

TITLE PAGE

4. Analytische und präparative Feintrennung von Kohlenwasserstoffgemischen.
Analytic and preparative separation of hydrocarbon mixtures.

Frame Nos. 638 - 697

(4)

63

Herrn Dr. Peters Paul Hochdruck
Exemplar Nr. 33

SK

Bericht zur 2. Arbeitsgemeinschaft
Analytische und Präparative Bestimmung von Kohlen-
wasserstoffgemischen

M. K.

entf. Beilage Nr. 1 unten

Zur Rahmen dieser Tagung wurde ich beauftragt, Ihnen über meine Methoden zur Abtrennung und Bestimmung von Kohlenwasserstoffen aus Gemischen zu berichten. Diese Methoden sind von meinen Mitarbeitern und mir im letzten Semester im Werke Oppau ausgearbeitet worden, um Einblick zu bekommen in die Zusammenfetzung der Drucköle, die durch variierte Bedingungen der Methanolsynthese entstehen, der Produkte, die man daraus herstellt, und der durch thermische Spaltung gewonnenen Cracköle. Da bei den letzteren auf Kohlenwasserstoffverbindungen kommen auch bei der Kohlenwasserstoffreinigung als unbeständige Zwischenglieder vor. Da Cracköle im Auslaub in sehr großem Umfang hergestellt werden, so war es wichtig festzustellen, welche Einzelbestandteile enthalten sie und wie lassen sich diese Einzelbestandteile rechnerisch auswerten oder auf welche Auswirkung von Seiten des Auslandes muss man sich vorbereiten.

Da analytische Methoden zum Beweis auch ungenügende Beispiele bedürfen, habe ich Ihnen diese in Beilage mit diesem Bericht zur Hand gegeben.

Ich hoffe diese Methoden etwas in der Praxis zu

wie sie bei uns entstanden: die Feinfraktionierung durch Destillation mit dem Oppauer Apparat, dessen kleinste Ausführung ich Ihnen hier vorzeige, die Bestimmung der Olefine, der Diene, diese letzteren kommen, außer dem Butadien hauptsächlich in den Produkten der chemischen Spaltung vor und zum Schluss gebe ich Ihnen ein Beispiel der Untersuchung eines vielgliedrigen CO-H_2 -Druckes.

Feinfraktionierung.

➔ Beilage S 2

Unser Fraktionierapparat ist entstanden aus dem folgerichtigen Ausbau der Grundzüge des Halmschen Apparates: Beide Wände, an denen die Dämpfe vorbeiströmen sind vom siedenden Bad umgeben. Die Wärmezufuhr, die dieses Bad im Sieden hält, wurde nicht durch die Destillationsdämpfe sondern durch eine eigene gleichmäßige Heizung - eine elektrische - besorgt. Hierdurch wird der Apparat auch für sehr kleine Mengen in gleicher Wirksamkeit brauchbar. Zunächst hatte ich nur einen engen Ringraum, ohne eingelegte Spirale benutzt, dann durch Einbau einer zweigängigen Spirale eines Pt-Drabtes den Weg der Dämpfe verlängert und zwangsläufiger auch bei kleinen Dampfgeschwindigkeiten gemacht. Die beste Lösung stellt aber die auch im Wilmorapparat benutzte geschliffene Glasspirale dar, die auf dem inneren Rohr aufgeschmolzen ist. Sie dichtet am besten ab, erfordert aber auch, besonders bei dem großen Typen, eine große glasbläserische Kunstfertigkeit. Metalldrähte, z. B. Ag kann man je nach dem Destillat auch verwenden. Die Trumfächer leidet darunter kaum, mir eig-

Beilage S. 5

Beilage 8.7

nen sich diese Destillate nach unseren Erfahrungen nicht an spektroskopischen Untersuchungen. Glasgefäßschmelze sind ungeeignet. Voraussetzung zur genauen Trennung sind: konstanter Druck, am besten für jeden Apparat eine eigene Pumpe! Schema der Anordnung, Druckregler und verschiedene Ausführungen finden Sie in der Beilage zusammenge stellt. Die Temperatur regelt man am besten nach dem Unter- oder Oberdruck des konstant siedenden Bades, der sich genauer messen läßt, als unsere meist so ungenauen Thermometer.

