

001493

30 / HBG
55

G E H E I M .

Amsterdamer Laboratorium der N.V. De Bataafsche
Petroloou Maatschappij

Monatsbericht Mai

UNTERSUCHUNGEN ARBEITSPLAN RHENANIA OSSAG
MINERALOELWERKE A.G.

S C H L Ü S S E L

=====

Seite

I A	Analyse und Kennzeichnung von festen Paraffinkohlenwasserstoffen	
B	Analyse von Spaltdestillaten, Trennung von α , β , γ und Di-Olefinen	
C	Einfluss von Spaltbedingungen auf die Polymerisationsfähigkeit und Viskosität der Syntheseöle	
D	Einfluss der Polymerisationsbedingungen auf die Synthese	
E	Trennung von Spaltdestillaten in wasserstoffarme und wasserstoffreiche Komponenten und deren Einfluss auf die Polymerisation	
F	Behandlung von Spaltdestillaten mit selektiven Lösungsmitteln	
II	Verbesserung der Schmierwirkung und Hochdruckeigenschaften von Mineralölen durch Dopezusatz	
III	Konstitution von Schmierölen	244 - 250
IV	Voltolisierung	
V	Papierleimung	
VI	Die kontinuierliche Herstellung von Kalkseifenfetten	28 - 29
VII	<u>SYNTHESE.</u>	
A	Analyse und Kennzeichnung der Grundstoffe für die Spaltung der Grundstoffe für die Polymerisation der Syntheseöle	57 - 60
B	<u>Spalten.</u> Einfluss der Grundstoffe und der Spaltbedingungen auf die Zusammensetzung und Polymerisationseignung der Spaltdestillate	
C	<u>Polymerisieren.</u> Einfluss der Polymerisationsbedingungen und der Zusätze von flüssigem Kohlenwasserstoff- oder Nichtkohlenwasserstoffmaterial auf den Polymerisationsvorgang und die Eigenschaften der Polymerisate	81 - 88

Seite

D Ausscheidung unerwünschter Komponenten
aus den Grundstoffen der Spaltung oder
Polymerisation

E Gaspolymerisation

F Herstellung synthetischer Schmieröle
auf anderem Wege als durch Spalten und
Polymerisieren mit $AlCl_3$

Mai 1944.III. KONSTITUTION VON SCHMIERÖLEN.

(Dr.G.W.Nederbragt)

UNTERSUCHUNGSTHEMA: BESTIMMUNG VON VISKOSITÄTEN
BIS ZU ETWA 350°C.EINLEITUNG:

Geprüft wurde der Viskositätsverlauf von zwei synthetischen Ölen, die von Herrn Drs. Tadema durch Alkylierung von Naphthalin erhalten worden waren.

Das eine Öl, PR 73 B, Konz.II, hatte wenige lange paraffinische Ketten pro Molekül, das andere Öl, PR 77 Konz.II dagegen, viele kurze Ketten pro Molekül.

ZUSAMMENFASSUNG DER UNTERSUCHUNG:

Dichten und Viskositäten wurden gemessen. Die Dichten wurden mit Hilfe eines Pyknometers von etwa 1 cm³ mit langem kalibriertem Stiel bestimmt. Die Viskositäten wurden mit dem Fallkörperviskosimeter gemessen. Es wurde ein Fallkörper mit 0,8 mm Ø benutzt.

Dichte und Viskosität (Fallkörper) von
synthetischem Öl mit langen paraffinischen Ketten.

<u>Temp.</u>	<u>Dichte</u>	<u>Dyn.Visk.</u>	<u>Kin.Visk.</u>
50.0°C	0.8660	103.6 cp	119.7 cS
80.0	0.8478	31.9	37.7
130.0	0.8173	8.69	10.83
180.0	0.7862	3.69	4.69
240.0	0.7487	1.82	2.43
300.0	0.7103	1.07	1.50

Dichte und Viskosität (Fallkörper) von
synthetischen Öl mit kurzen paraffinischen Ketten.

<u>Temp.</u>	<u>Dichte</u>	<u>Dyn.Visk.</u>	<u>Kin.Visk.</u>
50.0	0.8633	218.4	253.0
80.0	0.8464	49.2	58.1
130.0	0.8133	9.74	11.98
180.0	0.7809	3.56	4.56
240.0	0.7418	1.59	2.14
300.0	0.7012	0.87	1.25

Mit Hilfe der Abbildung Nr.5826-3-B2 aus dem Augustbericht 1943, Seite III-145, wurden die Molekulargewichte der normalen Paraffine mit denselben Viskositäten wie die synthetischen Öle bestimmt.

Synthetisches Öl aus Naphthalinmit langen
Kettenmit kurzen
Ketten

Par. Äq. bei 50°C	1080	1440
" " " 80 "	980	1195
" " " 130 "	880	930
" " " 180 "	812	790
" " " 240 "	770	712
" " " 300 "	737	655

Das synthetische Öl mit langen paraffinischen Ketten besitzt also eine wesentlich flachere Viskositätskurve als das Öl mit kurzen Seitenketten.

SCHLUSSFOLGERUNG:

Zu versuchen ist Öle mit konstantem paraffinischem Äquivalent zu bereiten. Das Öl mit den langen Ketten ist dem Ziel wesentlich näher als das Öl mit den vielen kurzen Ketten.

GEPLANTE WEITERE UNTERSUCHUNG:

Der Viskositätsverlauf der hydrierten Produkte wird untersucht werden.

Mai 1944.III. KONSTITUTION VON SCHMIERÖLEN.

(Dr. G. W. Nederbragt)

UNTERSUCHUNGSTHEMA: DAS CHROMATOGRAPHIEREN VON MINERAL-ÖLEN.EINLEITUNG:

Im Februarbericht wurde ein Perkolationsversuch beschrieben, wobei der Erde, Kieselgur, eine Extraktionsflüssigkeit, nämlich mit Wasser gesättigter Isoamylalkohol, zugegeben worden war. Es wurde eine Farbstoffmischung auf die Säule gebracht, die in wässrigem Isoamylalkohol gelöst worden war; damit wurde auch nachgewaschen. Die Farbstoffe wurden teilweise getrennt. Eine gleichwertige Trennung wurde jedoch auch ohne Extraktionsflüssigkeit erhalten. In bezug auf die 5 mg Farbstoff war die Oberfläche der 30 g Kieselgur noch ziemlich gross und die Adsorption gut merkbar.

