Schwefelsäure-Reaktion für einen nicht unwesentlichen Teil für die Kontrolle der vollständigen Hydrierung von Paraffinen dienen soll, wurde mit Rücksicht auf deren hohen Schmelzpunkt geprüft, ob Ausführung der Reaktion bei erhöhter Temperatur (50°) keine Verwicklungen mit sich bringt. Die Resultate gaben uns keinen Anlass zu Zweifel an der Brauchbarkeit der Reaktion bei 50°C .

SCHLUSSFOLGERUNG.

Die "vollständige Hydrierung" von Erdölfraktionen in der üblichen Weise mit Nickel-auf-Kieselguhr als Katalysator bei Arbeitsdrucken von 150 - 200 Atm. und einer Temperatur von etwa 300°C führt nicht zu ganz gesättigten Produkten; in den meisten der untersuchten Fällen war noch 0,2 - 0,5% C in Aromatstruktur zurückgeblieben.

Ein gutes Hilfsmittel bei der Beurteilung des Hydriergrades der Produkte zeigte sich die Reaktion mit konzentrierter Schwefelsäure und Formaldehyd, die zu diesem Zwecke einer näheren Prüfung unterworfen und weiter ausgearbeitet wurde; sie kann auch für die Kontrolle der Paraffinhydrierungen dienen.

Die Entfernung des in den hydrierten Produkten zurückgebliebenen Aromatgehaltes konnte durch eine einfache Perkolations in Cyclohexanlösung über Silikagel bewerkstelligt werden.

BEABSICHTIGTE WEITERE UNTERSUCHUNG.

In-anwendung-Bringen der beschriebenen Erfahrungen bei der Hydrierung der Rhenania-Paraffine.

DEZEMBER 1942.I. A. ANALYSE UND KENNZEICHNUNG VON FESTEN
PARAFFINKOHLENWASSERSTOFFEN.

Fol. 8. 90

(Dr. J. J. Leendertse)

UNTERSUCHUNGSTHEMA: DIE BESTIMMUNG DES MITTLEREN MOLEKULAR-
GEWICHTES VON KOHLENWASSERSTOFFGEMISCHEN.EINLEITUNG:

Es wird in manchen Fällen als ein Nachteil empfunden, dass für die ebullioskopische Molekulargewichtsbestimmung in Benzol mit Hilfe der Cottrell-Apparate (wie in der Anlage zum Februarbericht 1942 und im Julibericht 1942, Seite I A 54 ff beschrieben) verhältnismässig grosse Mengen Benzol und zu prüfenden Kohlenwasserstoffgemisches erforderlich sind. So ist z.B. der Musterverbrauch etwa fünfmal grösser als bei der kryoskopischen Methode; Mengen von 10 g pro Bestimmung sind keine Ausnahmen.

Mit Rücksicht hierauf bemühten wir uns bei der Erweiterung unserer Apparatsammlung einen Apparat zu entwerfen, der wesentlich weniger Benzol und Muster fördert; dabei wurde gleichzeitig die Gelegenheit benutzt in dieser neuen Konstruktion alle bisherigen Erfahrungen zu verarbeiten.

ZUSAMMENFASSUNG DER UNTERSUCHUNG:

Der neukonstruierte Apparat ist in Abb. 19093-A4 (natürliche Grösse) dargestellt. Unter Hinweis auf die Beschreibung der Cottrell-Apparatur in der Anlage zum Februarbericht und auf die im Julibericht erwähnten Verbesserungen, braucht diese Abbildung kaum Erläuterung. Ausser der allgemeinen Verkleinerung der Teile sind noch besonders zu beachten die Stellung des Kühlers und die Weise in der das kondensierte Benzol in den Kochraum zurückgeführt wird.

Diese Befestigung des Kühlers an das eigentliche Siedegefäss erleichtert die Aufstellung der Apparatur, verhindert den Rückfluss von kaltem Benzol aus dem Kühler gleich am Pumpensystem entlang (siehe die alte Konstruktion), verringert die Gefahr vor Kondensierung von Benzol im oberen Teil des Leitrohres des Thermometers und erleichtert auch wesentlich die Anpassung der Apparatur an den Gebrauch von Beckmann-Thermometern mit sehr kurzem Stiel.