Beilage 8.8

Als Feinfraktionierbeispiel gebe ich die Trennung von gleichen Teilen o-, m-, p-Kyrol. Nach dreimaligem Fraktionieren war etwa die Hälfte des o-Kyrols als 95%iges Produkt als Nachlauf gewonnen, der Vorlauf bestand aus o-freiem m- u p-Kyrol. Das kernäre Gemisch des Hauptlaufes ließ sich nicht weiter trennen. Die Kyrolgehaltsbestimmungen sind raman-spektroskopisch gemacht.

Wir können mit diesem Laboraufsatz besser kommen, als es unsere großen Betriebskolonnen gekönnen, bisher war dies umgekehrt. Wir haben diese Oppauer Kolonne nun auch betriebstechnisch ausgeführt, sie leistet hier mindestens das Gleiche wie im Kleinen was die Trennfähigkeit betrifft.

Olefine

Ich bespreche nun die Analyse der Olefine in Kohlenwasserstoffgemischen. Die uns geläufige Chemie der Kohlenwasserstoffe in der Farb- und Klebstofftechnik ist ja ganz überwiegend eine Chemie der Aromaten. Das Cracken von Erdölen und Teeren und die synthetischen K.W. aus CO u. H₂

oder deren Weiterverarbeitungsprodukte bieten nun eine Rohstoff-
 quelle, hiervon sind die Olefine der Menge und der Reaktions-
 fähigkeit nach die wichtigsten. Wie kann man nun in
 einem chemischen Kollektiv wie es z. B. doch ein Cracköl
 darstellt, das man durch Feinfraktionieren in die einzel-
 nen Gruppen zerlegt hat, die einzelnen chemischen Iso-
 meren bestimmen. Um eine Grundlage zu gewinnen, stell-
 ten wir uns die Aufgabe die einzelnen Isomeren der Pen-
 tene aus Gemischen zu bestimmen, in der Hoffnung dann
 von da aus auch Wege für die Hexene und Heptene zu finden.
 Nun, ganz so vollständig ließ sich diese Aufgabe nicht lösen,
 indessen konnten wir Pentene und Hexene in naturvor-
 warden Gruppen zusammenfassend bestimmen. Als wir
 diese Aufgabe vor etwa zehn Jahren aufgingen, schlug uns
 Prof. Mohr vom Untersuchungslabor zu vor, dies durch
 Bromieren und Fraktionieren der Bromide zu versuchen.
 Dieser Weg hatte sich nicht bewährt; durch Bromieren entstehen
 nicht nur Additions- sondern auch Substitutionsprodukte, die
 sich noch dazu wieder leicht zersetzen und so wird das zu
 untersuchende Gemisch vielgearteter, was nach Möglichkeit zu
 vermeiden war. Wir konnten dann mit Erfolg die Addition
 von HBr und HONO nun mit Hilfe der Reaktionen, die
 vor einer Reihe von Jahrzehnten Michael und Zeidler
 an den bromierten Pentenen beobachtet hatten, die Pentene
 voneinander und von den Paraffinen in 4 Gruppen abtrennen.
 In einem geeigneten Reaktionsgefäß, einem V-Rohr mit

innerem Mittelschmelzer, das Sie hier sehen, wird das Olefin +
 Beilage 8. 9. Analysenschrift. Paraffingemisch zunächst mit $4\frac{1}{2}$ n. HBr gesättigt, die
 Br-aufnahme bestimmt und nun das tertiäre Bromid, das
 aus Trimethyläthylen und asym. Methyläthyläthylen entstan-
 den ist, mit H_2O zerlegt und durch Titration des entstan-
 denen HBr bestimmt. Nun werden mit bei 0° gesättigter
 HBr alle Olefine bromiert, das Paraffin durch Abgießen in
 den äußeren Schmelzer abgetrennt und bestimmt. Ist Iso-
 propyläthylen in dem Gemisch vorhanden gewesen, so ist aus die-
 sem durch Umlagerung tertiäres Bromid entstanden aus des-
 sen Bestimmung man unter Berücksichtigung des Umlage-
 rungsfaktors $\frac{1}{2}$, das Isopropyläthylen errechnen kann. Die
 übrige Br-aufnahme ergibt dann die Menge der gradket-
 tigen Pentene. Wir gewinnen so, außer der Paraffingruppe, drei
 Pentengruppen: 1. tertiäre Olefine, Trimethyläthylen, asym. Methyl-
 äthyläthylen, 2. Isopropyläthylen u. 3. gradkettige.

