Ammoniaklaboratorium Op. FA L Hochdruckversuche

8'

7421

Labor. Bericht Nr.
vom 6.1.1942.

[redacted] rassner: [redacted]

[redacted] über die Bestimmung der Reaktionsfähigkeit von Koksen.

Hochdruckversuche Kö?
z. Verbleib

[redacted]

[redacted]

[redacted]

28. 1. 42

Ammoniaklaboratorium Op. FA L Hochdruckversuche

Ammoniaklaboratorium Op.

B/

Hochdruckversuch 1674

7421

Labor. Bericht Nr.
vom 6.1.1942.

Dr. Fr. Grassner:

Ueber die Bestimmung der Reaktionsfähigkeit von Koksen.

Hochdruckversuche Ka.

z. Beschick

334-BR-76

28.1.42

7422

7422

I.G.Farbenindustrie Aktiengesellschaft, Ludwigshafen/Rhein
Analytisches Laboratorium Oppau.

den 6.Januar 1942.

Ueber die Bestimmung der Reaktionsfähigkeit von Koksen.

gez. G. Wenzel

Uebersicht.

Zahlreiche, dem Analyt.Lab.Op. zur Untersuchung auf ihre Reaktionsfähigkeit übergebene Koksproben gaben Veranlassung, sich eingehend mit den Methoden zur Bestimmung der Reaktionsfähigkeit von Koksen zu befassen. Unter Reaktionsfähigkeit versteht man bekanntlich die Eigenschaft des Koks-Kohlenstoffs, mit CO_2 im Sinne der Boudouard'schen Reaktion : $CO_2 + C \rightarrow 2\,CO - 29$ W.E. zu reagieren. Nach kritischer Sichtung der in der Literatur angegebenen zahlreichen, in ihren Ergebnissen oft voneinander abweichenden Methoden zur Bestimmung der Reaktionsfähigkeit haben wir uns insbesondere mit der Methode von H.Bähr befasst; diese beruht, kurz gesagt, auf der Erhitzung einer Koksprobe von bestimmter Körnung in einem konstanten CO_2-Strom und jeweiliger Bestimmung des CO_2 - und CO - Gehaltes des abströmenden Gases. Die Methode hat sich bei uns in jeder Richtung bewährt; sie gestattet mit einfachen Hilfsmitteln die schnelle und exakte Bestimmung der Reaktionsfähigkeit von Koksen und die Aufstellung von Reaktionsfähigkeitskurven. Die Versuche sind abgeschlossen; die Methode wird für die Untersuchung der anfallenden Koksproben im Analyt.Lab.Op. laufend benutzt.

I.

Die Kenntnis der Reaktionsfähigkeit der einzelnen Kokssorten ist für eine ganze Reihe von Industrien z.B. für die Eisenerzeugung und Verarbeitung, für die chemische Industrie u.a. von Wichtigkeit. Der für Eisengiessereien benutzte Koks soll z.B. eine möglichst geringe Reaktionsfähigkeit haben, während für Hochofenkoks eine grosse Reaktionsfähigkeit verlangt wird. Die Reaktionsfähigkeit (in früheren Arbeiten auch als „Verbrennlichkeit" oder „Reduktionsfähigkeit" bezeichnet) ist nach neueren Untersuchungen vom Gehalt des Kokses an kristallinem, graphitischem Kohlenstoff abhängig; zunehmende Graphitierung des Kokses und Ausbildung grosser Graphitkristalle bewirkt bei Einwirkung von CO_2 auf den glühenden Koks eine Verschiebung des Boudouard'schen Gleichgewichts nach der CO_2-Seite. Auch der Grad der Kohleentgasung ist für die Reaktionsfähigkeit massgebend. Für die Herstellung der Kokse für die einzelnen Verwendungszwecke ergeben sich daraus gewisse Richtlinien; Hochofenkoks mit grosser Reaktionsfähigkeit wird man bei einer möglichst niederen, erfahrungsgemäss 900° nicht überschreitenden Verkokungstemperatur herstellen; bei dieser Temperatur bewegt sich die Graphitbildung noch in mässigen Grenzen. Umgekehrt wird ein für Giessereien geeigneter Koks mit geringer Reaktionsfähigkeit bei hohen Verkokungstemperaturen erhalten. Bei Generatorkoks ist ebenfalls eine grosse Reaktionsfähigkeit erwünscht, während Feuerungskoks nur geringe Reaktionsfähigkeit zeigen soll.

H.Koppers[1] hat wohl zuerst auf die Bedeutung der Reaktionsfähigkeit oder Verbrennlichkeit von Koksen für metallurgische Zwecke hingewiesen. Er verbrannte Kokse verschiedener Herkunft in einem kleinen Schachtofen unter Einblasen von Luft. Die verschiedene Höhe der Flammenbildung über der Koksschicht war ihm ein Mass für die Reaktionsfähigkeit des betr. Kokses.

F.Fischer (mit Breuer u.Broche)[2] betrachten die Temperatur, bei der über den Koks geleitete Kohlensäure zu CO reduziert zu werden beginnt, als Mass der Reaktionsfähigkeit. Als erste exakte Methode für die Bestimmung der Reaktionsfähigkeit kann die von H.Bähr[3] angegebene Arbeitsweise bezeichnet werden; das durch Ueberleiten von CO_2 über den zu untersuchenden,

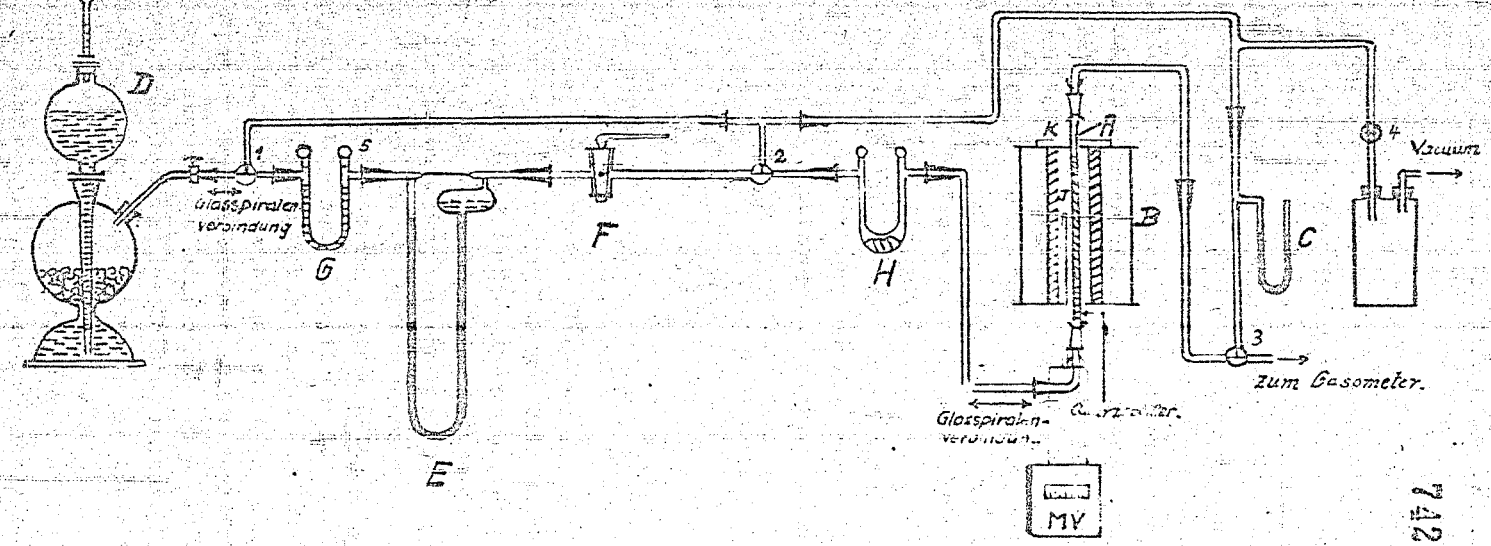
erhitzten Koks erhaltene Gasgemisch wird auf seinen Gehalt an CO_2 und CO untersucht und das gefundene CO und die nicht reduzierte CO_2 zueinander in der Weise in Beziehung gebracht, dass nach einer einfachen Formel die Reaktionsfähigkeit errechnet werden kann. Diese wird in Prozenten von 0 bis 100 ausgedrückt, wobei die quantitative Entstehung von Kohlenoxyd nach der Gleichung $CO_2 + C \rightarrow 2\ CO$ mit der Reaktionsfähigkeit 100 % bezeichnet wird. In der einschlägigen Literatur sind dann noch eine Reihe von Methoden[4] zur Bestimmung der Reaktionsfähigkeit von Koksen veröffentlicht worden; da sie im Prinzip in derselben Weise wie die Bähr'sche Methode ausgeführt werden, erübrigt es sich, näher auf sie einzugehen. Nach einer von R.Mezger u.F.Pistor[5] angegebenen Methode kann man als relatives Mass der Reaktionsfähigkeit den prozentualen auf asche-freie Substanz berechneten Glühverlust von 0,1 g der sorgfältig und auf feinstes Korn bemusterten Koksprobe benutzen; die Veraschung erfolgt bei 700° innerhalb 5 Minuten in konstant strömender Luft. Auch der Zündpunkt wurde von K.Bunte u.Ratzel[6] zur Beurteilung der Reaktionsfähigkeit herangezogen; sie fanden, dass zwischen dieser und dem Zündpunkt beinahe vollständig direkte Proportionalität besteht (s.unten).

II.

Die Apparatur zur Bestimmung der Reaktionsfähigkeit: Das Reaktionsrohr A (s.Zeichnung) besteht aus einem 580 mm langen Bergkristallrohr von 10 mm l.W., das beiderseits mit Schliffen versehen ist; an dem unteren Ende ist das Rohr eingekerbt, um ein Durchfallen der Koksfüllung zu verhindern. Das Rohr befindet sich in einem elektrischen Vertikalofen B mit Pt-Wicklung (280 mm lang und 45 mm l.W.); dicht neben dem Reaktionsrohr sitzt in dessen Mitte das Thermoelement J; seine Pt-Pt-Rh-Drähte sind nach unten zum Millivoltmeter MV abgeführt. Der Ofen kann oben durch Asbestdeckel K abgedeckt werden. Die Kohlensäure wird dem Kipp'schen Apparat D mit hohem Steigrohr entnommen. Sie wird mittels des Strömungs-

Reaktionsfähigkeit von Koks.

Apparatur.



messers E gemessen; der Strom kann durch den Präzisionshebelhahn F einreguliert werden. Dieser Hahn hat ein Hahnküken von etwa 50 mm Länge, dessen Handgriff einen ca. 80 mm langen Hebelarm trägt. Die Bohrung des Hahnkükens von 2 mm erweitert sich auf der einen Seite zu einer immer schmäler werdenden Rinne, die bis zur anderen Seite der Bohrung um das Hahnküken herumgeführt ist. Diese Konstruktion gestattet eine überaus feine Regulierung des CO_2-Stroms. Durch das Chlorcalciumrohr G erfolgt die Vortrocknung, durch das mit Phosphorpentoxyd oder Magnesiumperchlorat beschickte Absorptionsrohr H die Feintrocknung des Kohlensäurestroms. Die Führung einer Umlaufleitung mit den Dreiweghahnen 1 und 2 und die Anbringung eines Quecksilbermanometers C mit dem Dreiweghahn 3 und dem Absperrhahn 4 geht aus der Zeichnung hervor. Die ganze Apparatur ist mittels gut gefetteter Schliffe zusammengesetzt; zur Verhinderung von Bruch der Glasleitungen sind hinter dem Kipp'schen Apparat und vor dem Reaktionsrohr Glasspiralen eingefügt. Zur Erzeugung des Vakuums genügt eine gute Wasserstrahlpumpe.

III.

Die Arbeitsweise: Die lufttrockene Probe wird zerkleinert und durch zwei Siebe mit 3 mm und 2 mm Maschenweite geschlagen; was auf dem 2 mm Sieb liegen bleibt, stellt eine gleichmässige Koksprobe von 2 bis 3 mm Körnung dar, die in dieser Form für die Untersuchung verwendet wird. Von einer Trocknung des Kokses bei 110° wurde abgesehen, da die Reaktionsfähigkeit des Kokses in lufttrockenem Zustand untersucht werden sollte. Man misst nun in einem Messzylinder 10 ccm (4 bis 5 g) der Koksprobe unter leichtem Aufstossen des Zylinders ab und beschickt mit dieser Probe das dem Ofen entnommene Reaktionsrohr. Zu diesem Zweck füllt man in das Reaktionsrohr etwa 10 cm hoch Quarzglasstückchen ein; darauf wird ein kleiner Asbestpfropfen gesetzt und nun der Koks eingeschüttet. Nach leichtem Aufstossen des Rohres wird dieses in die Apparatur eingebaut, wobei der obere Schliff nicht gefettet wird.
Nun erfolgt die Entlüftung der Apparatur, indem man die Wasserstrahlpumpe anstellt. Hahn 4 wird geöffnet und Hahn 3 so gestellt, dass der Weg zum Gasometer-Rohrstutzen gesperrt ist.

7427

Hahn 2 und 1 sind, wie aus der Zeichnung ersichtlich ist, eingestellt; der Hahn am Kipp'schen Apparat ist geschlossen, ebenso der rechte Hahn 5 des Absorptionsrohrs G; der Präzisionshahn F ist voll geöffnet. Nach Evakuieren auf 10 bis 15 mm (Manometer C) wird Hahn 4 geschlossen; Hahn 2 und Hahn 1 werden um 180° gedreht, sodass die Umlaufleitung abgeschaltet ist. Nach Oeffnen von Hahn 5 an dem Absorptionsrohr G und des Hahns am Kipp-Apparat wird Hahn 3 so gestellt, dass er den Weg zum Gasometer-Rohrstutzen freigibt und den zur Umlaufleitung schliesst. Nun reguliert man den CO_2-Strom auf 2 Liter/Std. mittels des Hebelhahns F ein; von der praktisch vollkommenen Entlüftung der Apparatur kann man sich durch Anschalten eines mit KOH gefüllten Azotometers an den Hahn 3 überzeugen.

Der elektrische Ofen wird aufgeheizt und ein 1 Liter-Gasometer mit Niveauflasche, mit H_2SO_4-Wasser gefüllt, an den Hahn 3 angeschlossen; die Kohlensäure tritt nun durch einen über dem Gasometer befindlichen Dreiweghahn aus. Sobald das Millivoltmeter 800° anzeigt, wird der Dreiweghahn über dem Gasometer so gedreht, dass das Reaktionsgas beim Senken der Niveauflasche in den Gasometer einströmt. Die Gasprobe wird 10 Min. lang abgenommen; während dieser Zeit müssen die Temperatur des Ofens und die Strömungsgeschwindigkeit der Kohlensäure praktisch konstant bleiben. Nach Abnahme des Gasometers wird ein zweiter Gasometer angeschlossen und die Temperatur auf 850° gesteigert; bis zur Erreichung dieser Temperatur wird das Reaktionsgas über den Dreiweghahn des Gasometers in den Abzug geleitet. Bei 850° wird dann das Reaktionsgas wieder 10 Min. lang in den zweiten Gasometer geleitet. Derartige Abnahmen erfolgen dann bei 900, 950, 1000, 1050 und 1100°.

Nach Untersuchung des gemessenen Reaktionsgases auf CO_2 und CO (und ev. auf die Restgase) mittels einer technischen Gasanalyse+) wird die Reaktionsfähigkeit aus den gefundenen Volumproz. CO_2 und CO nach der Formel

$$\text{Reaktionsfähigkeit} = \frac{100 \cdot \% \text{ CO}}{\% \text{ CO} + 2\ (\% \text{ CO}_2)}$$

für die einzelnen Temperaturbereiche errechnet und die erhaltenen Werte graphisch aufgetragen.

+) Die zahlreichen Gasanalysen wurden von Herrn Dr. Schulz im gasanalyt. Labor. Oppau ausgeführt.

7428

IV.

Aus der grossen Zahl der untersuchten Koksproben seien einige Beispiele herausgegriffen:

Koks der Delbrückschächte. 10 ccm = 5,0023 g; 2 Ltr CO_2/Std.