Nachstehend werden Versuche beschrieben mit grösseren Mengen Southern Öl als zu trennende Mischung. Die Wirksamkeit der Extraktionsflüssigkeit tritt deutlich hervor. Ausser Kieselgur wurde auch feiner Sand verwendet, wobei die Adsorption noch geringer sein wird.

ZUSAMMENFASSUNG DER UNTERSUCHUNG:

Furfurol und Isooktan wurden zusammengefügt, wobei zwei Schichten entstanden. Von der hauptsächlich aus Furfurol bestehenden Schicht wurden 15 cm³ zu 30 g getrockneter Kieselgur hinzugefügt. Die mit Furfurol benetzte Kieselgur wurde in einem mit der Isooktanschicht gefüllten Rohr von 3 cm Ø eingeschlämmt.

Es wurde versucht, mit der so präparierten Säule die Southern Fraktion VII, herrührend aus der Sammlung des Herrn Dr. J. J. Leendertse, zu trennen. Das mittlere Molekulargewicht der Fraktion war 417, der Brechungsindex 1,5292 bei 20°C.

Auf die Säule wurde 1.00 g Southern Öl gebracht, gelöst in 20 cm³ mit Furfurol gesättigtem Isooktan; mit dieser Mischung wurde auch nachgewaschen.

Menge Filtrat in cm ³	Eingedampftes Filtrat in g	Brechungsindex bei 20°C
18	0,001	
18	0,001	
18	0,001	
18	0,006	
18	0,125	1,5062
18	0,328	1,5127
18	0,214	1,5233
18	0,107	1,5330
18	0,058	1,5438
18	0,037	1,555
100	0,077	
100	0,020	

Zum Vergleich wurde beim zweiten Versuch die Benetzung der Kieselgur mit Furfurol unterlassen und die Kieselgur ohne weiteres im Rohr, das mit Furfurol gesättigtes Isooktan enthielt, eingeschlämmt.

Wieder wurde 1.00 g Southern Öl auf die Säule gebracht, gelöst in mit Furfurol gesättigtem Isooktan, womit auch nachgewaschen wurde. Es stellte sich heraus, dass Überdruck nötig war um dieselbe Durchströmgeschwindigkeit zu erhalten wie im vorigen Versuch.

Menge Filtrat in cm ³	Eingedampftes Filtrat in g	Brechungsindex bei 20°C
18	0,001	
18	0,001	
18	0,001	
18	0,001	
18	0,001	
18	0,002	
18	0,072	1,5170
18	0,552	1,5227
18	0,325	1,5301
18	0,033	
18	0,008	
18	0,002	

Beim ersten Versuch ist mit Furfurol extraktion ein besseres Resultat erzielt als beim zweiten Versuch mit Adsorption an unbeladenem Kieselgur.

Für einen weiteren Versuch wurden 250 g Sand mit einer Korngrösse von etwa 200 μ gereinigt. Dazu wurde vier Male mit heisser konzentrierter Salzsäure und dann viele Male mit Leitungswasser und destilliertem Wasser gewaschen. Schliesslich wurde während 24 Stunden bei 110°C getrocknet.

Der Sand wurde trocken in die Perkolationsssäule eingebracht; darauf wurde während 10 Minuten regelmässig geklopft.

Mit Isooktan gesättigtes Furfurol wurde auf die Sküle gebracht; davon fanden 53 cm³ ihren Weg zwischen dem Sand. Darauf wurde die Sküle mit mit Furfurol gesättigtem Isooktan gespült. Vom ursprünglichen Furfurolzusatz blieben nun nur 13 cm³ im Sand.

Am nächsten Tag wurde auf diese Sküle 1.00 g Southern Öl gebracht, gelöst in 20 cm³ mit Furfurol gesättigtem Isooktan, womit auch nachgewaschen wurde.

Die Durchströmgeschwindigkeit war etwa 15 cm³ pro Minute und also so gross, dass ungefähr pro Minute eine Fraktion aufgefangen wurde.

Menge Filtrat in cm ³	Eingedampftes Filtrat in g	Brechungsindex bei 20°C
15	0,001	
15	0,002	
15	0,079	1,5019
15	0,314	1,5108
15	0,341	1,5166
15	0,164	1,5340
15	0,026	
90	0,050	

Mit der ersten Fraktion kamen 5 cm³ Furfurol mit, die wahrscheinlich während der Nacht in den unteren Teil der Sküle gesunken waren.

Mit weiteren Fraktionen kam noch einige Male 0,5 cm³ aus der Sküle, sodass damit zu rechnen ist, dass während der Extraktion etwa 7 cm³ Furfurol in der Sküle anwesend sind.

Ein vierter Versuch kann mit wenigen Worten erledigt werden. Die Versuchsbedingungen waren wie beim dritten Versuch, nur mit dem Unterschied, dass das Rohr schief gestellt wurde. Beabsichtigt wurde, eine niedrigere Durchströmgeschwindigkeit und geringere Setzung des Furfurols zu erzielen. Die Ergebnisse waren unbefriedigend. Die Trennung wurde ungünstig beeinflusst durch Passieren eines Teils des Musters durch offen gebliebene Kanäle oben am geneigten Rohr entlang.

SCHLUSSFOLGERUNG:

Es wurde ein deutliches Beispiel erhalten einer Extraktion eines Oles durch Furfurol, womit Kieselgur oder Sand beladen worden war.

GEPLANTE WEITERE UNTERSUCHUNG:

Suchen nach den Bedingungen einer besseren Trennung.

Mai 1944.

III. KONSTITUTION VON SCHMIERÖLEN.

(M.J.van der Zijden)

UNTERSUCHUNGSTHEMA: MESSVERFAHREN FÜR OXYDATIONSBESTÄNDIGKEIT UND KORROSION.

Oxydationsbeständigkeit.

a. Aus dem vorigen Monatsbericht ging hervor, dass bei den Oxydationsversuchen bei 250°C keine Differenz zwischen CY_2 und BE_3 hervortrat, während die Oxydationszeit nahezu der bei 300°C gleich war.

Es kam uns angebracht vor, die Versuche mit diesem Öl bei noch niedrigeren Temperaturen zu wiederholen.

Oxydationsversuche in gusseisernen Schalen bei 200°C.