Beilage 8. 12. Schema

Bei den Hexenen kommt zu dieser 3 Gruppen noch eine
 vierte (IIa) zwischen der Isopropyläthylengruppe und der grad-
 kettigen hinzu: Tertiärbutyläthylen. Dies lagert sich näm-
 lich vor seiner Säure Bromids infolge der Perispirinalkohol-
 umlagerung in 2.3-dimethyl-2-butanol, nun, und
 dieser Alkohol geht unter diesen Bedingungen fast vollstän-
 dig in Tetramethyläthylen über. Weiter Einzelheiten zeigt
 das Schema. Über die Hexene hinaus haben wir diese Metho-
 de nicht angewandt, die Abtrennung durch einfaches Ann-
 sieden im V-trohr ist dann unvollständig.

Beilage 8 15

eine zweite Bestimmungsmethode für tertiäre Olefine ist die selektiv-katalytische Anlagerung von HCl oder HBr an einen Bariumchlorid oder -Bromid-Kontakt an dampfförmiges Olefin (Kriebichseu). Sie gestattet es z.B. geringe Schalte von Isobutylen aus Gemischen von andern Butenen als Halogenid quantitativ abzutrennen.

Beilage 8 16

eine weitere Bestimmungsmethode entstand aus der Tauschen Mercuriacetatmethode. Sie beruht darauf, daß primäre, sekundäre und tertiäre Olefine rasch, tertiäre und tertiäre mit benachbarten quaternären & langsam mit Mercuriacetat reagieren. Durch Titration der Essigsäure kann man die Reaktionsgeschwindigkeit bestimmen. Diese Methode ist von Wert, wenn man im Diisobutylen den Gehalt an 2.4.4 Trimethylpenten 1 neben 2 bestimmen will, oder z.B. bei der Wasserabspaltung von 1.1 Diisopropyläthanol.

Beilage 8 18 Tabelle

feststellen will, durch wieviel primäres Olefin, 1.1 Diisopropyläthanol. Das 2.3.4 Trimethylpenten 2 noch vorkommt ist.

Diene

Bei der Bestimmung der Olefine treten die Diene, besonders in dem Crackprodukt, als störende Verunreinigungen auf, die man vor der Olefinanalyse bestimmen und beseitigen muß. Nach der Dienbestimmung und -entfernung müssen vor der Fraktionierung auch die Peroxygruppen zerstört werden, denn diese würden die V-rohranalyse stören.

Beilage 8 19-28

Die Diene haben wir durch stufenweisen Zusatz von Ma-

Lein säureanhydrid und Abfieber zwischen jedem Zusatz getrennt und in die einzelnen Anteile durch mikrochemische Reaktionen oder durch Überführen in die Phthal säuren und deren Identifizierung bestimmt.

Beilage S 19

Die cyclischen Diene kann man auch, wie Dr. Köpfs festsetzte, durch Zusatz von α -Naphthochinon, das mit gradkettigen Dienem nur sehr langsam reagiert, für sich abtrennen. Von den acyclischen reagieren mit Malinsäure zuerst die verzweigten, zuletzt die gradkettigen. Diese Methode bewährt sich bei der Abtrennung und Identifizierung der geringen Schalte der Diene in den Crackölen.

Beilage S 28, 29

Liegen Diene in größerer Konzentration vor, muß die Diene bekannt, so kann man dieses titrimetrisch bestimmen, indem man das nicht umgesetzte Malinsäureanhydrid, das mit Wasser viel schneller hydrolysiert als die Alkylsäuren, unter bestimmten Vorichtsmaßregeln titriert.