	800°	850°	900°	950°	1000°	1050°	1100°	
red Gasmenge nach 10 Min.	243	324	470	640	660	734	738	ccm
CO_2	67,9	54,8	28,1	11,2	2,2	1,6	1,0	%
CmHn	–	0,1	–	0,1	0,1	–	0,1	%
O_2	0,6	0,6	0,2	0,3	0,3	0,4	0,3	%
CO	23,9	39,5	65,7	83,3	90,9	93,5	94,6	%
H_2	2,9	2,2	4,2	3,5	4,6	3,0	2,6	%
CH_4	0,2	–	0,2	0,1	0,1	0,1	0,2	%
N_2	4,5	2,8	1,6	1,5	1,8	1,4	1,2	%
Reaktionsfähigkeit	15,0	26,5	53,9	78,8	95,4	96,7	97,9	%

Schwelkoks Hochdruckversuche Lu. 10 ccm = 4,641 g; 2 Ltr CO_2/Std.

	800°	850°	900°	950°	1000°	1050°	1100°	
red.Gasmenge nach 10 Min.	370	403	446	595	781	802	780	ccm
CO_2	78,0	69,4	53,8	24,4	5,2	0,5	0,6	%
CmHn	0,3	0,0	0,0	0,0	0,1	0,0	0,0	%
O_2	1,3	0,2	3,0	0,4	0,3	0,2	0,3	%
CO	13,6	24,3	37,9	68,2	88,4	94,7	94,8	%
H_2	4,8	4,9	4,3	6,2	4,0	3,8	2,8	%
CH_4	0,2	0,2	0,2	0,1	0,6	0,0	0,0	%
N	1,8	1,0	0,8	0,7	1,4	0,8	1,5	%
Reakt. fähigkeit	8,0	14,8	26,1	58,3	89,5	99,0	98,8	%

Koks von Gleiwitz. 10 ccm = 5,0073 g; 2 Ltr CO_2/Std.

	800°	850°	900°	950°	1000°	1050°	1100°	
red. Gasmenge n. 10 Min.	187	209	293	402	574	786	858	ccm
CO_2	92,0	82,1	67,1	49,9	26,7	7,8	2,5	%
CmHn	0,2	0,1	0,1	0,2	–	0,2	0,2	%
O_2	1,3	1,0	1,3	1,8	1,4	2,4	0,3	%
CO	3,6	14,9	25,5	40,1	66,0	79,5	93,7	%
H_2	0,2	0,1	0,1	1,3	0,8	1,5	2,1	%
CH_4	0,1	0,2	0,4	–	0,3	–	0,1	%
N_2	2,6	1,6	5,5	6,7	4,8	8,6	1,1	%
Reakt. fähigkeit	1,9	8,3	15,9	28,7	55,4	83,6	94,9	%

Hochtemp.Koks vom Lager Oppau. 10 ccm = 4,826 g; 2 Ltr CO_2/Std.

	800°	850°	900°	950°	1000°	1050°	1100°	
red.Gasmenge in 10 Min.	257	295	317	770	508	614	695	ccm
CO_2	83,1	87,3	77,4	64,0	35,3	17,8	9,8	%
CmHn	0,0	0,2	0,3	0,0	0,0	0,0	0,0	%
O_2	0,9	0,8	0,7	0,0	0,5	0,5	0,1	%
CO	7,5	8,4	19,0	33,2	62,1	78,5	88,0	%
H_2	1,4	1,8	1,2	0,4	1,0	1,2	1,2	%
CH_4	4,4	0,4	0,4	0,4	0,1	0,4	0,2	%
N_2	2,7	1,1	1,0	2,0	1,0	1,6	0,7	%
Reakt.fähigkeit	4,3	4,6	11,0	20,6	46,8	68,8	81,8	%

Das Kurvenblatt zeigt den Verlauf der einzelnen Kurven der Reaktionsfähigkeit; der Koks der Delbrückschächte zeigt z.B. eine hohe Reaktionsfähigkeit, wie auch ein untersuchter Schwelkoks der Hochdruckversuche Lu ziemlich reaktionsfähig ist. Der Oppauer Hochtemperaturkoks wurde bei einer hohen Verkokungstemperatur hergestellt; dadurch enthält er viel kristallinen (graphitischen) Kohlenstoff und zeigt deshalb eine nur geringe Reaktionsfähigkeit.

V.

Zusammenhang zwischen Zündzeit und Reaktionsfähigkeit.

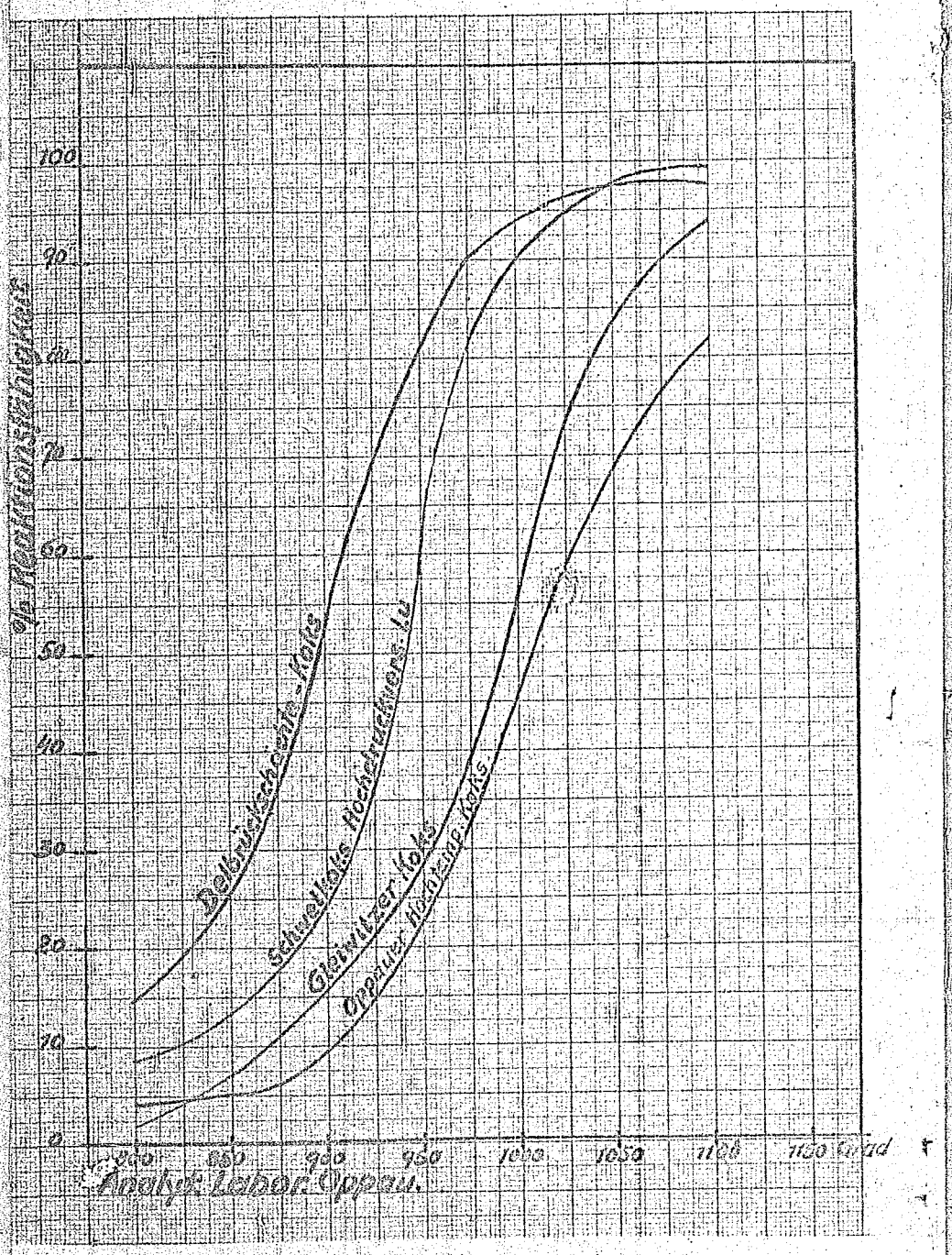
Wie bereits oben erwähnt (s. K.Bunte und Ratzel[6]) besteht zwischen Zündpunkt und Reaktionsfähigkeit der Kokse eine direkte Proportionalität. Bei der jeweiligen Untersuchung auf die Reaktionsfähigkeit wurde auch die Zündzeit des Kokses in der Apparatur nach Hodler[7] bestimmt; die folgende Tabelle zeigt die Proportionalität zwischen Zündzeit und Reaktionsfähigkeit. Je grösser die Zündzeit, desto kleiner die Reaktionsfähigkeit (bei 800°).

Zündzeit in Sekunden:	75	68	58	42	42	36	35	29	24	20
Reaktionsfähigkeit %:	1,9	4,7	4,7	5,8	5,8	7,9	8,0	15,0	15,1	23,1

$C + CO_2 \rightarrow 2\ CO$

(Die Zündzeit wird in der Weise bestimmt, dass trockene Luft mit 700 Ltr/Std. in einem elektrischen Ofen auf 880° vorgewärmt und dann durch eine in einem passenden Quarzgefäss mit eingeschmolzenem Quarzgitter befindliche Brennstoffprobe -Korngrösse 3 bis 5 mm; Füllhöhe 4 bis 5 cm - hindurchgeleitet wird.

7430


100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
% Reduktionsvermögen
Braunschweig-Koks
Schweizer Koks
Oppauer Hochofen-Koks
Gleiwitzer Koks
650
750
850
950
1050
1150
1250
1350 Grad
Analyse Leber Oppau.

Der Brennstoff glüht auf und beginnt nach kurzer Zeit unter heller Flamme zu verbrennen. Der Zeitpunkt vom Erwärmen der Brennstoffprobe an bis zur Flammenbildung ist die mit der Stoppuhr gemessene Zündzeit).

Zusammenfassung.

Eine Methode zur Bestimmung der Reaktionsfähigkeit von Koksen durch Einwirkung von Kohlensäure auf erhitzten Koks entsprechend der Gleichung $C + CO_2 \rightarrow 2CO$ wird beschrieben. Sie beruht auf der zuerst von H.Bähr entwickelten Arbeitsweise und gestattet mit einfachen Hilfsmitteln in verhältnismässig kurzer Zeit die Aufstellung exakter Reaktionsfähigkeits-Kurven der einzelnen Kokssorten. Bei den Untersuchungen konnte u.a. eine fast regelmässige Proportionalität zwischen der Zündzeit und der Reaktionsfähigkeit des Kokses festgestellt werden.

Grassner

Analytisches Laboratorium Oppau 6 Jan.1942.

Grassner.

Literaturverzeichnis.

1) H. Koppers, Stahl-Eisen 41, 1173, 1254 (1921)
42, 569 (1922).

2) F. Fischer, Breuer u. Broche, Brennstoffchemie 4, 33 (1923).

3) H. Bähr, Stahl-Eisen 44, 1 (1924).
Brennstoffchemie 5, 384 (1924).

4) J. P. Arend u. J. Wagner, Rev. Metallurg. 21, 585 (1924).

G. Bodmer, Monatsbull. Schweiz. Gas-u. Wasserfachm. 6, 239 (1926).

G. A. Brender à Brandis u. J. W. Le Nobel, Het Gas 47, 250 (1927).

L. Nettlenbusch, Brennstoffchemie 8, 37 (1927).

Agde u. Schmitt: Theorie der Reduktionsfähigkeit von Steinkohlenkoks, Halle 1928.

F. Seidenschnur u. A. Jäppelt, Brennstoffchemie 10, 195 (1929).

H. Jungbluth u. K. Klapp, Krupp'sche Monatshefte 10, 103 (1929).

W. J. Müller u. W. Courard, Brennstoffchemie 11, 125 (1930).

W. J. Müller u. E. Jandl, " 12, 187 (1931).

" " " " 14, 341 (1933).

" " " " 14, 441 (1933).

" " " " 15, 347 (1934).

" " " " 19, 45 (1938)

Y. Oshima und Y. Fukuda, Fuel 9, 200 (1930).

5) R. Mezger und F. Pistor, Gas- u. Wasserfach, 69, 1061 (1926).

6) K. Bunte u. Ratzel, Zt. angew. Chem. 39, 132 (1926).

7) Dr. Hodler, Lab. Ber. der Stickstoffabt. Oppau vom 18.11.1940.

Ammoniaklaboratorium Op.

Hochdruckversuche

Hochdruckversuche Lü
z. Verbleib

7433

Laborbericht Nr. 1684

vom 13.6.42.

Dr. Fr. G r a s s n e r :

Die Bestimmung sehr kleiner Phosphorgehalte in Ölen und Benzinen, insbesondere Polymerbenzinen.

Frl. Dr. Henkels 4
8.7.42 Frl. Dr. Höring
7.8.42
18.7.42
15.7.42
13.8.42
27.7.42
9.7.42
18.7.42
8.9.42
5.8.42
11.8.42

Zurück an
WA 1

S34-III P-7/f

6.7.42

7434

I G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft, Ludwigshafen/Rhein
Analytisches Laboratorium Oppau.

den 13. Juni 1942. J.

Die Bestimmung sehr kleiner Phosphor-Gehalte in Oelen und Benzinen (insbesondere Polymerbenzinen).

gez. G. Wietzel

Uebersicht.

Zur Bestimmung äusserst kleiner Mengen von Phosphorverbindungen, insbesondere in Polymerbenzinen, ferner in Oelen u.ä. sollte eine einfache Schnellmethode ausgearbeitet werden. Die Polymerbenzine, aus Olefinen durch Polymerisation mittels H_3PO_4 hergestellt, können nach der Destillation noch minimale Spuren an Phosphorverbindungen (jedenfalls organischer Natur) enthalten, die einem Gehalt von etwa 0,0001 % P und weniger entsprechen. Die im folgenden beschriebene Methode, auf der Veraschung der Probe mit Zinkoxyd und anschliessender nephelometrischer Bestimmung des Phosphates als Strychninphosphormolybdat beruhend, gestattet noch die exakte Ermittlung von Phosphor-Spuren bis herab zu etwa 0,00002 % P; bei Anwendung von 1 bis 1,5 g Probematerial werden für die Bestimmung (einschl. Kontrollbestimmung) etwa 1½ Stunden benötigt. Die Versuche sind abgeschlossen, die Methode wird zur laufenden Bestimmung des Phosphorgehaltes von Polymerbenzinen benutzt.

Als Grundlage der Methode dienten die Versuche von Goodloe[1], der geringe Mengen von Phosphorverbindungen in Oelen bis herab zu ≈ 0,0005 % P durch Veraschen der Probe mit derselben Menge Zinkoxyd und anschliessender Bestimmung von PO_4''' in bekannter Weise über die blaue Phosphormolybdänverbindung im lichtelektrischen Kolorimeter ermittelt. Die Reduktion der Phosphormolybdänsäure zu der blauen Verbindung erfolgt in schwefelsaurer Lösung mittels Stannochlorid; die Endacidität der gefärbten Lösung soll ca. 1,5 -n. sein, was für die Erzielung konstanter Farbtöne von Bedeutung ist. Das zur Veraschung benutzte Zinkoxyd bietet nach Goodloe verschiedene Vorteile:

1) Ind. Eng. Chem., Anal. Edit 9, 525 (1937)

Das beim Erhitzen von ZnO entstehende gelbe, voluminöse Zinkperoxyd ist ein sehr "aktives Agens" beim Verbrennungsprozess; ferner stören Zinkionen die kolorimetrische P-Bestimmung über die blaue Phosphormolybdänsäure nicht.

Die folgenden von uns unternommenen Versuche sollten an Standardmischungen bekannter Zusammensetzung zeigen, ob die Ueberführung organischer P-Verbindungen durch Veraschung mit Zinkoxyd quantitativ verläuft und bis zu welcher untersten Grenze in diesem Falle die Bestimmung von Phosphor-Spuren mit der kolorimetrischen Molybdänblaumethode noch möglich ist. Die Standardmischungen waren folgendermassen zusammengesetzt:

Probe A : Normalbenzin ohne Zusatz
" B : " mit 0,024 % P als Trikresylphosphat
" C : " " 0,0024 % P " "
" D : " " 0,00024 % P " "
" E : Eismaschinenöl ohne Zusatz
" F : " mit 0,045 % P als Trikresylphosphat
" G : " " 0,0045 % P " "

Das benutzte Trikresylphosphat hatte einen P-Gehalt von 8,17% (berechn. 8,43%). 1 bis 1,5 g der Probe wurden im Porzellantiegel mit ca. 1 bis 1,5 g ZnO vorsichtig erhitzt; nach dem Abbrennen der Probe wurde der Tiegel noch so lange erhitzt, bis der Kohlenstoff verglüht war. Der Inhalt des Tiegels wurde in verdünnter Schwefelsäure gelöst und die P-Bestimmung in der erhaltenen Lösung einerseits gravimetrisch über $(NH_4)_3PO_4 \cdot 14\ MoO_3$ in bekannter Weise, andererseits kolorimetrisch nach der von Goodloe angegebenen Arbeitsweise durchgeführt.