	Versuch beendet nach	Verdampfungs- verlust
BE_3	30 St.	80%
Duplo	45 "	85%
CY_2	24½ "	68%
Duplo	24 "	70%

Daraus ist ersichtlich, dass unter diesen Umständen BE_3 wesentlich beständiger ist als CY_2 . Dieses unerwartete Ergebnis ist vermutlich darauf zurückzuführen, dass der Oxydationsschlamm aus BE_3 sich auf den Boden der Versuchsschale absetzt. Das restliche Öl bleibt dann ziemlich dünn. Bei CY_2 scheidet sich kein Schlamm ab und verdickt sich das Öl viel schneller als BE_3 . Wir wollen nun auch einige andere Öle bei 200°C oxydieren.

b. Oxydationsversuche in Glas bei 200°C.

Wir oxydierten Weissöl und einige reine Stoffe mit der abgeänderten B.A.M.-Apparatur.

Dabei wurden die folgenden Werte gefunden:

	frischer Stoff	Nach Oxydation 2 x 6 Stunden bei 200°C	
<u>Weissöl</u>			
Visk. in cS bei 50°C	37.0	93	Duplo 85
Säurezahl		5.0	" 5.0
Verseifungszahl		13.5	" 13.4
Unlöslich in 60/80 Benzin		0.04%	" 0.06%
<u>Heptylbenzen</u>			
Visk. in cS bei 50°C	1.5	2.5	
Säurezahl		13.0	
Verseifungszahl		41.0	
Unlöslich in 60/80 Benzin		0.09%	
<u>Dicetyläther</u>			
Visk. in cS bei 100°C	7.3	7.6	
Säurezahl		3.5	
Verseifungszahl		50	
Unlöslich in 60/80 Benzin		0.03%	
<u>Palmiton</u>			
Visk. in cS bei 100°C	4.9	8.1	
Säurezahl		13.1	
Verseifungszahl		51	
Unlöslich in 60/80 Benzin			bildet einen gummiartigen Niederschlag
<u>Palmitophenon</u>			
Visk. in cS bei 100°C	2.8	4.3	
Säurezahl		10.2	
Verseifungszahl		40	
Unlöslich in 60/80 Benzin		0.03%	
<u>Okta-decylalkohol</u>			
Visk. in cS bei 100°C	4.2	5.3	
Säurezahl		6.0	
Verseifungszahl		44.0	
Unlöslich in 60/80 Benzin		nihil	

Aus obigen Zahlen geht hervor, dass die untersuchten reinen Stoffe ebenso wie Weissöl bei Oxydation viel saure und verseifbare Produkte ergeben, aber sehr wenig in Benzin unlösliche Produkte bilden (Palmiton bildet als Ausnahme gummiartige Stoffe).

Okta-decylalkohol, der im Korrosionsapparat keine Säuren bildete und auch keine Korrosion gab, gibt bei obigen Oxydationsversuchen mehr Säuren als z.B. Dicetyläther, der sehr stark korrosiv war.

Diese Versuche werden fortgesetzt.

Korrosion.

Mit dieser Apparatur wurden keine Versuche durchgeführt.

Mai 1944.

VI. DIE KONTINUIERLICHE HERSTELLUNG VON KALKSEIFENFETTEN.

(Dipl.-Ing.-R. de Bruyn)

EINLEITUNG:

Wie im Märzbericht (Seite VI-26) bemerkt, beabsichtigen wir Versuch 31 zu wiederholen. Bei näherer Betrachtung haben wir darauf verzichtet, da es starke Andeutungen gab (siehe Seite VI-27), dass die Unregelmäßigkeiten im Säuregrad bei den Versuchen 28 bis einschl. 31 nicht auf Inhomogenität des verwendeten Kalks sondern auf die hohe Säurezahl des benutzten Spindelölraffinats die 0,7 betrug, zurückzuführen wären. Vermutlich sind bereits im Kalkbrei Naphthenseifen entstanden, die sehr zähe sind und störend auf die regelmäßige Funktionalisierung der Kalkbreipumpe gewirkt haben. Sogar die 1" Zirkulationsleitung des Kalkbreimischapparats verstopfte sich, was noch nicht vorgekommen war.

Wir gingen deshalb auf das beste verfügbare Öl über, nämlich auf ein Spindelöldestillat mit Säurezahl 0,3 und einer viel besseren Farbe. Damit traten keine Schwierigkeiten in bezug auf den Säuregrad auf.

ZUSAMMENFASSUNG DER UNTERSUCHUNG:

Mit dem genannten neuen Öl stellten wir einen Versuch (32) an, der zur Feststellung der Duplizierbarkeit wiederholt wurde. Die Ergebnisse dieser beiden Versuche 32 und 33 sind in der üblichen Weise in Diagramm 6024-B4 dargestellt.

Mit Ausnahme des Wassergehaltes, der bei Versuch 32 infolge teilweise Verstopfung des Regulierventils des Trockners zu hoch war, sind die Ergebnisse sehr befriedigend.

Ein Nadelventil zur Regulierung des zu trocknenden Stammfettstromes, wie von uns angewandt, können wir für einen Produktionsapparat nicht empfehlen. Ein solches Ventil reagiert zu viel auf Viskosität und Druck, d.h. auf Säuregrad und Seifengehalt des Endproduktes. Man täte also besser eine regulierbare Pumpe anzuwenden.

Bei Versuch 34 wurde der Fettsäuregehalt von 15% auf 20% gesteigert. Die Ergebnisse findet man in Diagramm 6025-B4 dargestellt. Daraus ist ersichtlich, dass nach etwa 1½ Stunden ein neues Gleichgewicht erreicht wurde.

Die Temperaturen schwankten etwas infolge der Abnahme der durchströmenden Menge von 16 auf 12 kg/ Stunde.

Übrigens verlief der Versuch gut.

Der nächste Versuch, Nr. 35, misslang infolge eines Fehlers eines neuen Hilfsoperators, der mit Rücksicht auf einen geplanten Dauerversuch ausgebildet wurde.

Bei Versuch 36 wurde der Fettsäuregehalt von 20% auf 15% herabgesetzt. Die Resultate findet man in Diagramm 6026-B4. Der neue Seifengehalt stellte sich nun viel eher ein, nämlich in etwa einer Stunde, doch bei diesem Versuch trat, bereits bevor die Mischölpumpe auf 15% Fettsäure eingestellt wurde, eine Unregelmässigkeit im Temperaturverlauf auf, wodurch die Ablasstemperatur derart anstieg, dass der bereits bekannte grosse Unterschied zwischen Penetration geknetet und ungeknetet wieder eintrat. Die festgestellte Unregelmässigkeit im Temperaturverlauf bestand darin, dass etwa drei Viertelstunden nach Erreichen des Gleichgewichtes die Temperatur im Kühler III abzunehmen und die im Kühler IV anzusteigen anfang und sogar nach einer Stunde die Temperatur von Kühler IV die von Kühler III überstieg, obgleich das Kühlöl von Kühler III etwa 25°C höher war als das von Kühler IV.