Beilage S 30

In Paraffinmischungen einzelne Isomere zu bestimmen, ist besonders schwierig, in manchen Fällen aber besonders interessant und vor allem volkswirtschaftlich wichtig. So z. B. bei dem als Flugbenzin verwendeten Stockkan, dessen hohe Klopfestigkeit vom Gehalt an 2.4.4 Trimethylpentan abhängt. Da die Paraffine chemischen Reaktionen schwer zugänglich sind, hat man es hier vielfach vorgezogen, die Molekülspektren, ins besondere den leichtbestimmbaren und leicht auswertbaren Ramaneffekt zu benutzen. Die Ramananalyse ist ^{bei Nichtaromaten} anwendbar, wenn nur wenige am besten nicht

Paraffine

Beilage S 33

Beilage 8 36

Beilage 8 37

Beilage 8 35

mehr wie 3 Einzelbestandteile zugegen sind, von denen einer eindeutig überwiegt. Auch wir haben eine Anzahl technischer Jodkreme auf diesem Wege untersucht, um die unerwarteten Unterschiede in ihren Oktanzahlen erklären und können dabei zu neuen Ergebnissen. Zunächst wurden die 3 in Beilage 8 36 wiedergegebenen Proben mit dem Oppauer Apparat fraktioniert, dann die Fraktionen ramanuskopigraphisch untersucht. Schon die Fraktionszahlen in der Tafel zeigen, daß Probe II sehr einheitlich zusammengesetzt ist, während I u III aus zwei Komponenten in ungleicher Menge und einem Vor- und Nachlauf als merkbare Verunreinigungen bestehen. Die Hauptbestandteile wurden ramanuskopigraphisch v. Dr. Linn als 2.4.4 und 2.3.4 Krimelklyptan bestimmt und durch die Brechungsindices bestätigt. Erstere hat die OZ 100, das zweite von uns zum ersten Mal darin nachgewiesen und seine OZ zu reinem synthetisch hergestelltem zu 95 neu bestimmt. Die Verunreinigungen, die die OZ von III herabsetzen, befinden sich hauptsächlich im Nachlauf, daneben macht sich natürlich auch der höhere Gehalt an 2.3.4 Krimelklyptan geltend, eine OZ von 95 wird verlangt, es allein ist also nicht körnig.

Zusammengesetzte Gemische

Nachdem ich Ihnen nun einen Überblick über die von uns benutzten Methoden zur Trennung und Bestimmung von Olefinen, Dienen, Paraffinen gab, will ich Ihnen noch kurz zeigen - wobei ich in Einzelheiten besonders auf die Beilagen verweise - inwieweit man auf diesem Wege die man-

Beilage S. 41

nigfaltig zusammengesetzter $\text{CO}_2\text{-H}_2$ -Drucköl aufzuklären kann. Außer K.W. enthalten diese noch die O-haltigen Bestandteile: Alkohole und Säuren vor allem, die man vor der Untersuchung abtrennt und für sich bestimmt. Diese Abtrennung geschieht bei Alkoholen bis C_4 und den Säuren auf bekannte Weise. Für die höheren Alkohole und auch allgemein zur Bestimmung der OX-Zahl ist die von uns benutzte Methode mit Phtal-säureanhydrid statt Essigsäureanhydrid vorzuziehen. Nach Gewinnung der Ester werden diese mit Diazomethan in die gemischten Methyl Ester übergeführt, da diese weniger leicht hydrolysieren wie die Essigsäureester, ist die Menge unvorbrauchtes Phtalsäureanhydrid leichter zu bestimmen. Sie sind auch weniger leicht flüchtig und lassen sich so leichter von dem K.W. abtrennen.

Beilage S. 42

Für die vorletzte Tafel sehen Sie das Ergebnis an einem Öl graphisch dargestellt und in der letzten die Gegenüberstellung von mehreren

Beilage S. 50

Bei solchen Untersuchungen muß man sich immer vor Augen halten, daß man allgemeine Analyseregeln kennen gelernt hat, das sollen auch diese Ausführungen nicht. Man muß für jedes zu untersuchende Produkt die Wege sich passend wählen

Kern Op. 200. 14. 3. 40

Herrn Dr. Peters im Hochdruck

zutr. N. 33

Beilagen zum Bericht: Stern.

ff

Isolierung und Identifizierung von Kohlenwasserstoffen aus Gemischen nach neuen Methoden: 51 Seiten

auf der

2. Arbeitsgemeinschaft:

Analytische und Präparative Feintrennung

von Kohlenwasserstoffen.