Tab. 1.

	Einwaage g	$(NH_4)_3PO_4 \cdot 14\ MoO_3$ mg	% P gefund.	% P im Mittel
Benzin B mit 0,024 % P	1,0020	19,210	0,027	0,025
	1,2136	20,680	0,024	
	1,1055	19,460	0,025	
	1,2154	19,990	0,023	
Benzin F mit 0,045 % P	1,0796	31,100	0,041	0,042
	1,2354	38,780	0,045	
	1,2793	35,860	0,040	

Zur kolorimetrischen Bestimmung mittels der Molybdänblaureaktion wurde der Tiegelinhalt in ca. 5 ccm 10-n.H_2SO_4 gelöst und die Lösung mit wenig destill.Wasser in ein 100 ccm Masskölbchen übergespült. Zu der im Masskölbchen befindlichen Lösung wurde bis zur Trübung ca. 20 %ige Sodalösung zugetropft und die Mischung anschliessend mit n-H_2SO_4 gegen Phenolphtalein auf neutral eingestellt. Nacheinander gab man 10 ccm 10-n.H_2SO_4[2], 10 ccm Molybdänreagens[3] und 5 ccm Stannochloridlösung[4] hinzu und füllte auf 100 ccm auf. Die Blaufärbung wurde nach 10 Min. im Dubosq-Kolorimeter mit ebenso angesetzten Zinksulfatlösungen mit bekanntem P-Gehalt[5] verglichen.

Tab.2.

	P-Gehalt berechn. %	P-Gehalt gefund. %
Benzin A =	0	keine Färbung
" C =	0,0024	0,0029 0,0027
" D =	0,00024	0,00016 0,00019 0,00021
Oel E =	0	keine Färbung
" G =	0,0045	0,0044 0,0040 0,0040

2) 450 ccm P- und As-freie H_2SO_4 (1,84) + 1150 ccm H_2O.

3) 64 g Ammonmolybdat in 300 bis 400 ccm Wasser gelöst + 500 ccm 10-n.H_2SO_4; auf 1 Ltr. mit destill.Wasser aufgefüllt. Die Lösung ist etwa 3 Monate haltbar.

4) 5 g Stannochlorid in 25 ccm konz.HCl gelöst; die Lösung hält 2 Wochen. Zur Herstellung der für die kolorimetrische Bestimmung benötigten Lösung wird 1 ccm der konz.Lösung mit Wasser auf 100 ccm verdünnt. Diese Lösung ist stets frisch zu bereiten und hält etwa 12 Stunden.

5) 4,3917 g primäres Kaliumphosphat werden mit 50 ccm 10-n.H_2SO_4 und Wasser auf ca. 500 ccm gelöst; man fügt einige $KMnO_4$-Kristalle (ca. 0,1 g) hinzu und füllt auf 1 Ltr. auf. 1 ccm der Lösung = 1 mg P. Aus dieser Lösung stellt man sich Verdünnungen, die 0,1 bezw. 0,01 mg P in 1 ccm enthalten, her.

5 Gamma P in 100 ccm Lösung zeigen eine eben noch kolorimetrierbare Blaufärbung.

Aus den Versuchen geht hervor, dass die Ueberführung der in Benzinen und Oelen enthaltenen organischen Phosphorverbindungen in Phosphat durch Veraschung mit Zinkoxyd quantitativ verläuft; Mengen bis zu etwa 0,01 % P können bei ca. 1 g Einwaage an Benzin usw. noch gravimetrisch über Phosphorammonmolybdat bestimmt werden.
Die Bestimmung kleinerer P-Mengen bis herab zu etwa 0,0005 % P (bei 1 g Einwaage) ist mittels der kolorimetrischen Molybdänblaumethode möglich; bei noch kleineren Gehalten wird die Methode unsicher (s. Benzin D).

Bei der Untersuchung einer Reihe uns von Herrn Dr. Schütze, Ammoniaklabor. Oppau zur P-Bestimmung übergebener Polymerbenzine zeigte es sich, dass hier auch die kolorimetrische Bestimmung versagte; die P-Gehalte der Benzine waren so niedrig, dass praktisch keine kolorimetrierbare Färbung mehr auftrat. Um nun diese sehr geringen P-Gehalte noch bestimmen zu können, machten wir von einem der empfindlichsten PO_4-Nachweise, der Strychnin-Phosphormolybdän-Reaktion, Gebrauch.
1,C Gamma P als PO_4''' in 50 ccm H_2O geben, wie wir feststellen konnten, in saurer Lösung mit . Strychninmolybdänsäure eine noch deutlich sichtbare Trübung, die nephelometrisch gemessen werden kann.

1) Arbeitsweise:

Zu ca. 1 g chem. reinem Zinkoxyd, das sich in einem Porzellantiegel befindet, wiegt man ca. 1 bis 1,3 g der Probe ein und erhitzt den Tiegel mit der kleinen Flamme eines Bunsenbrenners, bis sich die Probe entzündet. Nach dem Abbrennen wird der Tiegel noch schwach geglüht; anschliessend wird das Zinkoxyd in 10 ccm reiner verdünnter Salpetersäure (1:1) gelöst. Die Lösung filtriert man durch ein Blaubandfilter in ein 50 ccm Masskölbchen und wäscht das Filter mit ca. 30 ccm doppelt destilliertem Wasser aus. Zu der etwa 40 ccm betragenden Flüssigkeit werden 5 ccm des frisch bereiteten und durch ein Blaubandfilter filtrierten Strychninmolybdänreagens[6] hinzugegeben; dann wird mit doppelt destilliertem Wasser auf 50 ccm aufgefüllt.
Die Vergleichslösungen bereitet man aus einer Kaliumphosphatlösung[7], von der 1 ccm 1 mg P entspricht. Durch 1000-fache Verdünnung stellt man eine Lösung her, von der 1 ccm = 1 Gamma P entspricht. Eine

Anm. 6 und 7 siehe n. Seite.

Zinknitratlösung, aus 20 g chem.reinem Zinkoxyd und 200 ccm reiner verdünnter Salpetersäure 1:1 hergestellt, hält man ebenfalls vorrätig. Die Standardlösungen stellt man aus 10 ccm der Zinknitratlösung, 1, 2 und 3 ccm der 1000-fach verdünnten Phosphatlösung, 5 ccm des Strychninmolybdänreagens[6] und der entsprechenden Menge doppelt destillierten Wassers, auf 50 ccm aufgefüllt her; sie enthalten 1, 2 und 3 GammaP in 50 ccm. Der Vergleich der Probelösung mit der Standardlösung erfolgt nach etwa 10 Min. im Kleinmann'schen Nephelometer[8] in bekannter Weise. (Für Serienuntersuchungen empfiehlt sich die Verwendung eines Stufenphotometers oder lichtelektrischen Nephelometers mit Eichkurven). Der Chemikalienblindversuch muss berücksichtigt werden; er belief sich bei Anwendung von 1 g ZnO, 10 ccm HNO_3 1:1, 5 ccm Strychninmolybdän-Reagens und 35 ccm doppelt destill. Wasser auf 0,46 Gamma P.

Das für die Herstellung der Standardmischungen benutzte Normalbenzin A bezw. das Eismaschinenöl E erwiesen sich als frei von Phosphor; die erhaltenen P-Mengen (0,49 bezw. 0,42 Gamma P bei 1 g Einwaage) entsprachen dem Blindversuch.

Die Dauer einer Bestimmung einschl. der Kontrollbestimmung ist mit ca. $1\frac{1}{2}$ Stunden zu bemessen.

---

6) Herstellung nach W.Koch, Arch.Eisenhüttenwesen 12, 69 (1938-39): Lösung A: 19 g Molybdänsäureanhydrid und 6 g wasserfreie Soda werden in ca. 120 ccm Wasser unter Erwärmen gelöst. Nach dem Erkalten setzt man in einem Guss 40 ccm HNO_3 (1,33) hinzu und füllt auf 200 ccm auf.
Lösung B: 2 g Strychninnitrat in 100 ccm Wasser. Zum Gebrauch mischt man 25 ccm der Lösung A und 2,5 ccm der Lösung B; diese Mischung wird vor dem Gebrauch durch ein Blaubandfilter filtriert.

7) 4,3917 g KH_2PO_4 werden in 1 Ltr. doppelt destill. Wasser gelöst.

8) Kolloid-Ztschr. 27, 236 (1920).

2) Analysenbeispiele.

a) Benzin D mit 0,00024 % P (siehe Seite 3)

Einwaagen:	1,065 g	1,208 g
Vergleichslösung:	3 Gamma P in 50 ccm	3 Gamma P in 50 ccm
	20:20 = x : 3 Gamma P	20:20 = x : 3 Gamma
	x = 3 - 0,46 " "	x = 3 - 0,46 "
	= 0,00023 % P	= 0,00021 % P

b) Polymerbenzin Schü 671:

Einwaagen:	1,016 g	1,210 g
Vergleichslösung:	1 Gamma P in 50 ccm	1 Gamma P in 50 ccm
	30:30 = X:1 Gamma P	30:35 = X:1 Gamma P
	X = 1-0,46 Gamma P	X = 1,11 - 0,46 " "
	= 0,000053 % P	= 0,000054 % P

c) Technische Proben (ca.1 g Einwaage):

Schü 656 : 0,0025 % P (kolorimetrisch gefunden: 0,0028 % P)
(Die erhaltene Lösung wurde auf das 10-fache verdünnt und dann mit einer Vergleichslösung von 8 Gamma P in 50ccm verglichen).
Schü 657 : 0,00026 % P
Schü 659 : 0,00003 % P
Schü 660 : 0,000012% P
Schü 661 : 0,000011% P

Die nephelometrische Bestimmung wurde mit Vergleichslösungen, die 3 bis 1 Gamma P in 50 ccm enthielten, ausgeführt.

Zusammenfassung.

1) Kleine Mengen organischer P-Verbindungen, wie sie in Benzinen, Oelen u.dergl. enthalten sein können, werden durch Erhitzen mit Zinkoxyd quantitativ in Phosphat übergeführt; die diesbezüglichen Versuche von Goodloe konnten an Oel- und Benzin-Mischungen mit organischen P-Verbindungen bekannten Gehaltes bestätigt werden.

2) Bei Einwaagen von ca. 1 g an Probematerial können in der schliesslich erhaltenen Zinksulfat-Phosphat-Lösung mittels der kolorimetrischen Molybdänblau-Methode noch P-Gehalte bis herab zu etwa 0,0005 % bestimmt werden.

3) Noch kleinere P-Mengen, wie solche z.B. in den Polymerbenzinen enthalten sein können, lassen sich nach einer nephelometrischen Methode über die Strychninphosphormolybdänsäure bestimmen; die ausführlich beschriebene Methode gestattet noch die rasche Ermittlung von 0,00005 bis ca. 0,00002 % P in den erwähnten Produkten.

Grosse

Analytisches Labor. Oppau, 13.6.1942.

i. A. Rudolph

Hochdruckversuche

AMMONIAKLABORATORIUM OPPAU

Labor-Bericht Nr. 1689

26.5.1942

7441

Hochdruck Lab.
z. Verbleib

Dr. Rudolf Seidler

Der Refraktions-Dichte-Wert, eine Größe zur Bestimmung der Kohlenwasserstoffklassen in Benzinen.

8. 8. 42 Frl. Dr. Henkels
11. 8. 42 Frl. Dr. Höring
13. 8. 42
18. 8. 42
21. 9. 42
1. 2. 9. 42
21. 8. 42
31. 8. 42
14. 10. 42

Zurück an

AMMONIAKLABORATORIUM OPPAU

26.5.1942
Dr.Sei/Br.

gez. G. Wiezel

Der Refraktions-Dichte-Wert, eine Größe zur Bestimmung der Kohlenwasserstoffklassen in Benzinen.

Übersicht.

Bei der Feinfraktionierung von Benzinen, wie wir sie im Zusammenhang mit der katalytischen Spaltung von Gasöl durchgeführt haben, wurde beobachtet, daß die Differenz von Brechungsindex und Dichte, dargestellt in einem bestimmten Zahlenverhältnis, einen wertvollen Hinweis auf die chemische Zusammensetzung der Benzinfraktion gibt. Diese Differenz ist nämlich eine für die verschiedenen Klassen von Kohlenwasserstoffen charakteristische Zahl. Auf der von uns gewählten Basis berechnet hat dieser "Refraktions-Dichte-Wert" (RD-Wert) für Paraffine den Wert von etwa 15, für Aromaten 32-35, für Naphthene 8-10. In der Literatur wurde eine ähnliche Beziehung von Kurtz und Ward[1] unter der Bezeichnung "refractivity intercept" beschrieben. Diese Werte sind auf einer anderen Basis berechnet und sind für die rechnerische Auswertung weniger praktisch.

Besonders bemerkenswert ist die Tatsache, daß die RD-Werte für die Naphthene tiefer liegen als für die Paraffine und Aromaten, während die Dichte und der Brechungsindex der Napthene zwischen denen der Paraffine und Aromaten liegt. Allerdings sind die Streuungen der Werte bei den Naphthenen verhältnismäßig groß, sodaß deren Menge auf Grund der heute bekannten Daten nur näherungsweise errechnet werden kann.

An dem praktischen Beispiel der Fraktionierung eines Krackbenzins wird gezeigt, daß die RD-Werte, berechnet über den ganzen Siedebreich, eine charakteristische Kurve geben, die unmittelbar wertvolle Aussagen über die qualitative Zusammensetzung der einzelnen Fraktionen erlaubt. Zur quantitativen Auswertung bei einem Gemisch von Aromaten, Paraffinen und Naphthenen, wie es hier vorliegt, wird die Bestimmung der Aromaten mit Hilfe der spezifischen Dispersion empfohlen, während der Gehalt an Naphthenen annäherungsweise aus dem RD-Wert ermittelt werden kann. Bei dem Versuch, diese Werte für andere Verbindungstypen, wie Alkohole, Aldehyde, Ketone, Fettsäuren usw. zu verwenden, ergab sich die Möglichkeit, mit Hilfe dieser Größe ungefähr den Sauerstoffgehalt in Mischungen unter sich oder mit Paraffinkohlenwasserstoffen zu bestimmen.

1) Journ. Franklin Inst. 222. 563.

Zielsetzung

Bei der Zerlegung von Benzinen in kleine Fraktionen mit einer gut wirkenden Laborkolonne wurden u.a. auch die Dichten und Brechungsindices dieser Fraktionen gemessen. Dabei zeigten die Dichten und Brechungsindices im wesentlichen einen parallelen Verlauf über den ganzen Siedebereich des Benzins, wie z.B. aus der Figur 4b hervorgeht. Bei der Diskussion dieses Befundes ergab sich die Frage, ob nicht doch kleinere Unterschiede, wie sie bei der graphischen Darstellung als Abstand der beiden Kurven in Millimetern gemessen werden können, einen Aufschluß über die mengenmäßige Zusammensetzung bezüglich Paraffin-, Naphthen- und Aromatengehalt dieser Fraktionen geben könnon. Zur Klärung dieser Frage wurde folgendermaßen verfahren.

Ableitung des Refraktions-Dichte-Wertes.

Dichte und Brechungsindex wurden auf der Ordinate eines Koordinatensystems so eingetragen, daß die Dichte 0,6000 und der Brechungsindex 1,3300 auf derselben Basis stehen. Ferner wurde die Ordinate s aufgeteilt, daß einer Steigerung der Dichte um 0,02 eine Steigerung des Brechungsindex um 0,01 entsprach. Wenn man auf dieser Basis die zu prüfenden Kohlenwasserstoffe oder Kohlenwasserstoffgemische in das Koordinatensystem mit der Siedetemperatur als Abscisse einträgt, so errechnet sich der Differenzbetrag zwischen Brechungsindex und Dichte nach der Formel:

$$\text{RD-Wert} = n_D \cdot 1000 - d \cdot 500 - 1030.$$

Diese Größe nennen wir den Refraktions-Dichte-Wert.