Diese Temperaturschwankung war, soweit wir feststellen konnten, reell und konnte nicht auf die Messmethode zurückgeführt werden, wie eine Temperaturmessung des Fettes mittels eines Thermometers und eine Eichung der Thermoelemente nachwies.

Man ist geneigt anzunehmen, dass die Hydratierung, die eine exotherme Reaktion sein müsste, plötzlich von Kühler III auf Kühler IV übergesprungen wäre.

Nun ist es schon sehr merkwürdig, dass die Hydratierung unter etwa 80°C liegen würde, d.h. unter Maximaltemperatur die im Kühler herrschte als die Schwankung eintrat.

Ausserdem weist eine ungefähre Berechnung nach, dass bei der Hydratierung von 1 kg 20% Fett etwa 8 kgal freikommen müssten, was unannehmbar ist.

Wir haben diese Erscheinung denn auch noch nicht erklären können.

SCHLUSSFOLGERUNGEN:

Wir führten 5 Versuche aus, die sämtlich ohne mechanische Störung verliefen; dabei wurde eine gute Duplizierbarkeit gefunden.

Bei Variierung des Fettsäuregehaltes dauert es etwa 1½ Stunde bevor sich eine neue Gleichgewichtslage eingestellt hat.

GEPLANTE WEITERE UNTERSUCHUNG:

Bevor wir zu einer Variierung der Ausrührmethode schreiten können, müssen die bei Versuch 36 festgestellten Abweichungen im Temperaturverlauf geklärt werden. Dazu müssen wir zunächst die Versuche 34 und 36 wiederholen. Weiter ist ein Dauerversuch geplant.

Mai 1944.

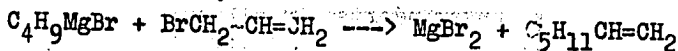
001508

VII-A. ANALYSE UND KENNZEICHNUNG DER
GRUNDSTOFFE FÜR DIE POLYMERISATION.

(Dr. G. Verberg)

UNTERSUCHUNGSTHEMA: BEREITUNG VON HEPTEN-1.EINLEITUNG:

Herr Verheus bereitete damals Hepten-1 durch Pyrolyse von Heptylacetat (Methode v. Pelt). Da das so erhaltene Produkt nicht den Erwartungen entsprach, beschlossen wir zu versuchen das Hepten-1 nach Kirmann 1) herzustellen, nämlich durch Reaktion von Butylmagnesiumbromid mit Allylbromid:



Nun lautet das Urteil über die Methode Kirmann im allgemeinen nicht günstig. An erster Stelle ist die Ausbeute nicht günstig und weiter lässt die Reinheit des erhaltenen Produktes viel zu wünschen übrig. Letzteres braucht nicht zu verwundern, da der Siedepunkt von Hepten-1 (93,1°C) in der Nähe von dem von Butylbromid liegt (101,4°C). Wir beabsichtigen also das rohe Hepten-1 zu reinigen nach Waterman & de Kok 2), nämlich durch eine längere Behandlung mit Natrium, wodurch die anwesenden Halogenverbindungen entfernt werden.

ZUSAMMENFASSUNG DER UNTERSUCHUNG:

Allylbromid wurde bereitet durch Einwirkung von HBr und Schwefelsäure auf Allylalkohol, wie in Asmus 3) beschrieben. Das erhaltene Reaktionsprodukt wurde über P_2O_5 rektifiziert. Verwendet wurden die zwischen 70,62° und 70,30°C (korrigiert) siedenden Fraktionen.

Die Bereitung von n-Butylbromid wurde nach der Beschreibung von Asmus 3) durchgeführt. Das erhaltene Produkt wurde von P_2O_5 rektifiziert. Aufgefangen wurden die Fraktionen zwischen 101,42 und 101,50°C (korrigiert).

Darauf haben wir nach der Methode von Waterman & de Kok 2) die Bereitung von Hepten-1 vorgenommen, indem wir in einen mit Rückflusskühler mit Chlorkalziumrohr versehenen Kolben 1,1 Mol. Magnesium und 1,1 Mol. Äther einbrachten; unter Eiskühlung wurde 1,1 Mol. Butylbromid hinzugegtröpfelt. Nach einer halbstündigen Erhitzung am Rückflusskühler und nachfolgender Eiskühlung wurde 1 Mol. Allylbromid hinzugegtröpfelt. Danach wurde wieder während einer halben Stunde unter Rückfluss erhitzt;

1) Bull. soc. chim. France (4), 39 (1926) 988.

2) Rec. trav. chim., 52 (1935), 298.

3) Organische Synthesen 1937, 25-26.

nach Abkühlung wurde auf Eiswasser ausgegossen, wobei verdünnte HCl zugesetzt wurde um gebildetes $Mg(OH)_2$ zu lösen. Nach Abtrennung der Ätherschicht wurde auf $CaCl_2$ getrocknet und das Ganze rektifiziert.

Die Ausbeute bei unseren Versuchen war schlecht, aber das war auf die schlechte Qualität Magnesium, die jetzt zur Verfügung steht, zurückzuführen. Dies hat zur Folge, dass wenig (etwa 50%) Butylmagnesium und viel Oktan gebildet wird, und das bei Zusatz des Allylbromids ausser Hepten-1 auch noch Diallyl gebildet wird. Wenn wir über gutes Magnesium verfügt hätten, wäre die Ausbeute an Hepten-1 sicher befriedigend gewesen.

Bei der Bereitung von Hepten-1 nach Kirmann können von vornherein die folgenden Reaktionsprodukte erwartet werden:

- a. unverändertes Butylbromid
- b. " Allylbromid
- c. Di-Allyl, gebildet aus Allylbromid und unumgesetztem Magnesium
- d. Hepten-1
- e. n.Oktan, gebildet aus 2 Mol. Butylbromid und 1 Mol. Mg (weil neben der Grignardierung immer einigermaßen die Reaktion von Würtz auftritt).

Das Allylbromid, das Di-Allyl und das n.Oktan können bei der Rektifizierung leicht entfernt werden, aber schwieriger wird dies bei den bromhaltigen Verunreinigungen wie Butylbromid.