Inhaltsangabe:

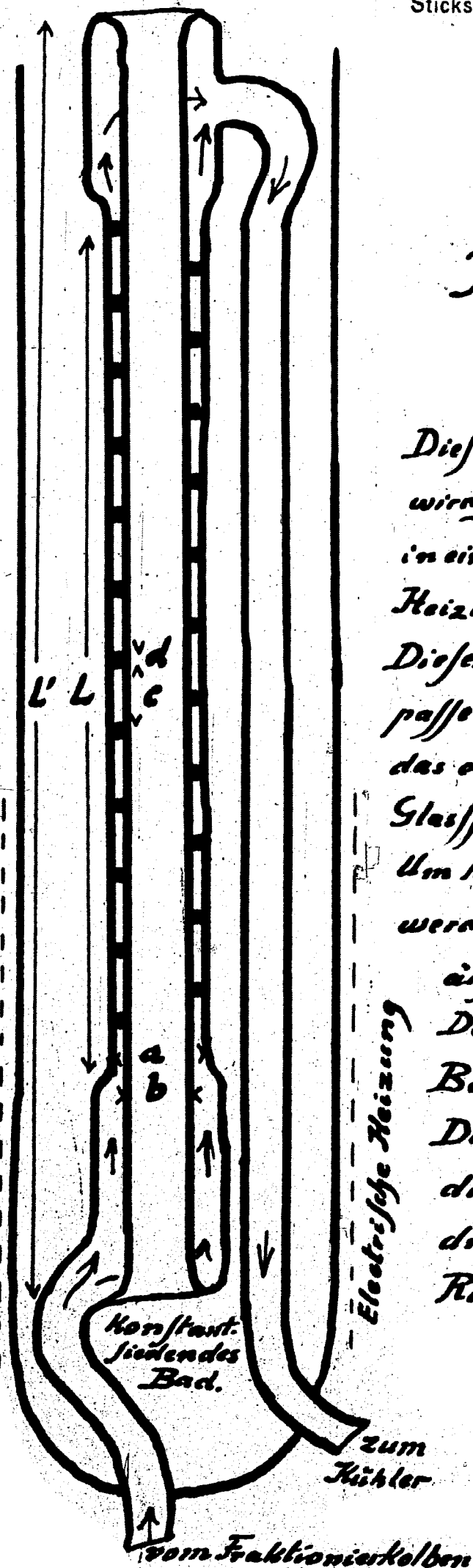
<u>Oppauer Feinfraktionieraufsatz</u>	Blge. 8. 2-6	<u>Bestimmung von Paraffin-KW</u>	Blge. 8.
Abtrennungsschema dazu	" " 7	Raman-spektrographische Untersuchungen	" " 33-35
Trennung v. o-, m-, p-Xylol	" " 8	Isoktanfraktionen Tafel (Raman)	" " 36
<u>Bestimmung der Olefine</u>	" " 9-10	Brennwertindizes	" " 37
V-Rohr	" " 11	<u>Trennung zusammengesetzter Gemische</u>	
Trennungsschema d. Pentene u. Hexene	" " 12	CO-H ₂ -Drucköl	" " 38-40
Tabelle der untersuchten Pentene	" " 13	Alkoholbestimmungen - C ₄	" " 41
Hexene	" " 14	Alkoholzahl Bluthalftäureanalytisch meth.	" " 42
Abtrennung tertiärer Olefine mit Ballz	" " 15	Identifizierung	" " 43
Verbesserte Säuremethode (Friedrichsen)	" " 16/17	Säurebestimmung	" " 44
Kubentablette Bern	" " 18	Analysenunterlagen	" " 45-49
<u>Bestimmung der Diene</u>	" " 19/20	Zusammensetzung eines Drucköls	" " 50
Mikroreaktion d. Maleinsäureabköhle	" " 21-23	Gegenüberstellung der Zusammen-	
Tabelle d. untersuchten Diene	" " 24	setzung verschiedener Drucköle	" " 51
Abtrennung u. Identif. i. Benzol	" " 25-29		
Maßanalytische Best. "	" " 29-32		