Die angegebene Weise von Rückführen des kondensierten Benzols in den Siederaum gewährleistet eine homogenere Zusammenstellung der Flüssigkeit im Siedegefäss als es bei der früheren Konstruktion der Fall war. Wir stellten jedoch fest, dass das Verbindungsröhrchen zwischen dem Kühler und der unteren Hälfte des Siederaumes nicht ganz unten in das Siedegefäss münden darf, da in diesem Fall beim Einfüllen des Musters durch den Kühler leicht eine Oelanhäufung in der Kapillare unten am Siedegefäss entsteht, die erst nach längerem Sieden verschwindet und grosse Bestimmungsfehler verursachen kann.

Der neue Apparat wurde auf Brauchbarkeit geprüft indem wiederholte Messungen mit Hexadekan und einigen Oelen durchgeführt wurden. Bei diesen Messungen wurde genau dem im Julibericht beschriebenen Verfahren gefolgt; auch die analysierten Oele waren die gleichen. Die Resultate sind auch jetzt in einer Tabelle zusammengestellt (Tabelle 1). Für Erklärungen kann auf den Julibericht verwiesen werden.

Wie aus Tabelle 1 ersichtlich, erzielten wir mit der neuen Apparatur sehr befriedigende Ergebnisse: Die Konzentrationskurven sind immer gerade Linien, so dass die Extrapolation zur Konzentration 0 keine Schwierigkeiten mit sich bringt; die Abweichung der Beobachtungspunkte in bezug auf die gezogenen Konzentrationskurven ist gering. Die Ergebnisse für die Molekulargewichte bei Konzentration 0 sind gehörig reproduzierbar; so ist z.B. die maximale Abweichung in bezug auf den Mittelwert der sieben Hexadekanbestimmungen 0,8%; die mittlere Abweichung beträgt 0,4%. Allerdings zeigt sich in zwei Fällen (Penna Rückstand und Tarakan Fraktion) eine Differenz von $1\frac{1}{2}$ - 2% zwischen den früheren Beobachtungen (Julibericht) und den jetzt durchgeführten Messungen. Es ist noch denkbar, dass diese Differenzen auf verschiedene Barometerstände während der Bestimmungen zurückzuführen sind: bis heute wurde immer angenommen, dass die bei Lösung einer bestimmten Stoffmenge eintretende Siedepunktserhöhung ganz unabhängig vom Barometerstand sei. Dies trifft jedoch wahrscheinlich nicht ganz zu und kann gelegentlich mal näher geprüft werden.

Es sei noch bemerkt, dass die Bestimmungen mit einer Benzolfüllung von etwa 15 cm³ (früher 50 - 55 cm³) bei einer Stromstärke von etwa 1,8 Amp. durchgeführt wurden. Uebrigens stellte sich heraus, dass bei diesem Apparat der Einfluss der Stromstärke auf die Einstellung des Thermometers über ein grosses Stromstärkegebiet (1,4 - 2,4 A) gering war; dies gilt sowohl für das Lösungsmittel allein wie für benzolische Lösungen.

Die zu diesem Apparat gehörige ebullioskopische Konstante erwies sich als auffallend hoch (28,00), etwa 5% höher als früher. Es ist also jetzt verhältnismässig bedeutend mehr Benzol in Dampfform und als Kondensat im Kühler der Lösung im Siedegeräss entzogen.

SCHLUSSFOLGERUNG:

Eine neue Cottrell-Siedepunktsapparatur mit einer in verschiedener Hinsicht von der früheren abweichenden Konstruktion, wurde auf ihre Brauchbarkeit geprüft. Die pro Bestimmung benötigte Menge Lösungsmittel wurde von 50 auf etwa 15 cm³ eingeschränkt.