Diese haben wir entfernt durch Erhitzen mit Natrium auf dem Dampfbad, wobei Verbindungen mit ganz anderen Siedetemperaturen als Hepten-1 gebildet werden. Bei der darauffolgenden Rektifizierung erhielten wir einen Vorlauf (Siedepunkt $92,71^\circ C$) und eine Anzahl Fraktionen mit Siedepunkten schwankend zwischen $93,51$ und $93,69^\circ C$ (korrigiert).

SCHLUSSFOLGERUNG:

Aus rohem Hepten-1, wie durch Reaktion von Butylmagnesiumbromid mit Allylbromid erhalten wird, kann reines Hepten-1 gewonnen werden, indem man das rohe Hepten-1 einige Tage mit Natrium sieden lässt.

GEPLANTE WEITERE UNTERSUCHUNG:

Wir werden von diesem reinen Hepten-1 vier Fraktionen mit Bezug auf ihr Verhältnis zu Peressigsäure untersuchen (siehe diesen Bericht, Seite VII-A 60).

Mai 1944.VII-A. ANALYSE UND KENNZEICHNUNG
DER GRUNDSTOFFE FÜR DIE POLYMERISATION.

(Ir. J. Verheus)

UNTERSUCHUNGSTHEMA: BESTIMMUNG EINIGER OXYDATIONS-
KURVEN NACH DER PERESSIGSÄUREMETHODE.EINLEITUNG:

Bei dieser Untersuchung handelte es sich um das Rhenania Spaltdestillat V 1217 (TMC 3164), die daraus abgesonderten leichtesten Fraktionen mit Siedepunkt $< 60^{\circ}\text{C}$ und zwei SO_2 -Extrakte (1. bzw. 2. SO_2 -Extrakt). (Siehe Januarbericht 1944, Seite VII-D 19). Aus dem Verlauf der Kurven der Oxydation mit Peressigsäure hofften wir eine Andeutung zu erhalten über die Beschaffenheit der ungesättigten Bestandteile in diesen Produkten und über eine eventuelle Selektivität des Extraktionsverfahrens in bezug auf bestimmte Typen Olefine.

Weiter haben wir einige Hepten-1 Fraktionen in bezug auf ihr Verhalten zu Peressigsäure untersucht. (Für die Bereitung von Hepten-1 siehe diesen Bericht Seite VII-A-57).

ZUSAMMENFASSUNG DER UNTERSUCHUNG:A. Rhenania Spaltdestillat.

Wie üblich wurden die Oxydationsversuche ausgeführt mit Peressigsäuremengen, die der "Menge Doppelbindungen" im Kohlenwasserstoffgemisch Äquivalent waren. Die Bromzahl nach McIlhiney wurde als Grundlage für die Berechnung der zuzusetzenden Kohlenwasserstoffmenge benutzt (vgl. Bericht Nr. 9269, Seite 9).

Die Versuche wurden bei 25°C und mit Konzentrationen von 0,05 g/l angestellt. Der Verlauf der Peressigsäurekonzentration im Reaktionsmilieu, ausgedrückt in der Anzahl ml 0,1 n Thiosulfatlösung, die mit dem in 50 ml Reaktionsmischung anwesenden aktiven Sauerstoff übereinstimmt, ist in beigehendem Diagramm (Nr. 6043-B4) dargestellt.

Aus dem Verlauf der Oxydationskurven ist ersichtlich, dass die ungesättigten Bestandteile mit hoher Reaktivität in bezug auf Peressigsäure sich bei SO_2 -Extraktion des Spaltdestillats in der Extraktphase anhäufen. Zu diesen reaktiven ungesättigten Verbindungen sind u.a. verzweigte Alkene mit Seitenketten

neben der Doppelbindung, Cyclene und Diene mit konjugierten Doppelbindungen zu rechnen, welche Verbindungen als unerwünschte Bestandteile des Spaltdestillats betrachtet werden.

Die flüchtigen Bestandteile mit Siedepunkt < 60°C haben, wie sich herausstellte, eine viel geringere mittlere Reaktivität in bezug auf Peressigsäure als das gesamte Spaltdestillat, was auf Grund der in obengenanntem Bericht beschriebenen Untersuchung zu erwarten war. Die Lage der Kurve weist jedoch darauf hin, dass neben einer grossen Menge α -Olefine auch noch wesentliche Mengen reaktiverer ungesättigter Verbindungen anwesend sind. Mit auf Grund der verhältnismässig niedrigen Bromzahl (etwa 180) erscheint es uns übrigens zweifelhaft, ob bei der Absonderung der leichtesten Fraktionen eine scharfe Trennung zwischen den niedriger und höher als 60°C siedenden Bestandteilen erhalten wurde.

B. Hepten-1 Fraktionen.

Wir haben 4 Fraktionen (Nr. 3, 4, 6 und 8), die wir bei der Hepten-1 Bereitung erhielten, untersucht. Mit dieser Untersuchung beabsichtigten wir zu ermitteln, ob alle diese Fraktionen sich gleich verhielten in bezug auf Peressigsäure. Die Versuche wurden, wie üblich, ausgeführt und wir fanden (siehe Diagramm Nr. 6044-B4) dass die Fraktionen 3, 4 und 6 ein ziemlich gleiches Bild ergaben, jedoch Fraktion 8 stark davon abwich. Die Fraktion 8 ist also weniger rein und enthält eine beträchtliche Menge Peressigsäure - reaktive Komponenten.

Mai 1944.

VII-C. POLYMERISIEREN.

(Dr. H. A. van Westen, Drs. H. J. Tadoma)

UNTERSUCHUNGSTHEMA: MOLEKULARGEWICHTSBESTIMMUNG VON SYNTHETISCHEN ÖLEN.EINLEITUNG:

Zur Durchführung der Ringanalyse muss das Molekulargewicht von synthetischen Schmierölen bekannt sein. Für unsere durch Alkylierung von Aromaten bereiteten Öle muss es sogar genau bekannt sein zur Bestimmung der Anzahl eingeführter Seitenketten. Wir benutzen für die Bestimmung des Molekulargewichtes die von Herrn Dr. Leendertse verbesserten Cottrell-Apparate (siehe Dezemberbericht 1942 (Seite I-A - 85) und Februarbericht 1942, Anlage zu I-A).