Die mit diesen Aufgaben zusammenhängenden chemisch-wissenschaftlichen Versuche führten in gemeinsamer Arbeit mit dem Berichterstatter aus:

Dr. Ernst Hochschuler (Sommer 26), Dr. Rob. Hasenleuer (Herbst 26 - Früh 31), Dr. Werner Hoels (Herbst 31 - heute), Dr. Wilh. Friedrichsen (End 34 - heute). Die physikalischen Aufgaben insbes. die Raman-Spektroskopie bearbeitete Dr. Bernh. Timm. Während die chem. u. Destillationsanalysen in diesem ganzen Zeitraum fast ausschließlich und mit größter Ausdauer und Genauigkeit meine langjährige Assistentin Fr. Hedwig Lotz ausführte. Ihnen allen sei hier bestens gedankt.

Oppauer Fraktionieraufsatz.

Dieser Aufsatz zur Feinfraktionierung wird ganz aus Glas hergestellt und ist in ein an der unteren Hälfte mit elektr. Heizung versehenes Glasrohr eingeschmolzen. Dieses wird mit einer Flüssigkeit von passendem Siedepunkt bis nahe unter das obere Ende des doppelten innen die Glasspirale führenden Rohres gefüllt. Um hierin Siedeverzug zu vermeiden, werden Siedestäbe¹⁾ in den inneren und äußeren Raum des Bades eingeführt. Das Thermometer wird im äußeren Badraum aufgehängt. Das obere Ende des Badraumes ist durch einen mit Federn gegen Überdruck gesicherten, Schliff mit einem Rückfluschkühler verbunden.



S.

Auf Bruchteile eines Grades genau kann man die gewünschte Temperatur einstellen durch Wahl der Badflüssigkeit und entspr. Überoder Unterdruk. Die vom Rückflusskühler zurücklaufende Flüssigkeit darf nicht auf das innere Spiralrohr tropfen, sie soll an der Außenwand des Badraumes herunterlaufen.

Der Rundkolben mit der zu zerlegenden Flüssigkeit ist wie üblich durch Schliff mit dem Aufsatz verbunden und wird ^{durch ein} gleichfalls elektr. geheiztes Bad, dessen Temperatur gemessen wird, ^{erhitzt}. Die hier austretenden Dämpfe strömen wie beim Widmeraufsatz durch den zylindrischen Spiralschlauch, wo sie in langer Berührung mit der zurücklaufenden Flüssigkeit zerlegt werden. Durch Wahl des Abstandes $a-b$, der Spiralhöhe c im Verhältnis zu a und der Länge L kann man die Bedingungen in weitestgehender Masse der gerade vorliegenden Aufgabe anpassen.

Nach unsern Erfahrungen ist Folgendes besonders zu beachten:

Die konstant siedende Flüssigkeit muss wenig zeretzlich sein, aber sie braucht nicht unbedingt ein reiner Stoff zu sein. Sie darf nicht zu Siedeverzug neigen und muss ausser einem passenden Siedepunkt auch eine Verdampfungswärme haben, die nicht kleiner ist, als die der zu zerlegenden Substanz.

Zur K.W. trennung benutzen wir: Äther, Pentan, Tetrachloräthylenstoff, Benzol, Wasser, Toluol, Xylol,

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.

Stickstoff-Abteilung

Pseudocumol, Dichlorbenzol, Tetralin, letzteres zeigt schon sehr bald Zersetzungsercheinungen. Wir gehen gewöhnlich nicht tiefer wie ^{etwa} 20° unter und nicht mehr wie 15° über die Siedetemperatur ~~über~~ der Badflüssigkeit bei Atm.-druck. Den Druck regeln wir durch ein in Hg tauchendes verschiebbares Rohr.