Berechnung für verschiedene Kohlenwasserstoffklassen.

Es wurde nun für Paraffine, Naphthene und Aromaten dieser Wert berechnet und dabei festgestellt, daß für jede Klasse von Kohlenwasserstoffen ein nahezu konstanter Betrag erhalten wird. Um ein möglichst großes Zahlenmaterial vergleichen zu können, wurden in Tabelle 1 die RD-Werte für eine große Zahl von Kohlenwasserstoffen zusammengestellt, wie sie auf Grund verschiedener Unterlagen aus der Literatur erhalten wurden. An erster Stelle wurden die Tabellen von Egloff[1] benutzt, die wohl in der bisher umfassendsten Weise alle in der Literatur vorhandenen Konstanten für die Kohlenwasserstoffe anführen. Die Figur 1 zeigt die erhaltenen Werte in Abhängigkeit vom Siedepunkt. Danach streuen die Naphthene teilweise in das Gebiet der Paraffine hinein, wenn sich auch der Mittelwert für die Naphthene deutlich von den der Paraffine unterscheidet.

1) Egloff, Physical Constants of Hydrocarbons. New York. 1939.

An zweiter Stelle wurde eine Zusammenstellung der physikalischen Konstanten für Kohlenwasserstoffe von Ward und Kurtz[1] benutzt, die sowohl für die Paraffine als besonders auch für die Naphthene eine geringere Streuung der RD-Werte ergeben. (s.Figur 2). Schließlich wurde das Tabellenwerk von Doss[2] für die Berechnung der Konstante benutzt und diese Werte in Figur 3 aufgeführt. Im Mittel liegen die RD-Werte für Paraffine bei 15, für Naphthene bei 8 mit einer geringen Erhöhung auf etwa 9 bei steigendem Siedepunkt und für Aromaten etwa bei 33. Da es sich bis 130° nur um Benzol oder Toluol handeln kann, können bei Fraktionen dieses Siedebereiches die Werte der reinen Substanzen eingesetzt werden. Im übrigen ergibt der Vergleich der Figuren 1-3, daß die Konstanz der Werte je nach den benutzten Unterlagen mehr oder weniger befriedigend ausfällt. Da eine praktische Nachprüfung dieser Unterlagen im Rahmen unserer Arbeit selbstverständlich nicht möglich war, müssen wir uns zur Zeit mit den so erhaltenen Werten begnügen. Ohne daß wir den Nachweis führen können, daß die eine oder andere der benutzten Tabellen richtiger ist, dürfen wir aber annehmen, daß größere Abweichungen von der mittleren Konstante auf ungenauen Messungen der Dichte und Brechungsindices beruhen.

Differenzen, wie sie nach den Tabellen von Doss bei den Paraffinen beobachtet werden, sind jedenfalls recht unwahrscheinlich, z.B. beim 2,4-Dimethylhexan mit einem RD-Wert von 23. Man kann dies mit umso größerer Berechtigung sagen, als bei leicht zugänglichen und häufig gemessenen Substanzen größere Abweichungen vom Mittelwert der für diese Gruppe charakteristischen Zahl nicht auftreten, auch bei den Naphthenen nicht. Unstimmigkeiten treten nur bei selteneren Substanzen auf, die wahrscheinlich nicht ganz rein waren. Es ist daher zu hoffen, daß vor allem bei den Naphthenen, die besonders große Streuungen zeigen, eine bessere Konstanz herauszurechnen ist, wenn diese Substanzen wirklich rein vermessen werden. Mit dem heute zur Verfügung stehenden Zahlenmaterial wird man einen umso geringeren Fehler machen, je größer die Zahl der Einzelindividuen in dem Prüfgemisch ist, d.h. bei Benzinfraktionen, je weiter der Siedebereich der Fraktion ist. Dann wird nämlich der aus den Literaturangaben entnommene Mittelwert am wenigsten von dem Mittelwert der in dem Gemisch tatsächlich vorhandenen Paraffine und Naphthene abweichen.

1) Ind.Eng.Chem.Analyt.Edit.10.559 ff.(1938)
2) M.P.Doss.Physical Constants of the Principal Hydrocarbons.Texas Comp.1939.

Schließlich sei noch darauf hingewiesen, daß in der bereits erwähnten Arbeit von Ward und Kurtz[1] auf Grund theoretischer Überlegungen[2] unter der Bezeichnung "refractivity intercept" eine Größe aufgestellt wurde, die in der Formulierung n - d/2 das gleiche Prinzip auf einer anderen Zahlenbasis darstellt. Hiernach betragen die Werte für Naphthene etwa 1,038, für Paraffine 1,045 und für Aromaten etwa 1,062[3]. Da es sich aber mit den oben abgeleiteten Zahlen einfacher rechnen läßt und die Unterschiede für die einzelnen Kohlenw. serstoffgruppen deutlicher sind, verwenden wir auch weiterhin den Refraktions-Dichte-Wert.

Die praktische Verwendbarkeit des Refraktions-Dichte-Wertes.

Mit dem RD-Wert kann leicht festgestellt werden, ob beispielsweise eine Substanz ein reines Paraffin ist, ferner ob sie durch einen Aromaten oder ein Naphthen verunreinigt ist. Mit der Dichte allein ist dies nicht möglich. Liegt nämlich die Dichte höher als dem reinen Paraffin entspricht, so kann dies durch eine bestimmte Menge eines Aromaten oder eine entsprechend größere Menge eines Naphthens verursacht sein. Wenn aber der RD-Wert der Prüfsubstanz höher als 15 ist, so bedeutet dies das Vorhandensein von Aromaten, liegt er tiefer als 15, so sind die Begleitstoffe Naphthene. Nehmen wir an, daß die Messung den Betrag 20 für den RD-Wert ergibt, so heißt das, daß ungefähr (20-15):(32-15) = 5:17 = 29,4 Vol.% Aromaten in dem Gemisch sind.

Wenn ein Dreiergemisch, also z.B. Paraffine, Naphthene und Aromaten vorliegt, ist eine quantitative Bestimmung mit dem RD-Wert allein naturgemäß nicht möglich. Die Dichte kommt als 2.Bestimmungsgröße nur in Frage, wenn bekannt ist, um welche Einzelindividuen es sich in dem Gemisch handelt, da sonst die Auswertung zu ungenau wird. Dagegen lassen sich die Aromaten recht genau mit Hilfe der spezifischen Dispersion erfassen[4]. Die spezifische Dispersion für die Linien F und C

$$\text{sp. z. Dispersion} = \frac{n_F - n_C}{d}$$

hat für die Paraffine und Naphthene ungefähr denselben Wert, nämlich 99. 10^{-4}, während Benzol 190.10^{-4} Toluol 185.10^{-4} und die Xylole 182.10^{-4} haben. Nach dem Siedebereich der Prüfsubstanz läßt sich leicht ermitteln, mit welchem

./.

1) Ind.Eng.Chem.Analyt.Edit.10,559 ff (1938)
2) Journ.Frankl. Inst.222,553.224,583,697
3) Dort finden sich auch Angaben über weitere Kohlenwasserstoffe, vor allem die Olefine.
4) Zusammenfassende Darstellung bei Grosse und Wackher.Ind.Eng.Chem.Analyt. Edit.11,614 ff.

der Aromaten man zu rechnen hat. Es ist dabei nur noch zu berücksichtigen, daß die Aromaten auf diese Weise in Gewichtsprozenten errechnet werden, während sich Paraffine und Naphthene aus den RD-Werten in Volumprozenten ergeben.

An dem folgenden Beispiel einer Benzinuntersuchung soll gezeigt werden, inwieweit man unter Verwendung des RD-Wertes und der spezifischen Dispersion in einfacher Weise zu recht genauen Angaben gelangt.

Qualitative Auswertung bei einem Krackbenzin.

Ein Benzin, wie es bei unseren Arbeiten durch Spalten von badischem Gasöl mit Aluminiumchlorid entsteht, wurde in einer einfachen Kolonne von 1,5 m Höhe und 4 cm Durchmesser im unteren Teil, bzw. 3,0 cm Durchmesser im oberen Drittel in Fraktionen von 50 ccm zerlegt (Einsatz ca. 4 Ltr.). Die Kolonne war mit den sehr wirksamen Drahtgewebewickeln von Dr.Fischer[1] gefüllt und zeigte bei der Prüfung mit einem Gemisch von n-Heptan-Methylcyclohexan unter Verwendung der Daten von Bromley und Quiggle[2] eine Wirkung von 20-21 theoretischen Böden. In Figur 4a ist die so erhaltene Siedekurve dargestellt. Von jeder Fraktion wurde die Dichte und der Brechungsindex[3] bei 20° gemessen. Es entstehen so die in Figur 4b wiedergegebenen Kurven. Im wesentlichen verlaufen die beiden Kurven parallel. Für die geringen Abweichungen von der Parallelität sind die RD-Werte ein Maß, die in Figur 4c zusammen mit dem Verlauf der spezifischen Dispersion[4] aufgezeichnet ist.

Aus dem Verlauf dieser Kurven ist zunächst folgendes abzulesen:

Bis etwa 700 ccm Destillat verlaufen RD-Wert und spezifische Dispersion ohne Änderung bei 15,8 bzw. 99, obgleich die Siedekurve, sowie Brechungsindex und Dichte bei 300 ccm eine sprunghafte Erhöhung zeigen. Es können daher bis 700 ccm nur Paraffine übergegangen sein. Nach Tabelle 1 handelt es sich bis 300 ccm um 2-Methylbutan, von 300-700 ccm um 2-Methylpentan und 3-Methylpentan, wie ein Vergleich der Siedepunkte, Dichten und Brechungsindices ergibt.

Zwischen 700 und 900 ccm liegt ein ausgeprägtes Maximum von Dichte und Brechungsindex. Da in diesem Bereich (um 80°) das Benzol siedet, liegt die Annahme nahe, daß der Anstieg von Dichte und Brechungsindex durch Benzol

./.

1) Siehe Anmeldung O.Z. 13165 v.22.12.41.
2) Ind.Eng.Chem.25.1136.
3) Gemessen mit dem Zeiß'schen Eintauchrefraktometer.
4) Gemessen im Analyt.Labor.von Herrn Dr.Schlüter mit dem Pulfrich-Refraktometer

hervorgerufen wird. Ein Blick auf das Verhalten der RD-Wert-Kurve, die hier stark absinkt, zeigt jedoch, daß es sich im wesentlichen um Naphthene handelt, vermutlich um Methylcyclopentan. Einen geringen Gehalt dieser Fraktion an Benzol zeigt aber die spezifische Dispersion an, jedoch sind es nur wenige Prozent.

Von 900 bis 1300 ccm ist aus der spezifischen Dispersion zu erkennen, daß nur Paraffine oder Naphthene vorhanden sein können. Die Abnahme des RD-Wertes in diesem Bereich deutet auf zunehmende Mengen von Naphthenen.

Zwischen 1300 und 1600 ccm liegt wieder ein Maximum von Dichte und Brechungsindex, ebenso zeigt die spezifische Dispersion einen steilen Anstieg, sodaß hier Aromaten vorliegen müssen. Aus den RD-Werten, deren Höchstwert 16 bei 1500 ccm nahe bei dem Wert für reine Paraffine liegt, muß geschlossen werden, daß in diesem Teil auch gleichzeitig noch Naphthene zugegen sein müssen. Bemerkenswert ist, daß das Maximum von Dichte und Brechungsindex bei 1400, das von der spezifischen Dispersion bei 1450 und das der RD-Werte bei 1500 ccm liegt. Ohne zu rechnen, kann man daraus schon entnehmen, daß bei 1400 ccm neben den Aromaten sehr viel Naphthene enthalten sein müssen, um die hohe Dichte zu erklären. Bei 1450 ccm muß die Menge der Naphthene kleiner sein, da die Dichte trotz erhöhten Aromatengehaltes (spez. Dispersion) niedriger geworden ist. Der weitere Anstieg der RD-Werte bei 1500 ccm gegenüber 1450 ccm trotz geringerer Aromatenmenge (spez.Dispersion ist kleiner) bedeutet, daß in dieser Fraktion viel Paraffine enthalten sein müssen. Die quantitative Auswertung dieses Siedebereiches bestätigt diese Annahmen (siehe Figur 5).

Von 1600 bis 1950 ccm geht wieder ein aromatenfreies Gemisch (spez.Dispersion um 99) von Paraffinen und Naphthenen über, wobei der Naphthengehalt ansteigt.

In der Fraktion von 1950-2600 ccm sind größere Mengen von Aromaten enthalten, nach dem Siedebereich Xylol. Hier fällt das Maximum des Aromatengehaltes mit dem Maximum der Dichte und der RD-Werte zusammen.

Die folgenden Fraktionen werden nicht mehr ganz aromatenfrei, sie enthalten außerdem noch Paraffine und Naphthene.

Quantitative Auswertung.

Es soll nun am Beispiel der Fraktion 29 (1900-1950 ccm) der Gehalt an Aromaten, Paraffinen und Naphthenen errechnet werden. Die übrigen in der Tabelle 2 aufgeführten Werte sind in derselben Weise berechnet. Wir haben dabei auf ganze Zahlen abgerundet, da sonst eine größere Genauigkeit vorgetäuscht würde, als bei

./.

der Unsicherheit der Naphthenzahl möglich ist.

Es werden folgende Abkürzungen benutzt:

W	=	Refraktions-Dichte-Wert
Disp.	=	spezif. Dispersion
d	=	Dichte bei 20°

Als Indices erscheinen:

A	=	Aromaten
P	=	Paraffine
N	=	Naphthene
S	=	Prüfsubstanz

Ein Strich an Index, z.B. S' bedeutet, daß sich die Angabe auf die nach der rechnerischen Abtrennung der Aromaten verbleibende Mischung der Paraffine und Naphthene (Summe P+N = 100) bezieht.

An Konstanten werden die folgenden Werte verwendet:

W_A = 33,0 W_P = 16

W_N bis 110° = 8,0, 110 - 130° = 8,5, über 130° = 9,0

$Disp._A$: Benzol = 190 Toluol = 185 Xylol = 182

$Disp._P = Disp._N$ = 99

d_A = 0,87

Zur quantitativen Auswertung werden nun folgende Formeln benutzt:

Formeln	Zahlenbeispiel (Fraktion 29)
1) Gew.% A = $\frac{Disp._S - Disp._P}{Disp._A - Disp._P}$	Gew.% A = $\frac{120.9-99}{185-99} = \frac{21.9}{86}$ = 25.5
2) Vol.% A = $\frac{\text{Gew. \% A} \cdot d_S}{d_A}$	Vol.% A = $\frac{25.5 \cdot 0.7645}{0,87}$ = 22.4
3) $W_{S'} = \frac{100\, W_S - \text{Vol.\% A} \cdot W_A}{100 - \text{Vol.\% A}}$	$W_{S'} = \frac{1540 - 22,4 \cdot 33}{100 - 22,4}$ = 10.3
4) Vol.% P' = $\frac{W_{S'} - W_N}{W_P - W_N}$	Vol.% P' = $\frac{10.3 - 8.0}{16.0-8.0}$ = 28.8
5) Vol.% N' = 100 - Vol.% P'	Vol. % N' = 100 - 28.8 = 71.2
6) Vol.% P = Vol.% P' $\cdot (1 - \frac{\text{Vol.\% A}}{100})$	Vol.% P = 28.8 $\cdot (1 - \frac{22.4}{100})$ = 22.3
7) Vol.% N = Vol.% N' $\cdot (1 - \frac{\text{Vol.\% A}}{100})$	Vol.% N = 71.2 $\cdot (1 - \frac{22.4}{100})$ = 55.3

./.

Die Fraktion 29 enthält also (abgerundet auf ganze Zahlen):

23 Vol. % Aromaten (Gleichung 2)
22 Vol. % Paraffine (Gleichung 6)
55 Vol. % Naphthene (Gleichung 7)

Diese zunächst etwas umständlich aussehende Rechenweise läßt sich bei einiger Übung leicht in 2-3 Minuten durchführen.

