

100000002

BAG # 2463

30/4.03

1. KETONE

PEROXIDE

I. G. Ludwigshafen

100000003

Technische Abteilung

BAG

Target

An

Herrn Direktor Dr. Müller-Cunradi.

M

2463

-30/4.03

G e h e i m !

Ihre Zeichen

Ihre Nachricht vom

Unsere Nachricht vom

Unser Hausruf

Unsere Zeichen

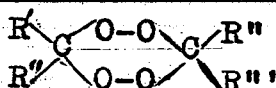
Ludwigshafen a. Rh.

TA/TPr.Op 471.Dr.Ro. 16.3.1942.L.

Betreff Ketonperoxyde.

Fortsetzung des Berichts vom 26.11.1941. -Di-n-propylketonperoxyd-

Die Fortsetzung der Versuche zeigte, daß dieser Stoff gut kristallisiert und durch Übersättigung eine zu hohe Löslichkeit vorgetäuscht war. In Wirklichkeit liegt sie in Schwerbenzin und Dieselöl bei -5° unter 9%. Die Kältebeständigkeit reicht also nicht aus. Dagegen konnte das Gemisch der Ketone (Fraktion 200-225) aus Fettsäure der Paraffin-Oxydation bisher in keinem von drei Schwerbenzinen zur Kristallisation gebracht werden, obwohl man mit dem steigenden Molekulargewicht (die Ketone der Fraktion haben die Durchschnittsformel $C_{10}H_{20}O$) einen höheren Schmelzpunkt und steigende Kristallisationsfähigkeit erwarten sollte. Die Erklärung dürfte der Befund des franz. Patentes 862 070 der Bataaf'schen Petroleum M geben, daß nämlich die Ketonperoxyde gemischte Di- und Trimere, z.B.



bilden können. Beim Vorliegen von $n=4$ verschiedenen Ketonen können also $S_1^n = 4+3+2+1 = 10$ und $S_2^n = n \times (n+1) = 20$ Trimere entstehen. Die Kristallisationsfähigkeit eines solchen Gemischs ist natürlich gering. Von der Keton-Fraktion von $225 - 250^{\circ}$, die vermutlich hauptsächlich die normalen Ketone $C_{10}H_{20}O$ enthält, wurden dagegen aus einer 15% Peroxyd enthaltenden Lösung in Leuna Spezial-Dieselöl D 641 bei etwa -20° eine Kristallisation erhalten. Diese Kristalle schmolzen unscharf bei $45-55^{\circ}$, waren ähnlich unempfindlich gegen Reibung und Stoß wie $(C_7H_{14}O_2)_2$ und sind vermutlich entsprechend der größeren Zahl C-Atome von etwas geringerer Explo-

Herrn Dir. Dr. Müller-Cunradi.

2463

16.4.1948 L.

sivkraft als dieses, das bei der Prüfung im Bleiblock dem Ammon-Nitrat entspricht.

Da die Ketone aus der Paraffin-Oxydation noch nicht in genügender Menge greifbar sind, liegt es nahe, wieder auf Butanonperoxyd zurückzugreifen und, wie es auch in dem franz. Patent 862 974 der Bataaf'schen vorgeschlagen wird, es in Lösung zu oxydieren, obwohl wegen der Wasserlöslichkeit der niederen Ketone die Gefahr nachträglicher hochexplosibler Ausscheidungen besteht. Bei aus reinem Butanon in D 641 bei -15° hergestelltem Peroxyd (Ausbeute 72%) konnten wir Kristallisation bei einem Gehalt von 34% Vol bei -75° C nicht erzielen. Die Cetanzahl des auf 25%^(Vol) verdünnten Produkts betrug 260, lag also weit höher als bei Dr. Andrussow's R 130. Verwendet man nach dem Vorschlag von F.P. 862070 ein Gemisch von Butanon und Aceton, so konnten wir eine Lösung von 27% Gehalt und der Cetanzahl 230 (bei 9% 140) in Leuna-Dieselöl D 641 erhalten, die erst bei -15° explosives trimeres Acetonperoxyd auskristallisieren läßt. Da wegen der Kältebeständigkeit des Lösungsmittels man auf verhältnismäßig nieder siegende K.W. angewiesen ist, muß man leider bei allen Ketonen stets (z.B. bei Spritzern) auf Ausscheidung von Kristallen oder Ölen mit explosiven Eigenschaften rechnen, wenn diese auch nicht immer reibempfindlich sind. Ebenso würden natürlich alle Peroxyd-Lösungen beim Erhitzen oder Überhitzen sich unter Energie- u. Druck-Entwicklung zersetzen.

Korrosionsversuche.