ZUSAMMENFASSUNG DER UNTERSUCHUNG:

Bei unseren Versuchen stellte sich heraus, dass diese Methode einige Schwierigkeiten bei der Anwendung auf hochmolekulare Öle gibt. Während das Molekulargewicht natürlicher Ölfractionen selten über 700 hinaussteigt, kommen bei den synthetischen Produkten oft Werte über 1000 vor. Wir erfuhren dabei die nachfolgenden zwei Schwierigkeiten:

1. die Linie, welche die Beziehung zwischen der festgestellten Siedepunktserhöhung und dem daraus berechneten Molekulargewicht darstellt, wird steiler je nachdem das Molekulargewicht höher ist;
2. diese Linie zeigt eine ziemlich starke Krümmung.

Beide Erscheinungen machen die Extrapolation nach Konzentration Null ungenau.

1. Neigung der Linie: berechnetes Molekulargewicht - Siedepunktserhöhung.

Für Stoffe mit einem niedrigen Molekulargewicht (von einigen Hunderten) steigt das berechnete Molekulargewicht etwas bei zunehmender Konzentration dieses Stoffes im Benzol. Bei Stoffen mit Molekulargewichten über 500 wird vielmehr eine negative Neigung der betreffenden Linie festgestellt, wobei diese Neigung ungefähr mit dem Quadrat des Molekulargewichtes zunimmt. So beträgt die Abnahme des scheinbaren Molekulargewichtes für Öle mit $M = 600$ etwa 50 pro 1°C Siedepunktserhöhung; bei $M = 1000$ ist diese Abnahme bereits 200 und bei $M = 1400$ würde man bei 1° Siedepunktserhöhung nur ein Molekulargewicht von 800 finden, also eine Abnahme von 600. (Dabei ist die Krümmung der Linien nicht berücksichtigt).

Drückt man diese Abnahme im berechneten Molekulargewicht aus in Prozenten des extrapolierten Molekulargewichts, so ist diese prozentuelle Abnahme diesem Molekulargewicht direkt proportional. Als Mittelwert vieler Versuche fanden wir:

Molekulargewicht = 500	Abnahme pro 1°C = 0%
1000	" " " 20%
1500	" " " 40%

Bei solchen steil verlaufenden Linien wird die Extrapolation nach Konzentration Null viel weniger genau.

2. Krümmung der Linie: berechnetes Molekulargewicht - Siedepunktserhöhung.

Aus dem Diagramm 6040-B4 für einige Muster, wobei diese Krümmung deutlich auftrat, geht hervor, wie stark diese sein kann. Theoretisch würde man, wenigstens für eine geringe Siedepunktserhöhung, eine gerade Linie erwarten. Abweichung davon könnte man durch eine der nachfolgenden Ursachen erwarten:

Die Abhängigkeit der Dampfspannung von der Temperatur ist

$$\frac{d \ln p}{dT} = \frac{Q}{RT^2}$$

(Q = Verdampfungswärme, R = Gaskonstante).

Wenn man Q konstant annimmt, wird dies nach Integration $\ln p = A - \frac{Q}{RT}$.

Löst man g Gramm Stoff von Molekulargewicht m in G Gramm Lösungsmittel mit Molekulargewicht M, so ist die mol. Konzentration an Lösungsmittel

$$\frac{1}{1 + \frac{g}{G} \cdot \frac{M}{m}}$$

Die Dampfspannung (p) dieser Lösung wird

$$p = p_0 \cdot \frac{1}{1 + \frac{g}{G} \cdot \frac{M}{m}}$$

(p_0 = Dampfspannung des reinen Lösungsmittels).

Durch Steigerung der Temperatur kann man diese niedrigere Dampfspannung wieder der des Lösungsmittels bei der ursprünglichen Temperatur gleichmachen.

Ist diese erhöhte Temperatur T_1 , so gilt für die Dampfspannung des Lösungsmittels dabei $\ln p_1 = A - \frac{Q}{RT_1}$.

Durch Lösen muss diese Dampfspannung wieder p_0 werden.

Dann soll also $p_0 = p_1 \cdot \frac{1}{1 + \frac{g}{G} \cdot \frac{M}{m}}$ oder $\frac{p_1}{p_0} = 1 + \frac{g}{G} \cdot \frac{M}{m}$

Daraus folgt dann $\ln(1 + \frac{g}{G} \cdot \frac{M}{m}) = \ln \frac{p_1}{p_0} = \frac{Q}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_1} \right)$

Löst man nur wenig Stoff, so darf man für das linke Glied schreiben: $\ln(1 + \frac{g}{G} \cdot \frac{M}{m}) = \frac{g}{G} \cdot \frac{M}{m}$ und für eine kleine Siedepunktserhöhung ΔT wird das rechte Glied der Gleichung $= \frac{Q}{R} \cdot \frac{\Delta T}{T^2}$. Man findet dann

$$m = \frac{g}{G} \cdot \frac{1}{\Delta T} \left(\frac{MRT^2}{Q} \right)$$

$\left(\frac{MRT^2}{Q} = \text{ebullioskopische Konstante} \right).$

Bei der Herleitung dieser Gleichung sind verschiedene Vernachlässigungen eingeführt, die wir eine nach der anderen näher betrachten werden.

1. Annäherung $\ln(1 + \frac{g}{G} \cdot \frac{M}{m}) = \frac{g}{G} \cdot \frac{M}{m}$

Setzen wir zur Vereinfachung einmal $\frac{g}{G} \cdot \frac{M}{m} = x$, so soll die Gleichung genau lauten: $\ln(1+x) = x - \frac{x^2}{2} + \frac{x^3}{3} - \dots$

Wenn x klein ist, darf man seine höheren Potenzen vernachlässigen. In unserem Fall (Lösungsmittel Benzol) wird $x = \frac{Q}{RT^2} \Delta T = 0.03 \Delta T$. Bei einer Siedepunkterhöhung von 1°C ist also $x = 0.03$.

Rechnet man das quadratische Glied auch noch mit, so wird die Gleichung für das Molekulargewicht:

$$m = \frac{g}{G} \cdot \frac{1}{\Delta T} \cdot \left(\frac{MRT^2}{Q} \right) (1 - 0.015 \Delta T)$$

Man berechnet also nach der vereinfachten Gleichung einen zu hohen Wert für m . Für $\Delta T = 1^\circ\text{C}$ ist m 1.5% zu hoch. Diese Vernachlässigung des quadratischen Glieds in $\ln(1+x)$ gibt also eine Abweichung von entgegengesetztem Zeichen als die beobachtete und ist ausserdem um eine Grössenordnung kleiner.