Soweit die Dispersionen gemessen wurden, haben wir für die übrigen Fraktionen dieselbe Rechnung durchgeführt. Das Ergebnis ist in Tabelle 2 zusammengefaßt. Für die übrigen Fraktionen wurde die spezifische Dispersion durch Interpolation ermittelt, während die RD-Werte gemessen wurden. Das so erhaltene Gesamtergebnis ist aus der Darstellung in Figur 5 zu entnehmen.

Über die Meßgenauigkeit ist folgendes zu sagen: Die Bestimmung von Brechungsindex, Dichte und Dispersion ist mit großer Genauigkeit durchführbar. Die quantitative Berechnung der Aromaten wird daher mit einer Genauigkeit von etwa 1 % möglich sein, sofern man aus dem Siedeverhalten weiß, um welchen Aromaten es sich handelt. Größere Unstimmigkeiten sind durch die Unsicherheit der RD-Werte, besonders bei den Naphthenen gegeben, sodaß bei der Ermittlung der Paraffine und Naphthene ein Fehler bis zu 5 % in ungünstigen Fällen auch mehr möglich ist. Nach unseren Erfahrungen sind aber die Naphthene nach keiner anderen, allgemein anwendbaren Methode einfacher und besser zu bestimmen. Wir sind uns daher klar darüber, daß wir die beschriebene Arbeitsweise nicht als eine exakte Analysenmethode ansprechen können, sondern wir möchten die in Figur 4c dargestellten Kurven eher als Kennzeichnungskurven bezeichnen, die über den Charakter des untersuchten Benzins allerdings weitgehende Schlüsse zulassen. Den Hauptvorteil unserer Arbeitsweise sehen wir darin, daß mit zwei Größen (RD-Wert und spez.Dispersion) gerechnet wird, die zumindestens im Siedebereich des Benzins konstant oder nahezu konstant sind. Gegenüber der Anwendung der Dichte[1)2)], der Brechungsindex[2)], der spezif. Refraktion[2)] usw., die alle stark vom Molekulargewicht und von der Struktur der Isomeren abhängig sind, bedeutet dies eine große Vereinfachung. In der deutschen Literatur ist von der als "refractivity intercept" bekannten Beziehung zwischen Brechungsindex und Dichte unseres Wissens, abgesehen von

./.

1) Kurtz u. Headington.Ind.Eng.Chem.Analyt.Edit.9.21 (1937)
2) Diss.Franz Golembiewski Berlin 1937.

einer Arbeit aus neuester Zeit[1], noch nicht Gebrauch gemacht worden. Dagegen läßt sich am Beispiel einer auch erst kürzlich erschienenen Arbeit von Otin und Dima[2] zeigen, daß durch die RD-Werte wertvolle Aufschlüsse gegeben und falsche Schlußfolgerungen bei der Beurteilung von Versuchsergebnissen vermieden werden können. In der letztgenannten Arbeit sind auf Seite 335 in Zählentafel 5 Benzinfraktionen mit Brechungsindex und Dichte zusammengestellt. Die Verfasser schließen aus dem scheinbar gleichmäßigen Anstieg der Konstanten, daß es sich durchweg um paraffinische Kohlenwasserstoffe handelt. Wenn man aber aus den vorhandenen Daten die RD-Werte berechnet, findet man, daß die von 45-55° und von 65-70° siedenden Fraktionen mit RD-Werten von 10.5, bzw. 10.6 erhebliche Mengen von Naphthenen enthalten müssen, während die übrigen Fraktionen mit einem RD-Wert von ca. 15 tatsächlich aus paraffinischen Kohlenwasserstoffen bestehen.

Die Übertragung dieser Methode auf Kohlenwasserstoffe höheren Siedebereichs, etwa auf Schmieröle, wird sehr schwierig sein, weil man dort in zunehmendem Maße mit Substanzen rechnen muß, die nicht rein paraffinisch oder rein aromatisch sind. Diese Stoffe, wie z.B. Hexylbenzol haben wohl RD-Werte, die zwischen dem der Paraffine und Aromaten liegen, aber die Werte entsprechen nicht dem gewichtsmässigen Verhältnis des paraffinischen und des aromatischen Teiles. Für solche Öle kann der RD-Wert immerhin eine Kennzahl sein, die leicht aus den häufig vorhandenen Daten errechnet werden kann. In Zusammenhang damit weisen wir darauf hin, daß es äußerst bedenklich ist, den Ergebnissen der Waterman'schen "Ringanalyse" größeres Gewicht als das einer Kennzahl beizumessen. Dieses "Analysenverfahren" wurde kürzlich von Schultze und Nicolas[3] sehr günstig beurteilt, obgleich gerade aus dieser Arbeit die größten Bedenken erwachsen, z.B. die Schwierigkeit der Mol.Gew.-Bestimmung von Ölen, die Unmöglichkeit ohne Spaltung zu hydrieren und dann vor allem der von Schultze und Nicolas selbst erbrachte experimentelle Nachweis, daß bei Zusatz eines Aromaten (Diphenylmethan) ein völlig unsinniger Wert erhalten wird.

Anwendung auf andere organische Verbindungen.

Bei der Nachprüfung, ob die RD-Werte auch für andere Verbindungen, z.B. Alkohole, Aldehyde, Ketone, Fettsäuren, Chlorkohlenwasserstoffe, Amine usw.

./.

1) H.Stinzendörfer. Begleitkohlenwasserstoffe des Kokereibenzols und Toluols. Öl und Kohle 30.193 (1.3.42).
2) Öl und Kohle 30.332 (1.4.42).
3) Öl und Kohle 37.613 (1941).

eine charakteristische Zahl ergeben, zeigte sich, daß die Werte bei diesen Stoffen z.T.sehr stark vom Molekulargewicht abhängig sind. Da aber die Werte für die Alkohole, Aldehyde und Ketone sehr nahe beieinanderliegen, ergibt sich aus dieser Abhängigkeit vom Molekulargewicht die Möglichkeit, durch Bestimmung der RD-Werte den Gehalt solcher Mischungen an Sauerstoff zu ermitteln. In Figur 6 sind für aliphatische Alkohole, Aldehyde, Ketone und Säuren die RD-Werte in Abhängigkeit vom Sauerstoffgehalt eingetragen. Es ergeben sich 4 Kurven, die für den Gehalt von 0 % Sauerstoff alle dem Abscissenwert 1045[1)] zustreben. 1045 ist aber der Wert für die aliphatischen Kohlenwasserstoffe. Wenn wir nun unter Außerachtlassung der Säuren eine Mittelkurve durch die Werte für die Alkohole, Aldehyde und Ketone legen, so erhalten wir die in Figur 6 stark ausgezogene Kurve. Aus dieser Kurve läßt sich nach Bestimmung der Refraktion und Dichte und Errechnung des Betrages: n.1000 - d.500 für beliebige Mischungen dieser Stoffe unter sich oder mit aliphatischen gesättigten Kohlenwasserstoffen der Sauerstoffgehalt ablesen.

In Gegenwart von aliphatischen Fettsäuren ist eine Korrektur notwendig, die nach Bestimmung der Säurezahl leicht auszuführen ist. Aus der Säurezahl läßt sich der Anteil des Sauerstoffgehaltes, der auf die Säuren entfällt, berechnen: Gew.% Sauerstoff von Säuren = Säurezahl • 0.05714. Aus der Säurekurve, die bei niedrigen Sauerstoffgehalten sehr nahe der Ketonkurve in Figur 6 liegt, ist zu entnehmen, daß 10 Gew.% Sauerstoff aus Fettsäuren eine Erniedrigung des RD-Wertes um 30 bedingen. Die jeweilige Erniedrigung durch den Säureanteil läßt sich danach leicht errechnen. Um diesen Betrag ist der gemessene RD-Wert zu erhöhen, bevor man mit Hilfe der Mittelkurve in Figur 6 den Sauerstoffgehalt des Gemisches ohne die Säuren feststellen kann.

Kurz hingewiesen sei schließlich noch auf die Abhängigkeit des RD-Wertes vom Chlorgehalt bei chlorierten Kohlenwasserstoffen (Figur 7) und vom Stickstoffgehalt bei aliphatischen Aminen (Figur 8). In beiden Fällen ergibt sich wieder eine einfache Bezugskurve, jedoch ist die Kurve der Chlorkohlenwasserstoffe stark gekrümmt, sodaß eine Bestimmung des Chlorgehaltes bei Mischungen mit aliphatischen Kohlenwasserstoffen unsicher wird. Die Aminkurve dagegen ist fast geradlinig, dagegen ändern sich die RD-Werte nur wenig mit dem Stickstoffgehalt, sodaß eine besonders sorgfältige Messung der Konstanten erforderlich ist.

Diese Beispiele, die sich leicht noch vermehren ließen, mögen genügen, um die Möglichkeiten, aber auch die Grenzen für die Anwendung des RD-Wertes bei anderen Verbindungen als Kohlenwasserstoffen anzudeuten.

1) Wir wählen hier für die RD-Werte die Formulierung n.1000- d.500, weil sich sonst negative Zahlen ergeben würden.

Z u s a m m e n f a s s u n g.

1) Der RD-Wert gibt für jede Klasse von Kohlenwasserstoffen einen charakteristischen Wert.

2) Der RD-Wert ist für die Kohlenwasserstoffe im Siedebereich des Benzins nahezu unabhängig vom Siedepunkt, bzw. vom Molekulargewicht.

3) Der RD-Wert liegt bei den Naphthenen tiefer als bei den Paraffinen im Gegensatz zu den Dichten und Brechungsindices, aus denen dieser Wert berechnet wurde.

4) Bei einem olefinfreien Benzin kann der Arematengehalt durch die spezifische Dispersion ermittelt werden, während für die Menge der Paraffine und Naphthene der RD-Wert ein Maß ist. Nach der Zerlegung des Benzins in einzelne Fraktionen lassen sich so zwei charakteristische Kurven über den ganzen Siedebereich des Benzins aufstellen, aus denen qualitativ die Zusammensetzung des Benzins leicht abzulesen und quantitativ annähernd zu errechnen ist.

5) Bei Alkoholen, Aldehyden, Säuren, Aminen, Chlorkohlenwasserstoffen usw. ist der RD-Wert mehr oder weniger stark vom Molekulargewicht abhängig. Daraus ergibt sich die Möglichkeit, aus dem RD-Wert den Gehalt solcher Verbindungen an Sauerstoff oder Stickstoff usw., z.T. auch in Mischung mit reinen Kohlenwasserstoffen zu ermitteln.

gez. R. Sieder
" Klein

Die Arbeit wurde im November 1941 bis Januar 1942 in der Gruppe Dr.Klein im Zusammenhang mit den dort laufenden Crackarbeiten ausgeführt.

Tabelle 1.

Tabelle 1.

1.) Paraffine.

Kohlenstoffatome	Substanz	Siedepunkt	d_4^{20}	n_D^{20}	RD-Wert berechnet nach Eijkman	RD-Wert berechnet nach Ward	RD-Wert berechnet nach Dorée
H_{12}	n-Pentan	36,08	0,6264	1,3577	14,5	14,3	14,6
	2-Methylpentan	27,9	0,6199	1,3579	15,4	14,1	17,7
	2,2-Dimethylpropan	9,4°	0,613/0°	1,3513/0°	14,8	-	11,1
	n-Hexan	68,75	0,6594	1,3751	15,4	15,2	15,6
14	2-Methylpentan	60,26	0,6562	1,3715	13,4	14,0	14,9
	3-Methylpentan	63,20	0,6641	1,3765	14,5	14,4	14,5
	2,2-Dimethylbutan	49,77	0,6494	1,3689	14,2	14,4	14,2
	2,3-Dimethylbutan	58,00	0,6620	1,3750	14,0	14,4	14,5
	n-Heptan	98,38	0,6837	1,3877	15,8	15,9	16,0
16	2-Methylhexan	90,00	0,6787	1,3851	15,7	15,7	15,7
	3- " "	91,8	0,6900	1,3897	13,7	15,2	15,2
	3-Äthylpentan	93,3	0,6936	1,3937	14,4	14,3	14,5
	2,2-Dimethylpentan	79,1	0,6736	1,3823	15,5	15,5	15,5
	2,3- " "	89,7	0,6844	1,3930	14,8	-	14,4
	2,4- " "	80,8	0,6729	1,3824	16,0	15,1	15,1
	3,3- " "	86,0	0,6831	1,3910	14,3	14,5	14,9
	2,2,3-Trimethylbutan	80,83	0,6901	1,3894	14,4	14,4	14,9
	n-Oktan	125,6	0,7028	1,3976	15,2	16,2	15,2
18	2-Methylheptan	117,2	0,6978	1,3947	15,8	14,6	14,3
	3- " "	119,0	0,7057	1,3983	15,5	13,4	16,6
	4- " "	118,0	0,7163	1,3981	10,0	14,7	7
	3-Äthylhexan	118,9	0,7122	1,4020	15,9	15,2	15,4
	2,2-Dimethylhexan	107,0	0,6956	1,3930	15,2	15,4	14,8
	2,3- " "	115,7	0,7124	1,4017	15,5	15,1	15,6
	2,4- " "	109	0,6993	1,3958	15,2	15,6	23,0
	2,5- " "	109,3	0,6949	1,3929	15,5	15,6	14,5
	3,3- " "	111	0,7086	1,3993	15,0	15,8	14,0
	3,4- " "	117,8	0,7195	1,4045	14,8	15,6	13,0
	2-Methyl-3-äthylpentan	114	0,7182	1,4033	14,2	13,8	12,5
	3- " -3- "	118,4	0,7256	1,4081	13,3	14,1	15,3
	2,2,3-Trimethylpentan	110,3	0,7162	1,4032	15,1	14,4	14,4
	2,2,4- " "	99,3	0,6919	1,3916	15,7	15,7	15,6
	2,3,3- " "	114,2	0,7258	1,4075	14,6	14,5	14,3
	2,3,4- " "	113,4	0,7195	1,4046	14,9	14,7	14,7

Paraffine (Fortsetzung)

Summenformel	Substanz	Siedepunkt	d_4^{20}	n_H^{20}	RD-Wert berechn. nach Egloff	Ward	Dose
C_9H_{20}	n-Nonan	150.71	0.7170	1.4056	16.7	16.8	16.7
	2-Methyloktan	143.0	0.7121	1.4029	16.9	16.5	17.5
	3- " "	144.18	0.7210	1.4055	16.0	16.0	17.0
	4- " "	142.46	0.7222	1.4059	15.8	15.6	9.2
	3-Äthylheptan	143.1	0.7260		–	–	16.0
	" "	138	0.7407	1.4156	15.2	15.3	17.1
	2,3-Dimethylheptan	140.6	0.7235	1.4085	16.8	16.7	16.8
	2,4- " "	133	0.7159	1.4023	14.4	15.5	13.4
	2,5- " "	135.8	0.7147	1.4033	16.0	17.0	15.0
	2,6- " "	134	0.7249	1.3974	15.0	16.4	14.8
	3,3- " "	137	0.7304	1.4095	14.3	14.3	14.3
	2,2,5-Trimethylhexan	124.09	0.7075	1.3956	12.9	14.7	15.2
	2,3,5- " "	130	0.7171	1.4051	16.6	17.2	16.6
	3,3-Diäthylpentan	139.2	0.7325	1.4205	14.4	13.6	14.5
	2,3-Dimethyl-3-äthylpentan	141.6		1.4186	–	–	21.8
	2,2,4,4-Tetramethylpentan	122.3	0.7185		–	–	17.7
$C_{10}H_{22}$	n-Decan	174.04	0.7298	1.4120	17.1	16.6	17.0
	2-Methylnonan	166.08	0.7280	1.4099	15.9	16.8	15.9
	3- " "	167.8	0.7334	1.4125	15.9	15.8	15.9
	4- " "	165.7	0.7323	1.4123	16.1	16.1	16.2
	5- " "	165.1	0.7325	1.4117	15.4	15.9	15.9
	2,4-Dimethyloctan	152.5	0.7259	1.4050	16.1	16.8	16.1
	2,6- " "	159	0.7291	1.4110	17.0	16.9	15.8
	2,7- " "	160.2	0.7247	1.4093	17.3	16.0	18.2
	3,6- " "	159	0.7402	1.4145	14.4	16.3	19.5
	2,2,6-Trimethylheptan	149.93	0.7229	1.4082	15.8	15.3	15.3
	2,4,6- " "	143	0.7210	1.4057	15.2	15.8	13.2
	3,3,5- " "	159.1	0.7553	1.4250	15.4	15.4	15.0
	3,4-Diäthylhexan	157.8	0.744	1.4184	15.4	–	–
	2,2,3,4-Tetramethylhexan	155.5	0.7548	1.4224	15.0	15.1	14.7