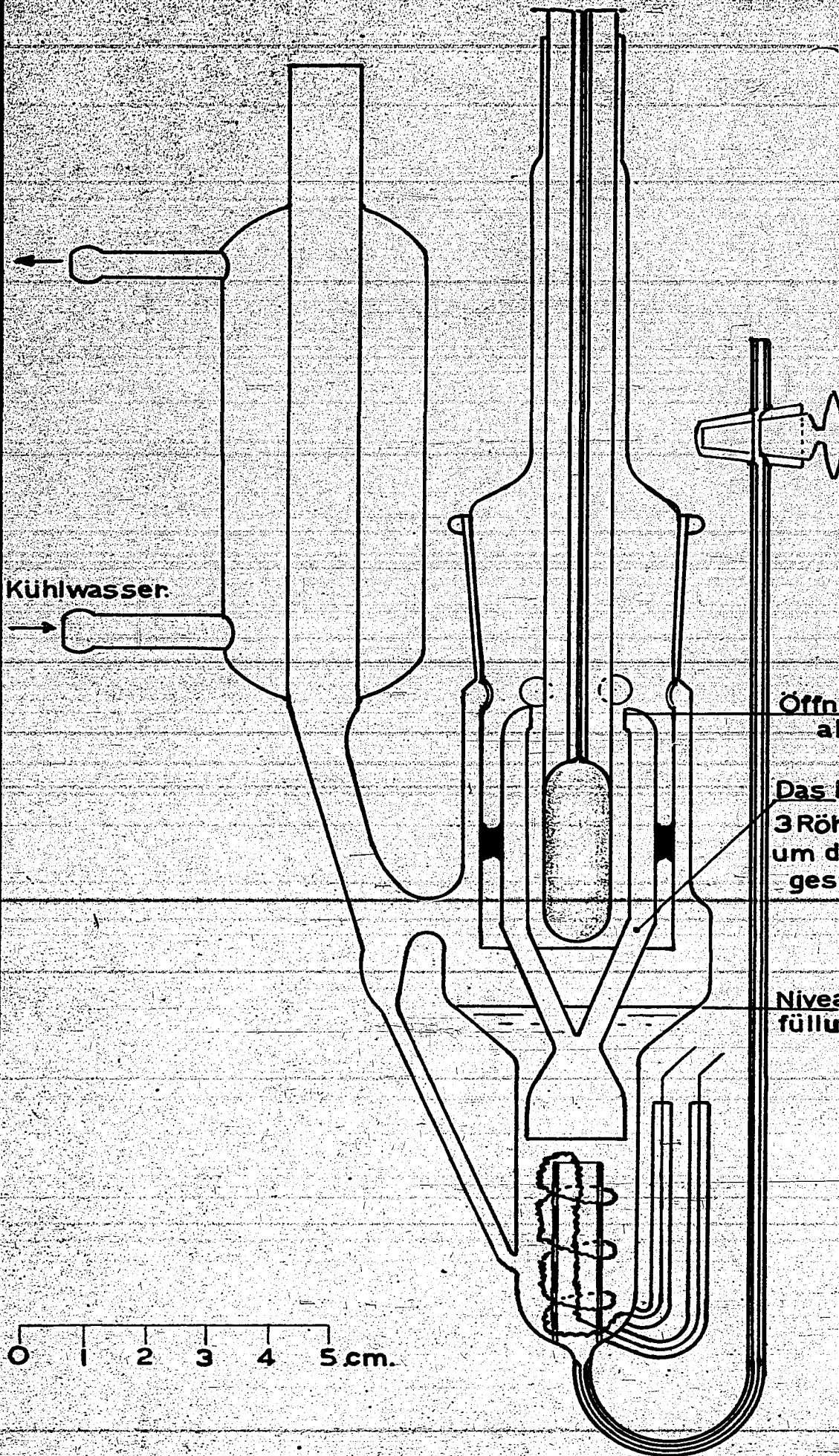
Die mit dieser Apparatur erzielten Ergebnisse waren zufriedenstellend.

TABELLE 1.