Die zu trennende Flüssigkeit muss gleichmäßig und genügend stark sieden; ist sie an einer Fraktion erschöpft, so geht nur noch sehr wenig über. Wir erhöhen die Badtemperatur erst dann, wenn beim normalen Apparat die Tropfgeschwindigkeit am Ende des Kühlers unter 3-4 Tropfen je Min., beim Kleinen unter 1 Tropfen je min. gesunken ist. Über 60 Tropfen je min. als Höchstgeschwindigkeit gehen wir beim normalen Apparat nicht hinaus. Da nur die Badtemperatur zu beaufsichtigen ist, kann man leicht eine größere Anzahl Destillationen nebeneinander in Betrieb halten.

Wir benutzen Kliffsätze folgender Abmessungen.

	in mm.					
	a.	b.	c.	d.	L.	L'.
Nr. 1) Kleine Mengen 5-100 cm.	8.	6.	6.	1.	100.	150.
2) norm. Mengen 250-3000 cm.	14.	10.	10.	2.	200.	300.
3) lange Kolonne	24.	20.	10.	2.	200.	300.

Bedeutung der Buchstaben: siehe Zeichnung S. 1.
Nr. 1 benutzen wir zur Trennung kleiner Mengen
2 für normale Verhältnisse

3 wenn besonders scharfe Trennung erwünscht ist.

Oppau 16. Okt. 1935 G. 200

Stern

Durchschlag

Oppauer Fraktionier-Aufsatz

(Ber. v. 22. 4. 36. evq. 28. 4. 37 u. 10. 3. 40 Stm)

(mit regelbarem Rücklauf)

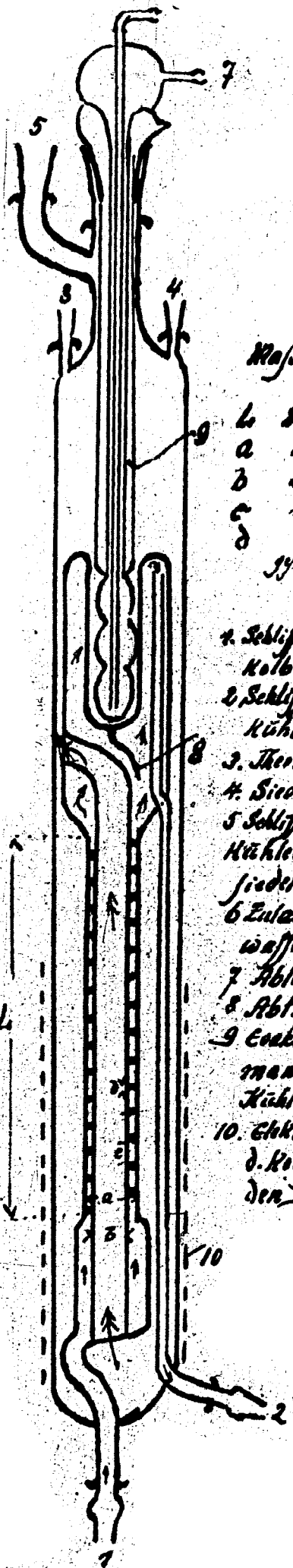
Um die Feinfraktionierung größerer Mengen im Labor rascher und mit gleich guter ^{Wirkung} ausführen zu können, wurde der im Ber. v. 16. 10. 35 beschriebene Aufsatz, wie die beiliegende Zeichnung wiedergibt, mit einem durch Wasser- oder Luftstrom regelbar gekühlten inneren Aufsatz ^{über} der Kolonne versehen. Dieser ist reagenzglasförmig und von der Kühlvorrichtung getrennt. Die herabfließende Badflüssigkeit füllt den Zwischenraum aus und dient zur Wärmeübertragung. Wir benutzen diese Abänderung in Verbindung mit den 500 mm langen Kolonnen. In der technischen Ausführung dieser Feinfraktionierkolonne hat sich eine besondere Vorrichtung zur Regelung des Rücklaufes als überflüssig erwiesen. Der Rücklauf kann beliebig durch scharfe Temperatureinstellung geregelt werden. Die Temperaturmessung erfolgt am genauesten und bequemsten durch die Siededruckmessung des konstant siedenden Bades.