Die Fortsetzung der Korrosions-Versuche bei 20, 50 u. 150° ergab auch weiterhin befriedigende Resultate mit den früheren und folgenden neu ausgesuchten Sonder-K.W.:

Öl Nr.	Bezeichnung	Herkunft	Kristall.- Beginn	Siedegrenze 5-95%	Jodzahl	Cetanzahl rein.
D 637	DKI	Leuna	-21	156-296	2,28	38
D 641	Spez. Dieselöl	"	-31	165-264	2,43	45
D 645	" "	Brabag, (Zeitz)	-34	163-322	2,74	52
D 656	Ruhrbenzin A.G. →		-31	172-247	2,48	70

Herrn Dir. Dr. Müller-Cunradi.

16.3.1942.L.

Sowohl das in Lösung von D 641 hergestellte Butanon-Aceton-peroxyd-Gemisch als auch das reine Butanperoxyd in D 641 zeigten im Gegensatz zu den früheren Andrussow'schen Präparaten bisher keine Korrosion.

Analytisches (vgl. auch Anlage 1.)

Eine Methode zur analytischen Bestimmung wurde nicht gefunden. Weder U-V noch Infra-Rot-Spektroskopie erlaubt, auch beim Vorliegen reiner Ketone, bzw. Ketonperoxyde eine Gehaltsbestimmung der CO bzw. Peroxyd-Gruppe.

Explosivstoff-Eigenschaften siehe Anlage von Dr. Stadler.
Motorisches siehe Anlage von Dipl.-Ing. Köhler.

Ergebnis.

Eine technische Darstellung von Mischungen höherer Ketonperoxyde in Lösungen von K.W. bestimmter Anforderungen ist möglich, ebenso von Butanon-peroxyd in Lösung. Es ist die Gefahr bei der Handhabung der niederen reibempfindlichen Peroxyde größer, während die höheren ihre Gefährlichkeit vom Grade des Ammonnitrats erst unter ungünstigeren, aber leicht möglichen Bedingungen zeigen. Bei einer Beschränkung der Konzentration auf eine der Cetanzahl 150 entsprechende (etwa $\frac{1}{3}$ der für 200 nötigen) wäre die Gefahr explosiver Ausscheidungen wohl gering. Korrosion von Eisen wurde nicht beobachtet.

Motorisch sind Spitzendruck u. Druckanstieg bei Dipropyl-Ketonperoxyd schlechter als bei Butanperoxyd und auch schlechter als bei R 200 und 300.

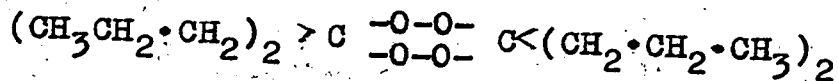
3 Anlagen.

- Ø Herrn Prof. Wilke
- " Herrn Dr. Wietzel
- " Dipl. Ing. Köhler
- " Herrn Dr. Roth.

Eigenschaften von Di-n-propylketonperoxyd (C₇H₁₄O₂)₂

Molgewicht kryoskopisch in Benzol gefunden 263.

Es ist also dimolekular (theoretisches M.G. 260)^x) und vermutlich



Schmelzpunkt + 53°C.

Verbrennungswärme H_o = 8295

H_n = 7715.

Molekulare Vw. (g Mol = 130) = 1078

Unterschied gegen die molekulare Verbrennungswärme von Heptan -51
von Dipropylketon +24.

Motorisches Verhalten, s. Bericht Dipl.-Ing. Köhler (Anlage 3,

10% erhöhen die Cetanzahl von RCH-Öl von 86 auf 160.

(Die Cetanzahl von reinem Dipropylketon ist richtig 17.

Gehalt an unverändertem Keton drückt also die Cetanzahl stark herab)

Gehaltsbestimmung.

Eine chemische Methode ist nicht gefunden worden. Ein charakteristisches U.V. Spektrum ist nicht vorhanden. Im Infra-Rot verschwindet die Ketonbande bei 5,7 μ und neue Banden bei 9,9; 10,3; 10,9 treten auf (vgl. Bericht Dr. Luft, Betriebskontrolle Nr. 42001 v. 27.2.42). Eine annähernde Bestimmung ist aber unmöglich, da in den erhaltenen Oxydationsgemischen ein weiteres störendes Produkt enthalten zu sein scheint, vermutlich ein Ketonalkohol, sodaß infolge Verschiebung und Verbreiterung der Ketonbande eine Bestimmung des Ketongehalts und damit auch Ausschaltung der Untergrund-Absorption bei der Peroxyd-Bande unmöglich ist. Möglicherweise ist auch in der Lösung, da nur ein Teil zur Kristallisation zu bringen war, noch ein trimeres Peroxyd in unkristallisierter Mischung mit Dimeren vorhanden.