Stoff	Versuchsnummer	Anzahl bestimmte Punkte	Beobachtete Siedepunktserhöhung °C	Mol.Gew. G ₁ liert zu Konz. 0	Mol.Gew. bei Siede- punkter- höhung = 0.5°C	Abweichung der Punkte bis zur Kon- zentrationskurve in %
Hexadekan	187	1 Serie von 5	0.336 - 0.707 - 0.947 - 1.237 - 1.664	225.5 *	228.5 *	- 0.9; -0.2; +0.2; +0.1; 0
	188	1 " " 5	0.265 - 0.631 - 1.021 - 1.273 - 1.648	227	230.5	0 ; 0 ; +0.1; 0 ; 0
	189	1 " " 5	0.493 - 0.739 - 1.208 - 1.408 - 1.747	227.5	230	0 ; -0.1; +0.1; 0 ; 0
	190	1 " " 4	0.378 - 0.754 - 1.089 - 1.463	224.5	229	- 0.4; +0.4; +0.4; -0.5
	191	1 " " 5	0.402 - 0.682 - 1.048 - 1.435 - 1.813	226	229.5	- 0.4; -0.1; +0.3; +0.2; +0.1
	192	1 " " 5	0.613 - 0.927 - 1.198 - 1.467 - 1.701	227	230.5	- 0.2; +0.1; +0.1; -0.1; -0.1
	193	1 " " 5	0.655 - 0.808 - 1.182 - 1.564 - 2.058	227	229.5	+ 0.1; -0.1; +0.1; +0.1; -0.1
Nicht hydrierte Tarakan Fraktion	178	1 " " 7	0.394 - 0.686 - 0.914 - 1.282 - 1.618 - 2.063 - 2.641	308	308.5	- 0.1; +0.1; 0 ; 0 ; 0 ; 0 ; 0
	177	1 " " 6	0.255 - 0.506 - 0.790 - 1.063 - 1.320 - 1.574	309.5	310.-	0 ; +0.2; -0.2; 0 ; -0.1; +0.1
Nicht hydrierte	179	1 " " 5	0.447 - 0.736 - 1.022 - 1.343 - 1.748	303.5	305.5	0 ; 0 ; 0 ; 0 ; 0
Miri Fraktion	180	1 " " 4	0.330 - 0.652 - 0.852 - 1.286	305.5	307	0 ; +0.1; +0.2; -0.2
Nicht hydrierte Penna Fraktion	185	1 " " 5	0.327 - 0.642 - 0.982 - 1.351 - 1.765	430	425.5	+ 0.2; +0.2; -0.2; -0.2; 0
	186	1 " " 5	0.345 - 0.678 - 0.962 - 1.257 - 1.616	428	424.5	+ 0.2; 0 ; 0 ; -0.2; 0
Penna Rückstand	181	1 " " 4	0.325 - 0.576 - 0.778 - 1.028	814	759	+ 0.2; -0.2; -0.2; +0.1
	182	1 " " 5	0.361 - 0.513 - 0.669 - 0.911 - 1.208	794	751	0 ; +0.1; 0 ; +0.4; -0.3
	183	1 " " 5	0.212 - 0.414 - 0.593 - 0.923 - 1.124	807	756	- 0.1; 0 ; +0.4; -0.3; 0

*) Ebullioskopische Konstante aus den Hexadekanbestimmungen 187-191 abgeleitet = 28.00. Hiermit sind die Werte für Tarakan, Miri und Penna Oele berechnet.

003226



Öffnungen der Röhrcchen
abgeplattet

Das Pumpensystem hat
3 Röhrcchen konzentrisch
um das Thermometer
gestellt.

Niveauhöhe der Anfangs-
füllung mit Benzol.

0 1 2 3 4 5 cm.

NATÜRLICHE GRÖSSE

L.B.P.M.A.

BENAMING: Apparat für ebullioskopische Molekulargewichts-
bestimmungen.

No 19093 A4

JANUAR 1943.I.A. ANALYSE UND KENNZEICHNUNG VON FESTEN
PARAFFINKOHLLENWASSERSTOFFEN.

(Dr. J. J. Leendertse)

UNTERSUCHUNGSTHEMA: DIE GENAUE ELEMENTARANALYSE VON KOHLEN-
WASSERSTOFFGEMISCHEN.

(Fortsetzung von Seite I A 80).

EINLEITUNG.

Im Oktober-Novemberbericht beschrieben wir bereits die Apparatur zur genauen Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung in schwefel- und stickstoffhaltigen organischen Verbindungen, endgültig zusammengestellt auf Grund der bei einer Anzahl Vorversuche gemachten Erfahrungen (siehe für die Apparatur besonders Seite I A 79 und Zeichnung Nr. 19035-A). Die Brauchbarkeit dieser Apparatur war dann experimentell zu beweisen, was den Gegenstand des heutigen Berichtes bildet.

ZUSAMMENFASSUNG DER UNTERSUCHUNGEN.

In Anbetracht unserer Erfahrungen bei der Entwicklung der Apparatur zur Analyse von stickstoff- und schwefelfreien Produkten war die Gefahr von unvollständiger Verbrennung ein Faktor, der besonders berücksichtigt werden sollte. Daneben sollte geprüft werden, ob tatsächlich die bei der Verbrennung von schwefel- und stickstoffhaltigen Produkten entstehenden Schwefel- und Stickstoffoxyd durch die Rohrfüllung vollkommen unschädlich gemacht werden.