2. Annäherung $\frac{1}{T} - \frac{1}{T_1} = \frac{\Delta T}{T^2}$

Genau soll diese heissen: $\frac{1}{T} - \frac{1}{T_1} = \frac{\Delta T}{T(T + \Delta T)}$

Die erste Annäherung davon ist $\frac{\Delta T}{T^2}$. Einführen der richtigen Form in die Formel für das Molekulargewicht ergibt:

$$m = \frac{g}{G} \cdot \frac{1}{\Delta T} \left(\frac{MRT^2}{Q} \right) \left(1 + \frac{\Delta T}{T} \right)$$

Infolge dieser zweiten Vernachlässigung wird also m zu niedrig berechnet. Für $\Delta T = 1^\circ\text{C}$ (T ist für Benzol 353°) wird dies 0.3%. Diese Abweichung ist also noch wieder um eine Größenordnung kleiner als die vorige und diese Annäherung darf also unbedenklich angewandt werden.

3. Bei der Integration $\int \frac{Q}{RT^2} dT$ ist die Veränderung von Q mit der Temperatur in Rechnung zu bringen. Diese ist der Differenz in spezifischer Wärme zwischen Flüssigkeit und Dampf proportional:

$$Q/T = Q_0/T_0 - c \ln T/T_0$$

$$(c = c_{p_l} - c_{p_g}).$$

In der Formel für m ist dies aufzunehmen. Diese soll lauten:

$$m = \frac{g}{G} \cdot \frac{1}{\Delta T} \left(\frac{MRT^2}{Q_0} \right) \left(1 + \frac{\Delta T c}{Q_0} \right)$$

Nach der einfachsten Formel wird m also zu niedrig berechnet. Für Benzol ist $c = c_l - c_g = 0.155 \text{ cal./}^\circ\text{C}$ und $Q_0 = 94.5 \text{ cal./}^\circ\text{C}$, also $\frac{\Delta T c}{Q_0} = 0.0016$. Vernachlässigung der spezifischen Wärme gibt also einen Fehler von 0.16%. Dieser ist gleichfalls viel kleiner als die festgestellten Abweichungen.

4. Einfluss der Oberflächenspannung.

Für eine Flüssigkeit, die beim Sieden Blasen bildet mit Durchmesser d ist bei einer Oberflächenspannung oder Druck in den Blasen höher als der atmosphärische Druck. Diese Druckzunahme hat nach der Beziehung zwischen Dampfdruck und Temperatur wieder Erhöhung des Siedepunktes zur Folge.

Die Zunahme ist $\Delta p = \frac{4\sigma}{d}$; wenn $d = 1 \text{ mm}$ und $\sigma = 30 \text{ Dynen/cm}$ wird $\Delta p = 1,2 \cdot 10^{-3} \text{ Atm.}$ Für Benzol ist weiter $\frac{\Delta p}{\Delta T} = \frac{Q}{RT^2 \cdot p}$, woraus folgt $\frac{\Delta p}{\Delta T} = 0.03 \text{ Atm./}^\circ\text{C}$.

Für Benzol wird dann die Erhöhung des Siedepunktes für Blasen von 1 mm Durchmesser $\Delta T = 0.04^\circ\text{C}$.

Bei unseren Molekulargewichtsbestimmungen, wo bei die Temperatur bis auf 0.001°C abgelesen wird, kann diese Erhöhung also bestimmt eine Rolle spielen. Wenn

der Apparat für die Bestimmung und der für die Kontrollbestimmung des Siedepunktes genau gleich und in beiden Flüssigkeiten die Blasen gleich gross sind, wäre die betreffende Erhöhung des Siedepunktes gerade kompensiert. Diese Kompensierung kann jedoch aus verschiedenen Gründen stark gestört werden.

5. Die Oberflächenspannung verändert beim Lösen eines anderen Stoffes. Herr Leencertse mass von einigen Lösungen von Öl Nr. 99 in Benzol die Oberflächenspannung mit dem nachstehenden Ergebnis:

Gew.% synth. Öl 99 in Benzol	σ in Dynen/cm (20°C)	
0	28.8	Siehe auch
3	28.8	Diagramm
48	29.4	6040-B4
73	30.3	
100	31.9	

Um mit diesem Öl in Benzol eine Siedepunkterhöhung von 1°C zu bewerkstelligen mussten etwa 20 Gew.% darin gelöst werden. Nach dem Diagramm 6040-B4 vom Verlauf von σ mit der Konzentration würde dann die Oberflächenspannung bestimmt nicht über 1% höher sein als für Benzol allein. Da weiter die von uns beobachteten Blasen von der Grössenordnung von 1 mm sind, würde also die Differenz in ΔT zwischen Bestimmungsgefäss und Kontrollbestimmungsgefäss durch diese Änderung von σ nicht mehr als 1% von 0.04°C betragen. Wie bereits erwähnt, sind die von uns festgestellten Abweichungen viel grösser. Obwohl unsere Messungen der Oberflächenspannung sich auf eine Temperatur von 20°C beziehen und die Molekulargewichte bei 80°C bestimmt werden, glauben wir nicht, dass der Verlauf der Oberflächenspannung mit der Konzentration dabei grundsätzlich anders ist.

6. Zugleich mit der Veränderung von σ mit der Konzentration muss auch Q , die Verdampfungswärme, damit verändern, denn darin ist die Austrittsarbeit der Moleküle aus der Flüssigkeitsoberfläche einbegriffen. Aus unseren Messungen geht wohl hervor, dass auch diese Korrektur höchstens einen Fehler von 1% in Q und also auch in m geben kann. Dies ist also wieder um eine Grössenordnung kleiner als die festgestellten Abweichungen.

7. Die Oberflächenspannung ändert sich ziemlich stark mit der Temperatur. Bei 1° Temperaturerhöhung wird σ etwa $\frac{1}{2}$ % niedriger. Im Bestimmungsgefäss wäre bei 1°C Erhöhung die Korrektur ΔT also $\frac{1}{2}$ % von 0.04°C niedriger, was wieder innerhalb der Genauigkeit der Beobachtung fällt.

8. Wenn ein gelöstes Öl eine abnorme Veränderung des berechneten Molekulargewichts mit der Siedepunkterhöhung gab, ging dies immer mit einer starken Neigung zu Schäumen der Benzollösung zusammen.