2) Naphthene

C-Zahl d. Ring	Substanz	Siede-punkt	d_4^{20}	n_D^{20}	RD-Wert berechn. nach Egloff	Ward	Huse
C_3-Ringe	1,1-Dimethyl-cyclopropan	21	0,6604	1,3659	5,7	5,7	5,7
	1,2- " " "	32	0,6754	1,3713	3,6	7,3	6,0
	Äthyl- " "	34,5	0,677	1,379	10,5	7,5	6,0
	1,1,2-Trimethyl- "	57	0,6814	1,3862	15,5	9,6	15,2
	1,2,3- " " "	66	0,6946	1,3945	17,2	-	18,2
	1-Methyl-2 äthyl- "	64,9	0,6961	1,3976	9,6	-	9,4
	1-Methyl-2-propyl- "	92	0,7206	1,4003	10,0	-	10,0
	1-Methyl-2-i-propyl- "	81	0,7102	1,3927	7,6	7,7	7,6
	1-Methyl-1,2-diäthyl- "	108	0,7381	1,4102	11,2	11,2	11,1
	1-Methyl-2-i-butyl- "	109	0,7403	1,4088	8,6	8,7	8,7
	1,1,2-Trimethyl-2-äthyl "	103,5	0,7418	1,4129	12,0	-	12,0
	1,1-Dimethyl-2-i-butyl- "		0,7187	1,4032	-	13,9	-
C_4-Ringe	Cyclobutan	11,5	0,7038	1,3752	-7,6	-	-6,7
	Methylcyclobutan	38,6	0,6931	1,3837	7,2	7,0	7,1
	Äthyl- " "	71,5	0,7450	1,402	0	6,1	-4,7
	1,3-Dimethyl- "						12,7
	Propyl- "	99,5	0,7440	1,4119	9,9	-	9,9
	i-Propyl- "	91	0,7464	1,4125	9,3	-	9,3
	3-Cyclobutylpentan	151	0,7945	1,4334	6,2	-	
C_5-Ringe	Cyclopentan	49,3	0,7460	1,4068	5,8	5,7	4,2
	Methylcyclopentan	71,9	0,7488	1,4099	5,5	6,5	5,0
	1,1-Dimethylcyclopentan	88	0,7525	1,4126	6,3	6,6	5,2
	1,2- " " "	93	0,7664	1,4187	5,5	6,7	5,0
	1,3- " " "	93	0,7410	1,4066	61	6,0	4,8
	Äthyl- " "	103,4	0,7657	1,4197	6,9	7,7	6,7
	1,1,2-Trimethyl "					7,0	6,9
	1,1,3- " "					-	7,2
	1,2,3- " "					9,7	16,5
	1,2,4- " "					7,4	7,4
	Propyl- " "	130,8	0,7765	1,4265	8,3	9,1	8,0
	i-Propyl- " "	126,8	0,7765	1,4264	8,1	9,4	9,0

Naphthene (Fortsetzung)

C-Zahl im Ring	Substanz	Siedepunkt	d_4^{20}	n_D^{20}	RD-Wert berechn. nach Egloff	Ward	Doss
C_6-Ringe	Cyclohexan	80,8	0,7785	1,4263	7,4	7,3	7,1
	Methylcyclohexan	101,2	0,7690	1,4253	8,4	9,0	10,8
	1,1-Dimethylcyclohexan	119,7	0,7.40	1,4320	8,8	9,7	10,0
	1,2- " -cis	130,0	0,7952	1,4292	6,6	8,5	1,1
	1,2- " -trans	123,7	0,7750	1,4292			11,2
	1,3- " -cis	124,9	0,7835	1, 1,424	9,9	-	2,3
	1,3- " -trans	120,7	0,7663				10,9
	1,4- " -cis	124,6	0,7827	1,426	9,9	9,4	4,2
	1,4- " -trans	119,5	0,7625				14,7
	Äthyl-cyclohexan	131,8	0,7.75	1,4325	9,0	10,4	8,8
	Propyl- "	155,0	0,793	1,4370	10,5	10,9	10,5
	i-Propyl- "	151,5	0,7992	1,4410	17,5	11,2	11,4
	n-Butyl- "	180,5	0,8005	1,4410	11,4	12,3	10,8
	i-Butyl- "	171,2	0,797	1,4391	-	-	10,5
	Tert.-Butyl- "	170,6	0,813	1,4464	9,9	10,9	9,9
	1,2,3,4-Tetramethylcyclohexan	54,0	0,8219	1,4531	-	-	12,2

3. Aromaten

Summenformel	Substanz	Siedepunkt	d_4^{20}	n_D^{20}	RD-Wert berechnet nach Egloff	Ward	Dorp
C_6H_6	Benzol	80,10	0,8789	1,5012	31,8	31,8	34,3
C_7H_8	Toluol	110,68	0,8670	1,4968	33,3	33,3	33,4
C_8H_{10}	Äthylbenzol	136,15	0,8669	1,4959	32,4	32,4	35,2
	O-Xylol	141,05	0,8901	1,5055	35,4	35,0	37,0
	m-Xylol	139,30	0,8641	1,4974	35,3	35,4	34,0
	p-Xylol	138,40	0,8610	1,4961	35,7	35,6	33,1
C_9H_{12}	n-Propylbenzol	159,45	0,8621	1,4922	31,1	31,1	30,5
	i- " "	152,53	0,8620	1,4922	31,2	31,2	32,1
	2-Äthyltoluol	164,9	0,8826	1,5048	33,5	33,8	33,7
	3- " "	160	0,869	1,4975	33,0	33,9	33,0
	4- " "	162,4	0,8619	1,4946	33,7	33,4	20,2
	1,2,3-Trimethylbenzol	176,10	0,8951	1,5139	35,4	35,4	33,2
	1,2,4- " "	169,18	0,8762	1,5048	36,7	36,7	34,4
	1,3,5- " "	164,64	0,8653	1,4991	36,5	36,3	34,1
$C_{10}H_{14}$	n-Butylbenzol	183,10	0,8606	1,4900	29,7	33,3	24,6
	2-Phenylbuten	173,5	0,8623	1,4901	29,9	28,9	32
	1-Phenyl-2-methylpropan	170,5	0,8666	1,4934	30,1	29,4	28,2
	2- " -2- " "	163,9	0,8669	1,4925	29,0	29,1	29,4
	2-Propyltoluol	184	0,8739	1,4994	32,5	32,7	31,5
	3- " "	182	0,8623	1,4951	34,0	33,9	34,1
	4- " "	183,2	0,8604	1,4954	35,2	35,1	34,9
	2-Isopropyltoluol	177	0,8764	1,5018	34,1	32,4	32,3
	3- " "	175,7	0,8606	1,4922	33,9	32,3	31,7
	4- " "	176,8	0,8571	1,4906	32,1	32,2	31,9

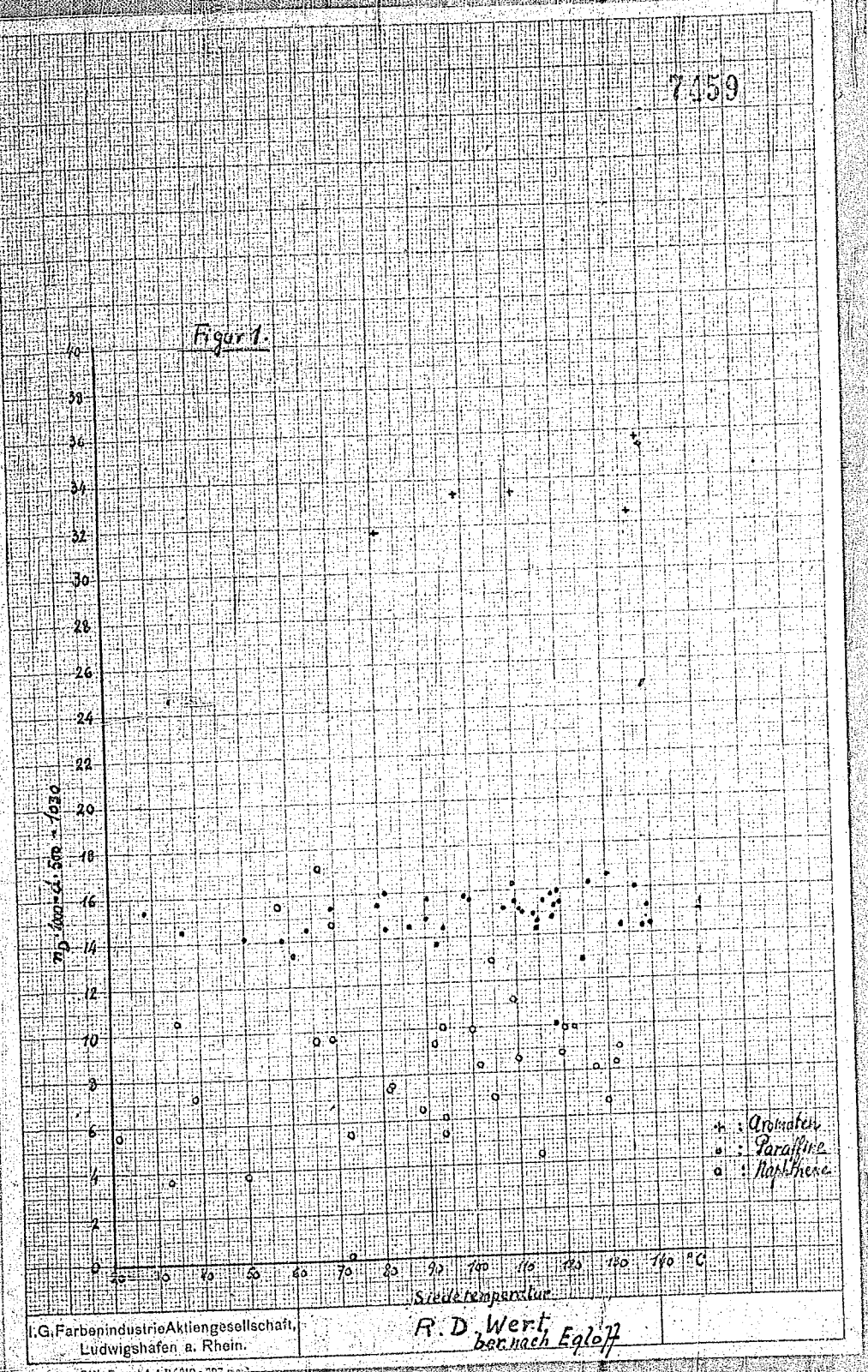
Tabelle 2.

Quantitative Auswertung eines Krackbenzins nach den optischen Daten.

ccm	Siede-bereich	d_4^{20}	n_D^{20}	$n_F - n_C$	RI-Wo	$\frac{n_F - n_C}{d}$	Aromaten	Vol.-Prozent Paraffine	Naphthene
50–100	26,8–27,3	0,6172	1,3549	0,00607	16,2	98,3	–	100	–
250–300	27,8–28,2	0,6190	1,3550	610	15,5	98,5	–	100	–
350–400	57,2–59,9	0,6556	1,3736	645	15,8	98,3	–	100	–
550–600	60,8–61,1	0,6582	1,3752	653	16,1	99,2	–	100	–
650–700	62,0–63,2	0,6667	1,3790	658	15,7	98,8	–	100	–
750–800	67,2–72,0	0,7226	1,4024	738	11,1	102,0	3	29	68
850–900	84,0–88,5	0,6966	1,3929	685	14,6	98,3	–	82	18
950–1000	89,9–90,2	0,6926	1,3914	674	15,1	97,4	–	89	11
1150–1200	91,0–91,7	0,6991	1,3939	690	14,4	98,7	–	80	20
1250–1300	93,5–100,0	0,7330	1,4089	750	12,4	102,2	3	45	52
1350–1400	102,5–104,2	0,7683	1,4280	894	13,9	116,2	18	14	68
1400–1450	104,2–105,6	0,7645	1,4276	924	15,4	120,8	23	22	55
1450–1500	106,6–109,8	0,7531	1,4227	891	16,2	118,3	19	40	41
1500–1550	109,8–113,8	0,7332	1,4111	799	14,5	109,0	11	48	41
1550–1600	113,8–116,2	0,7225	1,4049	729	13,7	100,9	2	66	32
1650–1700	117,7–118,2	0,7216	1,4043	719	13,5	99,7	–	69	31
1750–1800	119,0–119,3	0,7269	1,4065	716	13,1	98,5	–	64	36
1850–1900	119,4–120,1	0,7385	1,4113	720	12,1	97,5	–	51	49
1950–2000	122,9–128,0	0,7672	1,4262	822	12,6	106,9	8	31	61
2050–2100	132,5–134,1	0,7750	1,4348	925	17,3	119,3	22	42	36
2150–2200	135,3–136,3	0,7763	1,4368	961	18,7	123,8	27	47	26
2250–2300	137,7–138,8	0,7707	1,4330	917	17,7	118,9	21	52	27
2350–2400	140,1–141,3	0,7573	1,4244	824	15,8	108,8	10	61	29
2450–2500	142,8–144,5	0,7517	1,4195	764	13,7	101,6	3	58	39
2550–2600	147,2–151,4	0,7703	1,4279	807	12,8	104,7	6	34	60
2750–2800	159,9–161,5	0,7779	1,4362	899	17,3	115,3	18	57	25
2950–3000	166,5–169,3	0,7804	1,4358	850	15,6	108,9	11	58	31
3050–3100	172,8–175,5	0,7842	1,4377	861	15,6	110,0	12	54	34

7459

Figur 1.

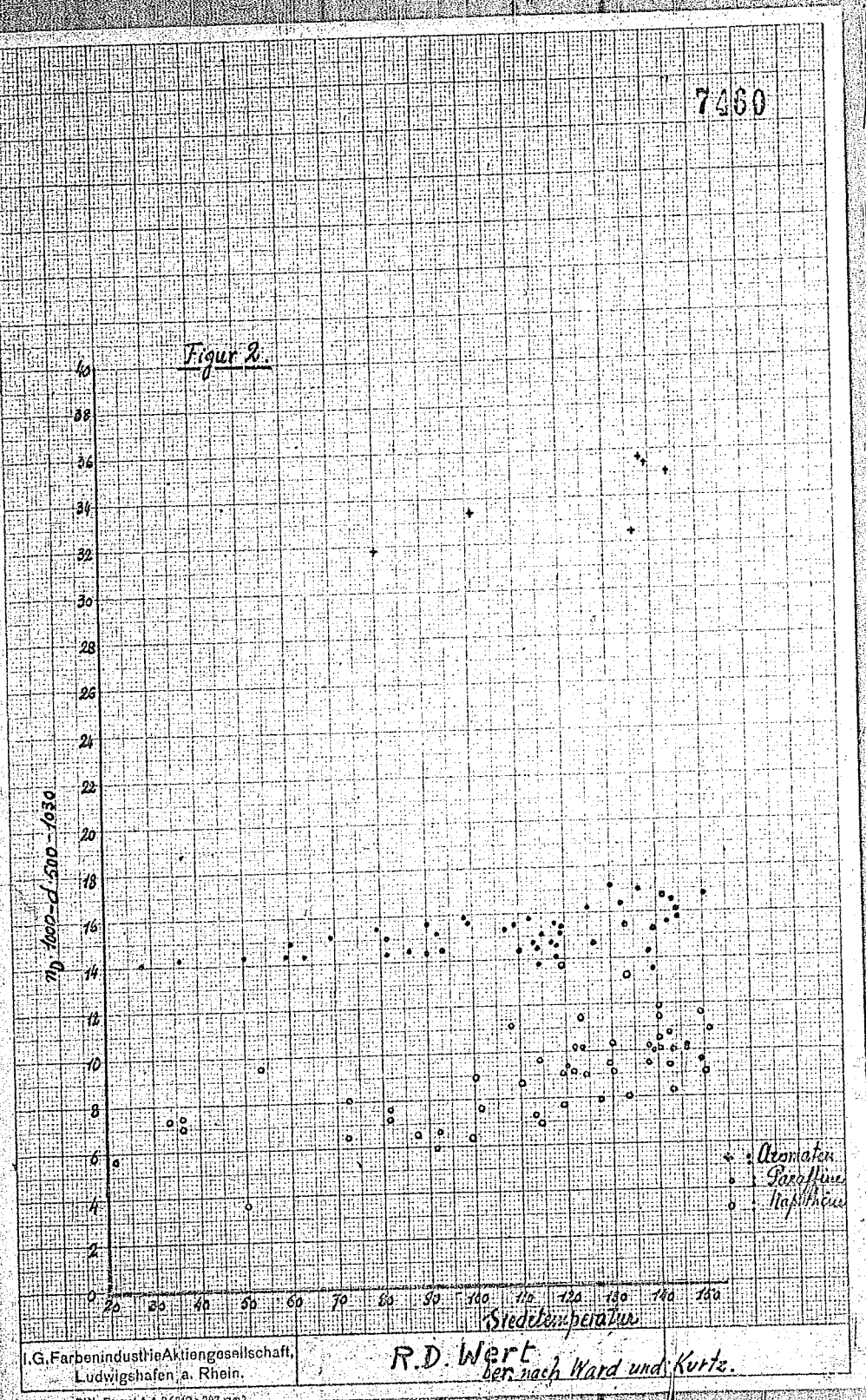


I.G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft,
Ludwigshafen a. Rhein.