1. Die Vollständigkeit der Verbrennung bei Analyse von Verbindungen des Kohlenwasserstofftypes mit Hilfe der neuen Apparatur wurde durch Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung in drei Produkten bekannter Zusammensetzung überprüft, nämlich in einem (nicht ganz reinen) Hexadekanpräparat, einer vollständig hydrierten Tarakan Fraktion (Mol. Gew. etwa 300) und einer teilweise hydrierten Tarakan Fraktion (Mol. Gew. etwa 230).

Der Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt dieser Produkte war zuvor durch Analyse in der Apparatur für stickstoff- und schwefelfreie Produkte bestimmt (die Oele waren durch ihre Vorbehandlung als schwefel- und stickstofffrei zu betrachten).

Die ersten Resultate der Kontrollanalysen in der neuen Apparatur waren wenig befriedigend, insbesondere was den Kohlenstoffgehalt betrifft. Die Schwierigkeiten konnten jedoch dadurch beseitigt werden, dass die Geschwindigkeit der Verbrennungsluft abgeändert und die Verbrennungsdauer bis zu etwa 4 Stunden verlängert wurde; die Rohrfüllung und die Ofentemperatur konnten unverändert beibehalten werden. Die nach der abgeänderten Ausführungsmethode erhaltenen Resultate folgen nachstehend:

Untersuchtes Produkt	Apparatur für			
	S- & N- freie Pro- dukte		S- & N- haltige Produkte	
	C %	H %	C %	H %
Hexadekan	84,79	15,14	(84,80	(15,11
Tarakan Fraktion (vollständig hydriertes Prod.)	36,58	13,37	(84,81	(15,13
Tarakan Fraktion (teilweise hy- driertes Prod.)	38,18	10,92	38,18	10,91

2. Zum Nachweis der Brauchbarkeit der Rohrfüllung zum vollständigen Binden von bei der Verbrennung schwefelhaltiger Verbindungen auftretenden Schwefeloxiden verbrannten wir in der neuen Apparatur unter den üblichen Arbeitsbedingungen 10 mg Schwefel und kontrollierten, ob die angeschlossenen Absorptionsröhrchen für CO_2 und H_2O in Gewicht veränderten. Dies war nicht der Fall, das Gewicht blieb vollkommen konstant. Eine Kontrolle auf die Zerlegung eventuell gebildeter Stickstoffoxyde unter den Verhältnissen, unter denen die Analysen ausgeführt werden, wurde noch nicht angestellt.

Wohl wurde ein einziger Versuch durchgeführt, wobei der von Bürger ¹⁾ beantragten Weise einer Unschädlichmachung der Stickstoffoxyde gefolgt wurde. Dabei wurde ein kleines Absorptionsröhrchen mit einigen cm³ konzentrierter Schwefelsäure zwischen den Wasser- und Kohlensäureabsorptionsgefäßen angebracht; die Stickstoffoxyde sollten nach Bürger die Wasserabsorptionsgefäße unbehindert passieren und in der Schwefelsäure quantitativ gebunden werden. Bei dieser Aufstellung kann das metallische Kupfer im Verbrennungsrohr in Fortfall kommen und durch CuO ersetzt werden; letzteres ist wichtig, da sich das Kupfer während der Analysen ziemlich schnell in CuO verwandelt, was eine periodische Reduzierung eines Teiles der Rohrfüllung mit Wasserstoff notwendig macht.

Bei der Prüfung dieser Aufstellung nach Bürger wurde, möglichst arbeitend unter den Bedingungen einer gewöhnlichen Analyse, eine Menge NO_2 (etwa 30 mg) durch Erhitzung von Bleinitrat entwickelt und diese durch die Rohrfüllung (jetzt bestehend aus CuO und Bleichromat) und die Absorptionsröhrchen hindurchgeführt. Nach Ablauf des Versuches stellte es sich heraus, dass die Röhrchen einige Milligramme in Gewicht zugenommen hatten; dies gilt sowohl für das Wasserabsorptionsgefäß wie für den CO_2 -Empfänger. Nach der Farbe des Fettes auf den Schliffen der Gefäße zu urteilen, war die Gewichtsveränderung der Gefäße für einen wesentlichen Teil auf NO_2 -Aufnahme durch das benutzte Hahnfett (Vaselin) zurückzuführen.

¹⁾ K. Bürger, Chemie 55, 260 (1942).