Dies ist umso merkwürdiger, da die Oberflächenspannung doch nahezu nicht beeinflusst wird. Dieses Schäumen beim Sieden hat zur Folge, dass die Gasblasen viel länger fortbestehen und also in grossen Mengen durch die Spritzröhrchen gegen das Thermometer geblasen werden. Bei der Apparatur mit reinem Benzol sind die Bläschen um die Zeit als die Flüssigkeit das Thermometer erreicht, schon zu grossen Blasen vereinigt, in denen die Siedepunkterhöhung durch die Oberflächenspannung viel kleiner ist.

Ausserdem beobachteten wir, dass die an der Heizspirale gebildeten Bläschen in der Öllösung kleiner sind als in Benzol allein.

Nimmt man einmal an, dass im Kontrollbestimmungsgefäss die Bläschen einen Durchmesser von 2 mm haben und im Bestimmungsgefäss von 0.2 mm, so wird die Temperaturerhöhung infolge der Oberflächenspannung 0.02 bzw. 0.2°C, die Differenz in Siedepunkt 0.18°C. Bei einer gesamten Siedepunkterhöhung von 1°C ergibt dies also 18% Abweichung, in dem Sinne, dass die durch das Lösen des Öls verursachte Steigerung durch die Oberflächenspannung noch verstärkt wird. Man führt also bei der Berechnung von m einen zu hohen Wert von ΔT ein und berechnet das Molekulargewicht etwa um 20% zu niedrig. Mit Hilfe dieser Theorie kann man die beobachteten Abweichungen also ziemlich gut erklären.

Hält man fest an der bestehenden Form der Apparate, so kann der steile Verlauf der Molekulargewichtslinien wenig verändert werden. Wohl kann man durch Beschränkung auf sehr geringe Siedepunkterhöhungen die Linie gerade machen und so doch gehörig nach Konzentration O extrapolieren. Mit Beckmann-Thermometern ist dies nicht möglich, denn bei der Ablesegenauigkeit von 0.001°C könnte man eine Erhöhung von 0.01°C nur bis auf 10% feststellen. Wir sind deshalb auf den Gebrauch von Thermoelementen übergegangen. Diese wurden früher bereits von Herrn Leendertse versucht, aber für Bestimmungen an niedrigmolekularen Stoffen wurden damals Thermometer bevorzugt.

Wir benutzen nun ein fünffaches Differentialthermoelement Eisen-Konstantan. Dieses Element ist derart angeordnet, dass 10 Lötstellen in Serie geschaltet sind, wobei alle 5 Lötstellen Eisen-Konstantan im einen und die 5 Lötstellen Konstantan-Eisen im anderen Gefäss hängen. Die beiden Zufuhrdrähte bestehen aus demselben Material und geben also keinen Anlass zu stö-

renden Thermokräften. Die entwickelte Thermokraft wird mit einem Spiegelgalvanometer nach Moll gemessen. Dies gibt auf der etwa 1 m entfernten Skala eine Anweisung von 1 mm pro 0.001°C . Die Zehntel lassen sich noch gut schätzen, sodass noch 0.0001°C gemessen werden kann. Eine Siedepunkterhöhung von 0.01°C kann mit dieser Anordnung also noch bis auf 1% abgelesen werden.

Mit Hilfe dieser Apparatur war es möglich auch von stark schäumenden Ölen mit hohem Molekulargewicht ein gehörig gerades Diagramm des Molekulargewichts zu erhalten, wenn Siedepunkterhöhungen von 0.02 bis 0.2°C benutzt werden. Die Genauigkeit der Messungen betrug etwa 0.0005°C . Die theoretisch mögliche Genauigkeit von 0.0001°C wird nicht erreicht durch verschiedene Ursachen, wie unregelmässiges Kochen, Schwankungen im Barometerstand, störende Thermokräfte in der elektrischen Schaltung, usw. Zur Verdeutlichung weisen wir darauf hin, dass, obwohl die Beckmann Thermometer bis auf 0.001° abgelesen werden, die Genauigkeit der Bestimmung höchstens 0.002°C beträgt. Mit der elektrischen Ablesung wird also eine vierfache Verbesserung erzielt.

Ein Nachteil dieser Ausserst empfindlichen Anordnung ist die ziemlich lange Einstellzeit. Man kann erst mit der Messung anfangen wenn die Flüssigkeiten wenigstens eine Stunde gekocht haben und dann ist nach jedem Ölzusatz, also für jeden folgenden Messpunkt, immer eine Viertelstunde zu warten. Wir werden noch versuchen durch Veränderung der Konstruktion der Thermoelemente diese Einstellzeit zu bekürzen.

Wir haben noch geprüft inwiefern das Schäumen bei anderen Lösungsmitteln geringer wäre.

Isooktan war unbrauchbar wegen sehr starkes Schäumens. Bei einer Siedepunkterhöhung von 0.18°C war das Thermometer schon durch Schaum umgeben. Die Spritzröhrchen funktionierten nicht mehr.

Methyläthylketon gab dieselben Erscheinungen wie Isooktan und ist also gleichfalls unbrauchbar.

Dioxan schäumte etwas weniger stark, aber mehr als Benzol. Der Siedepunkt war nicht gut konstant zu machen, obwohl der Stoff vorher gut fraktioniert und getrocknet war. Ausserdem ist die Löslichkeit der Öle in Dioxan nicht sehr gross.

Äthylacetat schäumte bei 0.14°C bereits bis zur Thermometerkugel.

Cyclohexan schäumt ausserordentlich stark. Ausserdem löst sich das Öl schwierig.

Tetrachlorkohlenstoff ist gut brauchbar. Das Schäumen ist ebenso stark wie bei Benzol, die Linie für die Molekulargewichte verläuft gleich steil. Für 1°C Erhöhung ist etwas weniger Öl nötig.

SCHLUSSFOLGERUNG:

Die von Herrn Leendertse entwickelte Methode zur Molekulargewichtsbestimmung gibt bei sehr hohen Molekulargewichten Schwierigkeiten. Diese können auf das Schäumen der Lösungen dieser Öle zurückgeführt werden. Durch eine verbesserte Temperaturablesung mit Thermoelementen und Spiegelgalvanometer genügt für diese Stoffe eine kleinere Konzentration bei der Bestimmung, wobei der Einfluss des Schäumens gering ist.

Von verschiedenen Lösungsmitteln erwies sich neben Benzol auch Tetrachlorkohlenstoff als brauchbar. Isooktan, Methyläthylketon, Dioxan, Äthylacetat und Cyclohexan sind wegen starkes Schäumens nicht brauchbar.