R. D. Wert,
berechnet nach Egloff

7460

Figur 2.



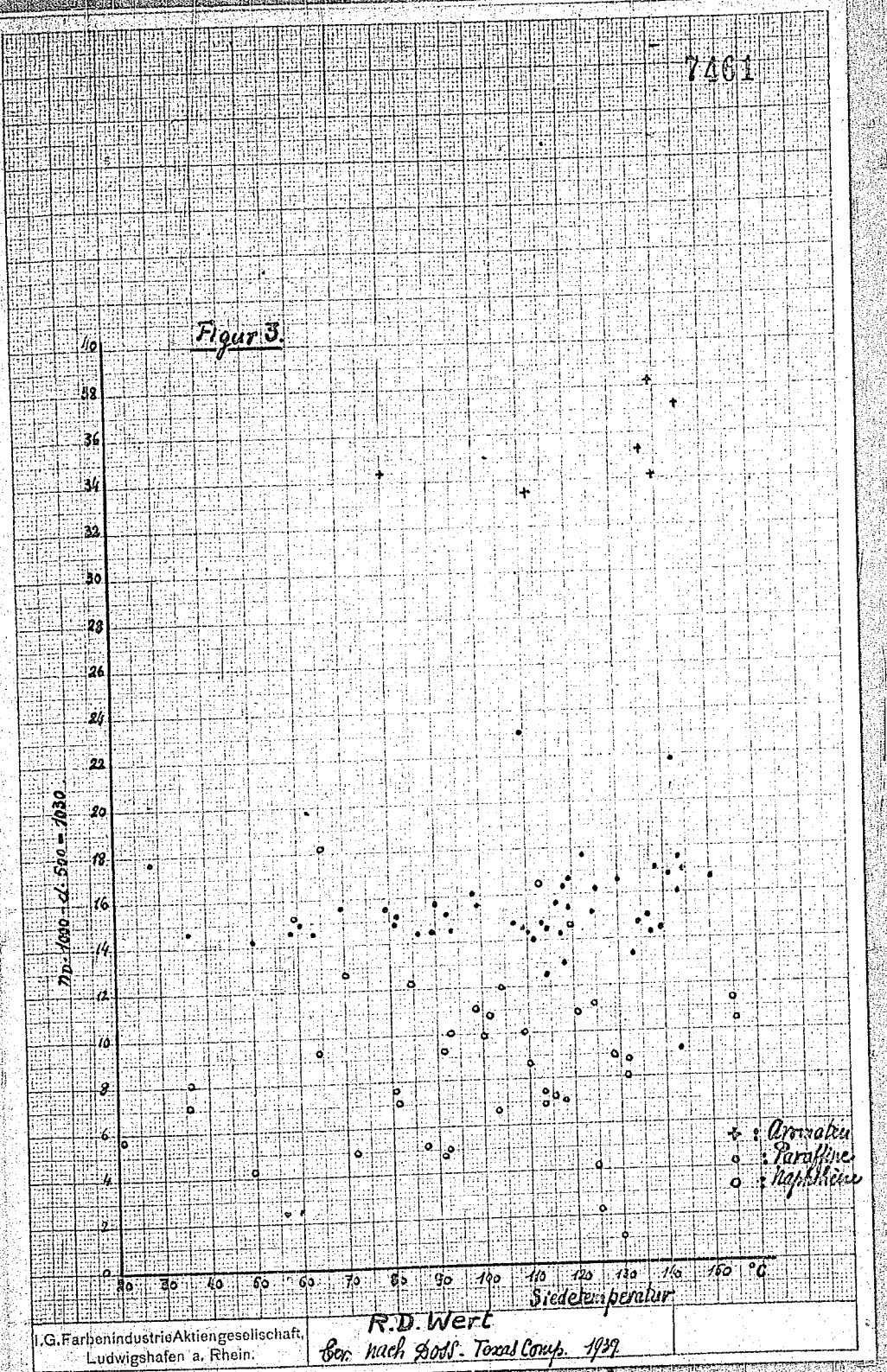
I.G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft,
Ludwigshafen a. Rhein.

R.D. Wert ber. nach Ward und Kurtz.

DIN-Format A 4 P (210 x 297 mm)

- 7461 -

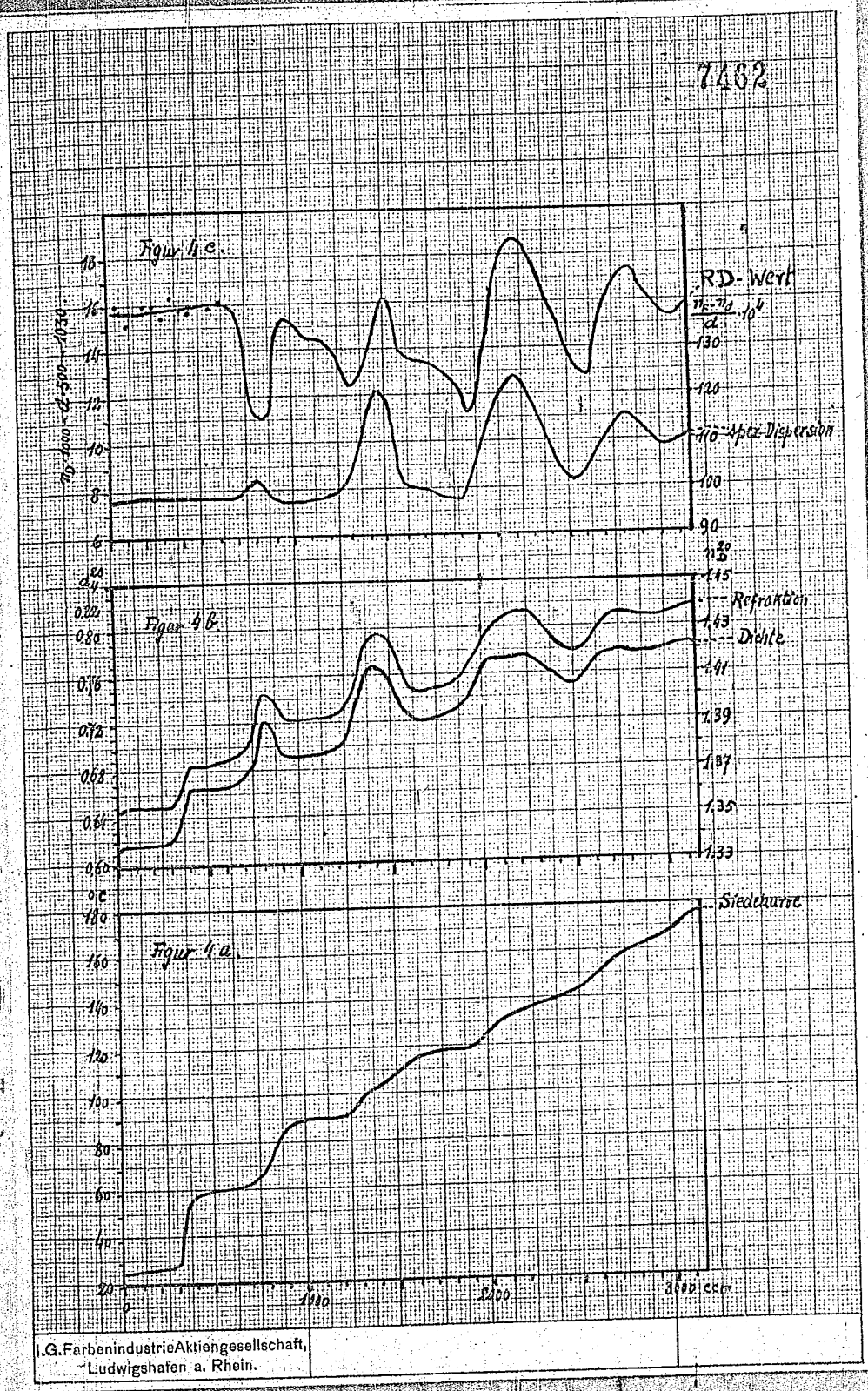
Figur 3.



I.G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft,
Ludwigshafen a. Rhein.

R.D. Wert
ber. nach Doss-Texas Comp. 1939

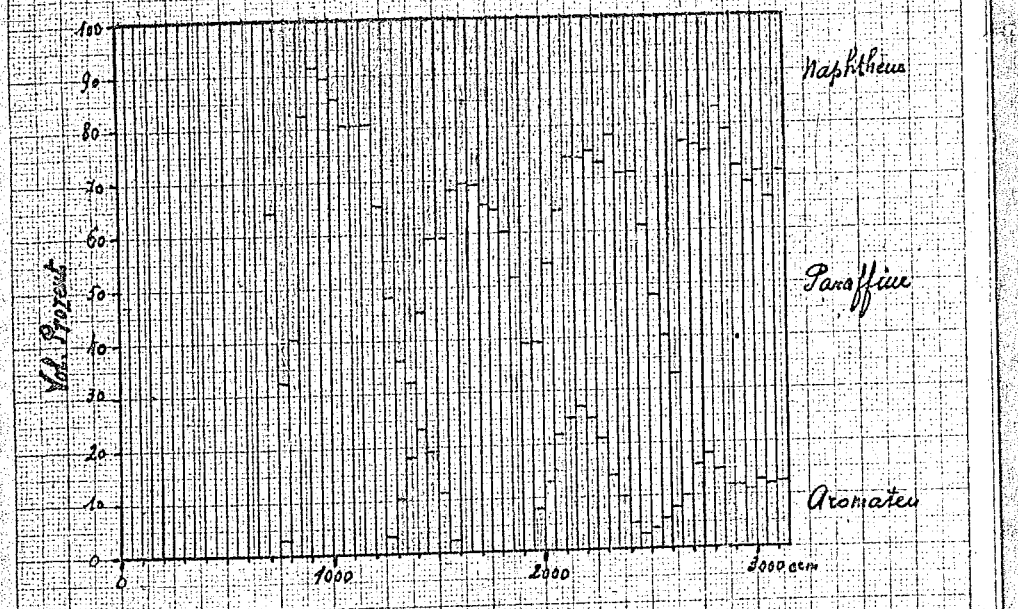
7482



I.G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft,
Ludwigshafen a. Rhein.

7463

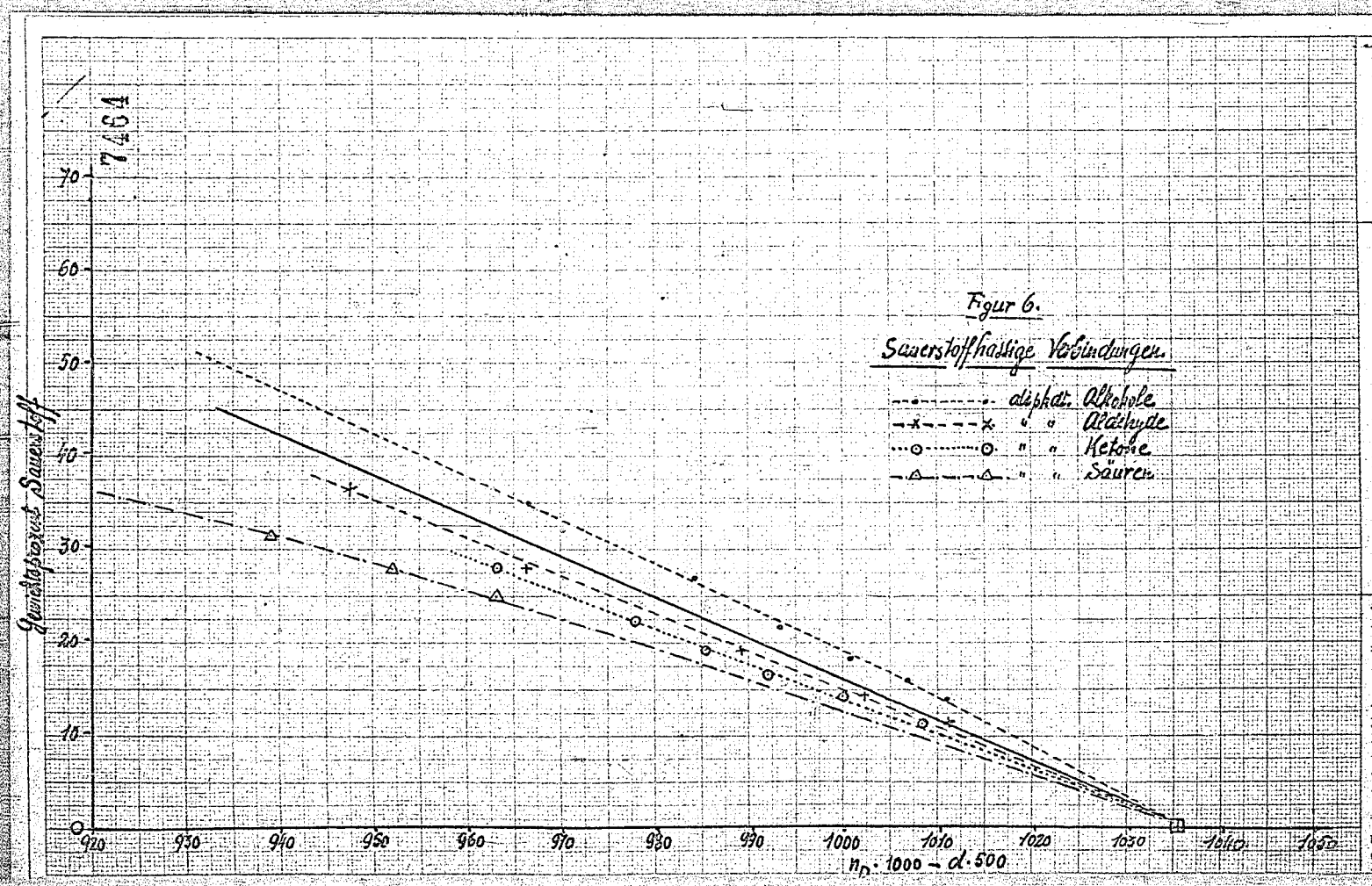
Figur. 5.



I.G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft,
Ludwigshafen a. Rhein.

DIN-Format A 4 P (210 x 297 mm)

7464



Figur 6.