Obwohl wahrscheinlich bei den niedrigeren NO_2 -Gehalten in den Verbrennungsgasen, die im allgemeinen bei den gewöhnlichen Analysen auftreten werden, weniger Schwierigkeiten in dieser Hinsicht zu erwarten sind, machen die Resultate eine ganz befriedigende Lösung in der angegebenen Richtung sehr fraglich.

SCHLUSSFOLGERUNG.

Es wurden einige Analysen ausgeführt zur Kontrolle der Brauchbarkeit der Apparatur zur genauen Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung in schwefel- und stickstoffhaltigen organischen Verbindungen. Die bisher dabei erhaltenen Resultate waren zufriedenstellend; nur soll noch nachgewiesen werden, dass eventuelle Stickstoffoxyde durch die benutzte Rohrfüllung genügend unschädlich gemacht werden.

GEPLANTE WEITERE UNTERSUCHUNG.

Analyse eines stickstoff- und schwefelhaltigen Stoffes mit genau bekannter Zusammensetzung.

Juli 1943.

I A - 50 -

I. A. ANALYSE UND KENNZEICHNUNG VON FESTEN PARAFFINKOHLWASSERSTOFFEN.

(Dr. J. J. Leendertse)

Da es nach Aussage des Herrn Prof. Zerbe nicht wahrscheinlich ist, dass die Muster ölfreies Paraffin, die für die Strukturuntersuchung des Paraffins von der Rhenania eingesandt werden sollten, uns bald erreichen werden, wurde beschlossen diese Untersuchung an Hand von drei Paraffinen fortzusetzen, welche die Rhenania uns vor einigen Wochen für Spaltzwecke zukommen liess (Rhenania Nr. V 1207 - V 1208 - V 1209, bzw. TMC Nr. 3113, 3114, 3115).

Auf Wunsch des Herrn Prof. Zerbe wird dabei der neulich durch Gross & Grodde veröffentlichten ¹⁾ Methode zur Kennzeichnung von Paraffinen besondere Aufmerksamkeit gewidmet werden.

Wir stellen uns vor:

1. zunächst die Ausführungsweise dieser Kennzeichnungsmethodik einer kritischen Betrachtung zu unterwerfen, u.a. in der Absicht uns eine Vorstellung zu machen von der Reproduzierbarkeit der Ergebnisse und der Genauigkeit, mit der die Ausführungsvorschriften zu halten sind;
2. die wirkliche Bedeutung der Kennzahlen von Gross & Grodde zu prüfen an Hand der Ergebnisse genauer Gruppenanalysen der Produkte (genaue Elementaranalyse, eventuell vor und nach Hydrieren, Molekulargewicht und Parachor);
3. die Resultate der genauen Gruppenanalyse für die früher geplante Revision der Waterman Analyse für Paraffine zu benutzen.

Mit der experimentellen Arbeit für Punkt 1. haben wir bereits angefangen. Zunächst wurden die verfügbaren Mengen der oben erwähnten Produkte V 1207 - V 1208 - V 1209 (je etwa 100 kg) homogenisiert, wonach ein representatives und für Analysenzwecke geeignetes Muster genommen werden konnte.

Daneben wurden die für die Trennungen nach Gross & Grodde benötigten Mengen Dichloräthan, wovon uns nur ein technisches Produkt zur Verfügung stand, durch Destillation gereinigt. Auch die fraktionierte Kristallisation forderte einige apparative Vorbereitungen, die uns wegen Materialmangel ziemlich viel Zeit kosteten.

Auf Grund einer Mitteilung des Herrn Prof. Zerbe, dass die in der Praxis erhaltenen Paraffinfraktionen ohne weitere Destillation, genügend eng seien zu fraktionierter Kristallisation nach G. & G., verzichteten wir zunächst auch auf weitere Destillation und schritten gleich zu den Kristallisationen. Bei Muster V 1208 wurde die Trennung nach G. & G. auf vier verschiedene Mengen angewandt, zwei davon wurden ohne weiteres der Kristallisation unterworfen, bei den beiden anderen liessen wir jedoch die von G. & G. genannte Terrana-Behandlung des Paraffins den Kristallisationsversuchen vorangehen. Auf diese Weise wollen wir einen Eindruck von der Reproduzierbarkeit und vom Einfluss der Terrana-Behandlung gewinnen. Eine eingehendere Berichterstattung folgt nach Beendigung dieser Bestimmungen.

¹⁾ Öl und Kohle 1943, 38, 419.