Anlage 2.

100000007

Abschrift.

BAG

Target

I.G.Ludwigshafen/Rhein.
Technische Abteilung

2463

- U/4.03

An

Herrn Dr. Rudolf Roth, Analyt. Labor, Op 471.

TA/HV Op 39.

26.1.1942. St.

Betreff: Die Explosivstoff-Eigenschaften von
n-Dipropylketonperoxyd.

Das zur Untersuchung übergebene Produkt ist nicht reibungs-empfindlich.

Die Verpuffungstemperatur beträgt ca. 215°C.

Die Schlagempfindlichkeit, gemessen mit dem 2 kg-Fallhammer, ist größer als 80 cm. Bei dieser Fallhöhe und darüber trat auch bei Zumischung von Glaspulver keine Explosion ein.

Die Bleiblockausbauchung ist etwa 150 ccm netto. Wegen der geringen Substanzmenge konnte nur eine Bestimmung gemacht werden. Bei der Zersetzung des Produkts im Bleiblock und teilweise auch bei der Fallhammerprobe trat deutlicher Geruch nach Buttersäure auf. Zum Vergleich sei angeführt, daß die Ausbauchung unter gleichen Bedingungen für Ammonsalpeter etwa 150 ccm und für Knallquecksilber etwa 125 ccm beträgt.

Im offenen Tiegel erhitzt, schmilzt das n-Dipropylketonperoxyd zunächst und verpufft dann bei weiterem Erhitzen ohne merkliche Wirkung.

Ein abschließendes Urteil, insbesondere über die Brisanz der Detonation des Peroxyds im abgeschlossenen Volumen, könnte erst nach Ausführung weiterer Versuche abgegeben werden. Es kann jedoch gesagt werden, daß das angelieferte Produkt vollkommen handhabungssicher ist

gez. Stadler.

Untersuchung der Verbrennungseigenschaften
von Dipropylketonperoxyd.

Das uns zugegangene RCH-Dieselöl mit Di-propylketonperoxyd wurde mit R-CH-Dieselöl noch etwas weiter verdünnt, bis es die gleiche Cetanzahl von CaZ 185 wie der bisher hauptsächlich verwendete Zündkraftstoff R 300 besaß. Die Mischung bestand damit aus:

18,5 Vol% Di-propyl-ke-ton-peroxyd + 81,5 Vol% RCH-Dieselöl.

Heizwert $H_u = 9700$ kcal.

R. 300

" = 6900 " .

Damit konnten nunmehr beide Zündkraftstoffe bei gleicher Verdichtung = 7,1 und gleichem Zündverzug auf ihre Zünd- und Verbrennungsgeschwindigkeiten, gekennzeichnet durch die Steilheit des Druckanstieges und die Höhe des Spitzendrucks untersucht werden. Der Einfluß der verschiedenen Heizwerte der beiden Zündkraftstoffe wurde durch verschieden große Einspritzmengen ausgeglichen, sodaß also jeweils der gleiche Energiegehalt in den Motor eingespritzt wurde. Die Versuche wurden am I.G.-Prüfdiesel durchgeführt.

Das Ergebnis dieser Versuche ist in ^{beiliegender} ~~nachstehender~~ Abbildung wieder gegeben. Das RCH-Dieselöl mit 18,5 Vol% Dipropylketonperoxyd hat den etwas flacheren Druckanstieg und den kleineren Spitzendruck gegenüber Zündkraftstoff R 300. Dies bedeutet, daß die Zündgeschwindigkeit und der Verbrennungsablauf etwas langsamer sind wie mit Zündkraftstoff R 300. Auf der gleichen Abb. sind von früheren Versuchen (siehe Bericht Nr. 467) die Druckanstieg und Spitzendruckwerte von R 200, R 300 und R 110 (R 110 = RCH-Dieselöl + 10 Vol% Butanonperoxyd von Dr. Andrussow) wieder gegeben. Für R 110 wurden damals steilerer Druckanstieg und höherer Spitzendruck als für ~~R 300 und R 200, die beide gleich waren, gemessen.~~ RCH-Dieselöl mit Dipropylketonperoxyd ist hingegen träger in der Verbrennung.

Es ist jedoch erwünscht, daß der Zündkraftstoff bei seiner Entzündung möglichst rasch verbrennt und auf kleinem Raum eine hohe Flammentemperatur entwickelt, um der Wirkung der Zündkerze, die er ersetzt, gleichzukommen. Diketonperoxyd scheint hierfür weniger geeignet zu sein wie R 200, R 300 und Butanonperoxyd.

gez. Köhler.

Anlage:

1 Abbildung.