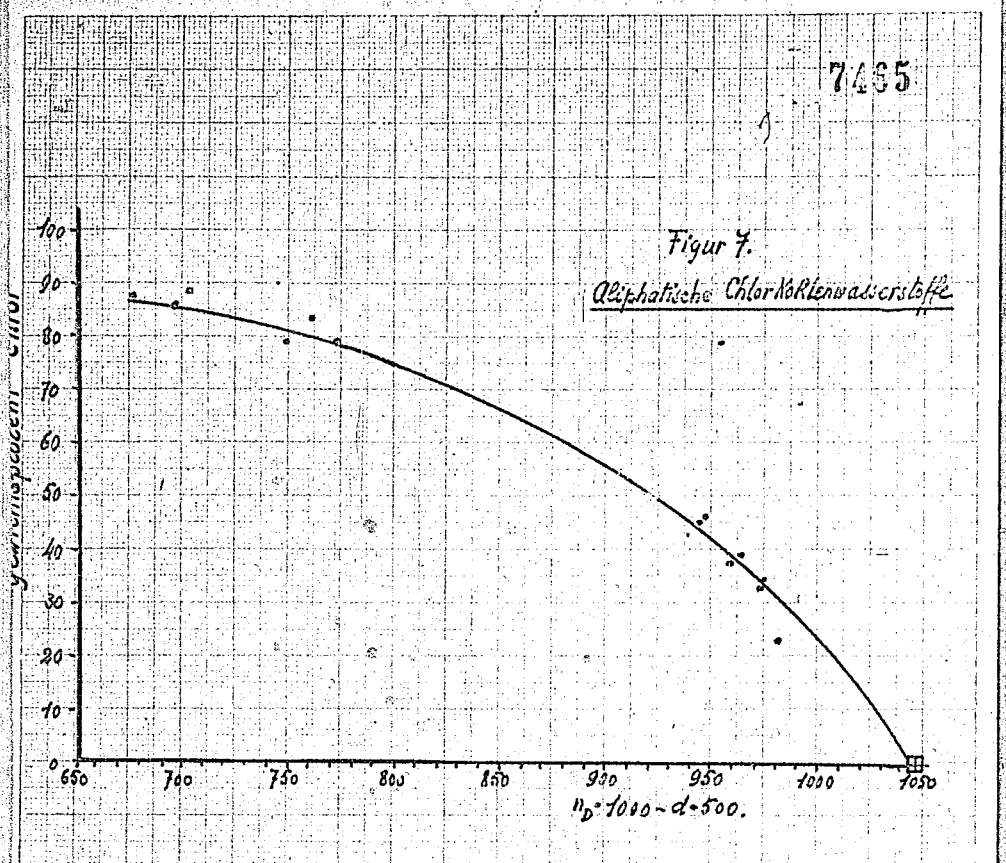
Sauerstoffhaltige Verbindungen.

- diphkt. Alkohole
- " " Aldehyde
- " " Ketone
- " " Säuren

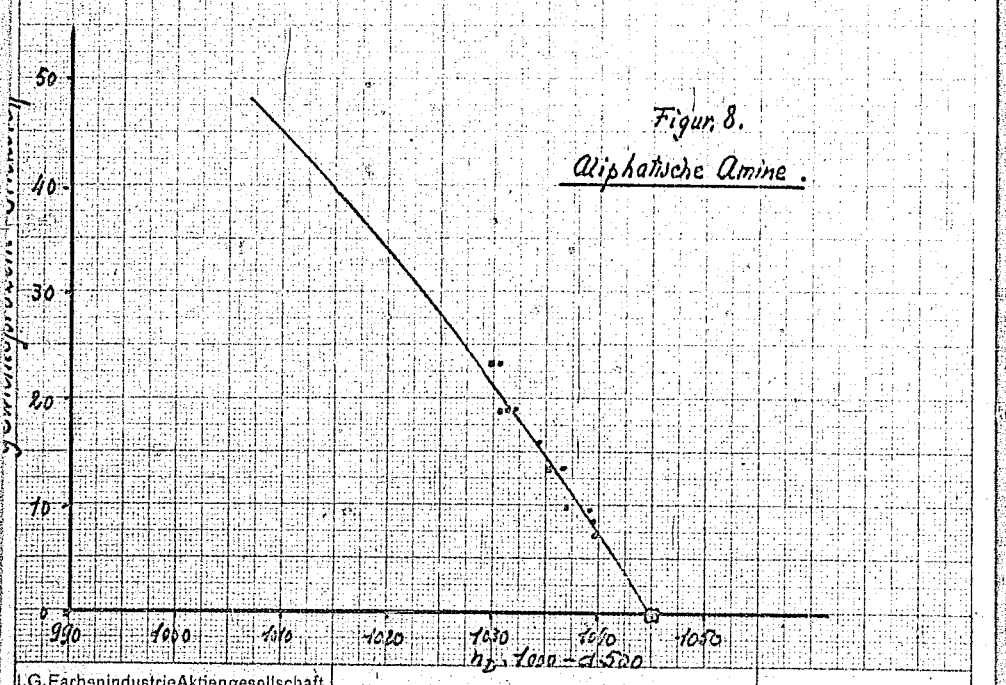
I.G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft, Ludwigshafen a. Rhein.

7

7465



Figur 7.
Aliphatische Chlorkohlenwasserstoffe



Figur 8.
Aliphatische Amine.

I.G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft,
Ludwigshafen a. Rhein.

Hochdruckversuche
1694

AMMONIAKLABORATORIUM OPPAU

Hochdruckversuche

Labor-Bericht Nr. 1694

19. Oktober 1942

Herrn

Dir. Dr. Pier

z. Verbleib

7466

Dr.Leithe.

Die Bestimmung des Gehaltes an Aromaten, Naphthenen und Paraffinen in Benzin aus Dispersion, Refraktion und Dichte.

9.11.42 Frl. Dr. Henkelo
24.11.42 Frl. Dr. Höring
25.11.42 "
1.12.42 "
4.3.43 "
5.3.43 "
12.3.43 "
7.5.43 "
13.4.43 "
20.4.43 "
30.4.43 "
30.4.43 "

19.11.42

Ammoniaklaboratorium Op.

17. März 1943

7467

Aktennotiz.

Betreff: Bericht Nr. 1694 von Dr. Leithe.

Die beiden Verfahren von Dr. Leithe (Labor.Bericht Nr. 1694) und Dr. Seidler (Labor.Bericht Nr.1689), mit Hilfe von Brechungsindex, Dispersion und Dichte die Zusammensetzung von Benzinen zu ermitteln, wurden unabhängig voneinander gefunden und ausgearbeitet. Der Unterschied besteht darin, dass Dr. Leithe zur Ermittlung des Paraffingehaltes den Ausdruck (n - 1): d benutzt, während Dr.Seidler zum gleichen Zweck den KD-Wert= n . 1000 - d . 500 - 1030 verwendet.

In einer gemeinsamen Besprechung der beteiligten Herren wurde festzustellen versucht, ob die eine Berechnungsweise gegenüber der anderen irgendwelche entscheidenden Vorteile besitzt. Dabei stellte sich heraus, dass dies nicht der Fall ist. Eine Erleichterung für die praktische Anwendung bedeutet jedoch das in dem Bericht Dr.Leithe aufgestellte Dreieckskoordinatensystem. Ausserdem wurde von Dr. Leithe durch einige methodische Verfeinerungen (Einführung der wechselnden Gruppenwerte für verschiedene Siedebereiche auch für die Paraffine) und Berücksichtigung von Fehlerquellen (Abweichung von der Mischungsregel bei benzol- und toluolhaltigen Benzinen) erstmals eine höhere Genauigkeit der Ergebnisse erzielt. Für die Praxis kann daher dieses von Dr.Leithe aufgestellte Dreieckskoordinatensystem empfohlen werden, da ein analog mit Hilfe des KD-wertes berechnetes System demgegenüber zu keinen grundsätzlich anderen Ergebnissen führen würde.

Die zum Teil erheblichen Fehler, auf die im Bericht Dr.Leithe, Tabelle II, Spalte VIII nach der Berechnungsweise von Dr. Seidler hingewiesen ist, haben ihren Grund in erster Linie darin, dass die Abweichung von der Mischungsregel, die allerdings bei den von Dr.Seidler geprüften aromatenarmen Benzinen unbedeutend ist, nicht berücksichtigt wurde. Ferner wäre es bei aromatenreichen Mischungen erforderlich gewesen, für die Aromaten nicht eine summarische Gruppenkonstante einzusetzen, sondern je nach dem Siedebereich die Einzelwerte für Benzol und Toluol, wie es auf Ste. 3 des Berichtes von Dr.Seidler angegeben ist. Durch Verwendung versohiedener Gruppenwerte bei Paraffinen und Naphthenen je nach dem Siedebereich lassen sich die Ergebnisse weiter verbessern.

Bei der Aufstellung der Gruppenwerte stösst man jedoch auf Schwierigkeiten, die beide Berechnungsweisen in gleichem Umfange treffen. Als Unterlagen für die Ermittlung der Gruppenwerte dienen ja die in der Literatur angeführten Konstanten der Einzelkohlenwasserstoffe. Diese zeigen aber so starke Abweichungen voneinander, dass für die Aufstellung der Gruppenwerte ein hohes Mass von Unsicherheit besteht. Auch sind die Abweichungen einzelner Kohlenwasserstoffe vom Mittelwert teilweise recht erheblich. Allerdings werden sich in einem Gemisch, das aus vielen Einzelkohlenwasserstoffen zusammengesetzt ist, die Fehler häufiger gegenseitig aufheben. Eine Fehlerbreite von 2 - 4 % kann jedoch nur in günstigen Fällen erwartet werden. Es kann also auch nach dem heutigen Stand das beschriebene Verfahren nicht als eine völlig exakte Analysenmethode angesprochen werden, sondern es werden, worauf in dem Bericht von Dr.Seidler, Ste. 8 schon hingewiesen wurde, gute Näherungswerte erhalten, wie sie bisher in so einfacher Weise nicht zu bestimmen waren, zumal die bisher **bekannten** Verfahren (Anilinpunktmetode !) mit noch wesentlich höheren Fehlern behaftet sind.

i.V. Ilgl

7468

AMMONIAKLABORATORIUM OPPAU

19. Oktober 1942

AMMONIAKLABORATORIUM OPPAU

19. Oktober 1942
Dr.Loi/Gs.

Die Bestimmung des Gehaltes an Aromaten, Naphthenen und Paraffinen in Benzin aus Dispersion, Refraktion und Dichte.

Übersicht

Es wird ein Verfahren angegeben, das ohne Zuhilfenahme chemischer Trennungen aus dem Brechungsindex n_D, der Dispersion und der Dichte eines in vier Fraktionen zerlegten Benzins dessen Gehalt an Aromaten, Naphthenen und Paraffinen liefert.

Hierzu werden die spezifischen Refraktionen $\frac{n-1}{d}$ und die spezifischen Dispersionen $\frac{n_F - n_C}{d}$ berechnet und an Hand beiliegender Dreieckskoordinatenblätter unmittelbar die Gewichtsprozente der genannten Stoffklassen erhalten. Durch Berücksichtigung verschiedener Fehlerquellen konnte der mittlere Fehler auf etwa 2 - 4 % eingeschränkt werden, was durch zahlreiche Messungen an selbst hergestellten Mischungen bewiesen wurde.

Damit dürfte das neue Verfahren nicht nur die raschere, sondern auch die derzeit genaueste Bestimmung der genannten Stoffklassen in Benzinen ermöglichen.

Das Verfahren wird im Analyt.Labor. Heydebreck laufend verwendet und soll auch auf andere Stoffgebiete ausgedehnt werden.

gez. G. Wietzel

In der Benzinanalyse war es bisher zur Bestimmung des Gehaltes an Aromaten, Naphthenen und Paraffinen üblich, zunächst die Aromaten mit Schwefelsäure oder Salpeter-Schwefelsäure zu entfernen, ihre Menge aus der Volumabnahme oder aus der Änderung physikalischer Eigenschaften (Anilinpunkt, Dichte usw.) zu bestimmen und im Rest-Benzin auf Grund von Anilinpunkt, Dichte oder Refraktion den Gehalt an Naphthenen und Paraffinen zu ermitteln.

Neuerdings haben Grosse und Wackher[1] ein sehr einfaches und genaues Verfahren zur Bestimmung der Aromaten auf Grund von Dispersionsmessungen angegeben. Die spezifische Dispersion $\frac{n_F - n_C}{d} \cdot 1000$ beträgt nämlich bei Aromaten etwa 190, bei Naphthenen und Paraffinen im Benzinbereich dagegen - unabhängig von ihrer Konstitution - etwa 99, so daß eine einfache Dispersionsmessung den Gehalt an Aromaten unabhängig vom Mengenverhältnis zwischen Naphthenen und Paraffinen liefert. Für gleichzeitig vorhandene Olefine wird auf Grund der Bromzahl eine Korrektur angebracht. Das Verfahren vermeidet demnach eine Abtrennung der Aromaten vom Restbenzin, wenn es sich nur um die Bestimmung der Aromaten handelt; zur Bestimmung des Mengenverhältnisses zwischen Paraffinen und Naphthenen wäre aber die Isolierung des Restbenzins trotzdem nötig.

Aber auch im letzteren Falle könnte die chemische Abtrennung der Aromaten vermieden werden, wenn es gelingt, eine zweite physikalische Konstante zu finden, bezüglich der sich die Naphthene (oder auch die Paraffine) ihrerseits von den beiden anderen Stoffklassen möglichst weitgehend unterscheiden. Auf Grund solcher zweier voneinander unabhängiger Meßgrößen könnte dann der Gehalt an den drei Benzinkomponenten berechnet werden, ohne daß eine Isolierung oder Abtrennung einer Komponente nötig wäre.

Eine Durchsicht der physikalischen Konstanten der Benzinkohlenwasserstoffe ergab als hierzu besonders geeignete zweite Bestimmungsgröße die spezifische Refraktion, für die der bequem zu berechnende Ausdruck nach Landolt-Lindstone-Dale $R = \frac{n-1}{d}$ hinreichend genau ist. Die Verwendung der Ausdrucken nach Lorenz-Lorentz $\frac{n^2-1}{(n^2+2)d}$ bringt in diesem Falle keine Vorteile.

---

1) A.V.Grosse und R.C.Wackher, Ind.Eng.Ch.Anal.Ed.Bd.11, 614 (1939)

./.

Die Eignung der spezifischen Refraktionen ergibt sich aus folgenden Überlegungen:

1) Es sind keine quantitativen Maßgrößen erforderlich, da sowohl n_D als auch d schon zur Berechnung der spezifischen Dispersionen nach den Tabellen zum Abbe-Refraktometer notwendig sind.

2) Innerhalb der Siedegrenzen, die für die Aromatenbestimmung erforderlich sind (65-95°, 95-122°, 122-150°, 150-200°), liegen die individuellen n-Werte für Naphthene einerseits, für Paraffine andererseits sowie für Aromaten - unabhängig von ihrer Konstitution - so nahe beisammen, daß die Bildung eines allgemein gültigen Mittelwertes für jede Klasse ohne größere Fehler möglich ist. Dagegen unterscheidet sich der so gebildete Mittelwert für Naphthene (0,5480) derart von den der Paraffine (0,5660) bezw. Aromaten (0,5700), daß der eingangs gestellten Forderung nach einer von der spezifischen Dispersion weitgehend unabhängigen zweiten Bestimmungsgröße ausreichend Rechnung getragen ist. Die Bestimmung von F ist auf etwa ± 2-3 Einheiten der 4.Dezimale genau ausführbar.

3) Aus der Tatsache, daß die spezifischen Refraktionen der Aromaten und Paraffine nahe beisammen liegen, sich ihrerseits aber erheblich von den Naphthenen unterscheiden, ergibt sich, daß ein Fehler in der Bestimmung der Aromaten, der bei Verwendung des Abbe-Refraktometers zur Dispersionsmessung immerhin etwa 2-5 Einheiten der Aromaten-Prozente betragen kann, den auf Grund der spezifischen Refraktionen erhaltenen Naphthengehalt überhaupt nicht merklich und den gefundenen Paraffingehalt etwa in gleichem Ausmaß, aber mit verkehrtem Vorzeichen belastet. Es liegen demnach für ein indirektes Bestimmungsverfahren durchaus günstige Verhältnisse vor.

Als Grundlage zur Berechnung des Gehaltes eines Stoffes in Mischungen aus einer spezifischen Meßgröße der Mischung und den entsprechenden bekannten Meßgrößen der Komponenten dient die Mischungsregel, aus der sich im vorliegenden Fall folgende Formel I. ableiten läßt:

$$\text{Gew.-\% Paraff.} = \frac{100(R_{\text{Gemisch}} - R_{\text{Naphth.}}) - \text{\% Arom.}(R_{\text{Arom.}} - R_{\text{Naphth.}})}{R_{\text{Paraff.}} - R_{\text{Naphth.}}}$$

Zunächst mußte aber geprüft werden, ob die Benzin-Komponenten in ihren Mischungen der Mischungsregel überhaupt gehorchen, d.h. rein addi-

./.