Die gute Verwendung dieses Aufsatzes setzt eine bequeme Regelung des Über- oder Unterdruckes voraus. Hierzu dient der gleichfalls abgebildete Schwimmer-Druckregler: Ein hohler, oben und unten durch je 3 Glaswaxen in einem passenden Glasrohr gut geführter zylindrischer Glaschwimmer ist an seinem oberen Ende glattgeschliffen und darauf eine dünne abfeste Dünnscheibe aufgeklebt. Durch den regelbaren Auftrieb des Schwimmers wird dieser mit dem gewünschten Gegendruck gegen ein am unteren Ende mit festverbundener Führungsseife versehenes $\frac{1}{2}$ A-Rohr gepreßt, das durch ein Gummischlauchstück elastisch mit dem inneren Glasrohr verbunden ist. Der höchste erreichbare Über- oder Unterdruck hängt von dem Verhältnis $\frac{\text{Schwimmervolumen}}{\text{inneren Rohrquerschnitt}}$ ab.

Oppauer Feinfraktionier- aufsatz

n. Ber. v. 21.4.36 ergänzt 21.39 Stein.

Fraktionier-
aufsatz.



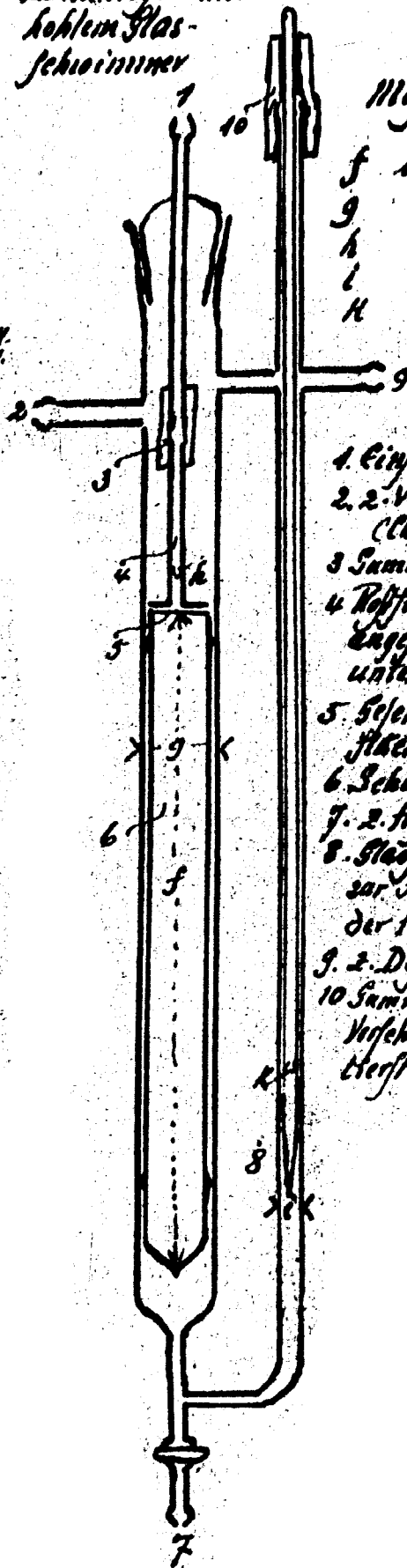
Maße mm

L	250	260	500
a	24	56	54
b	20	30	30
c	10	15	15
d	2	3	2

gefä. Glas
" rund Draht.

1. Schließ. Destillier-Kolben
2. Schließ. 2. Destillat-Kühler
3. Thermometerfchl.
4. Siedekapillare fchl.
5. Schließ. Rücklauf-Kühler des konstant-siedenden Bades
6. Zulauf des Kühlwassers od. d. Luft
7. Ablauf derselben
8. Abtropfspitze
9. Evakuierter Isoliermantel d. regelbar. Kühlers
10. Elektr. Heizung d. konstant-siedenden Bades

Druckregler mit
hohlem Glas-
schwimmer

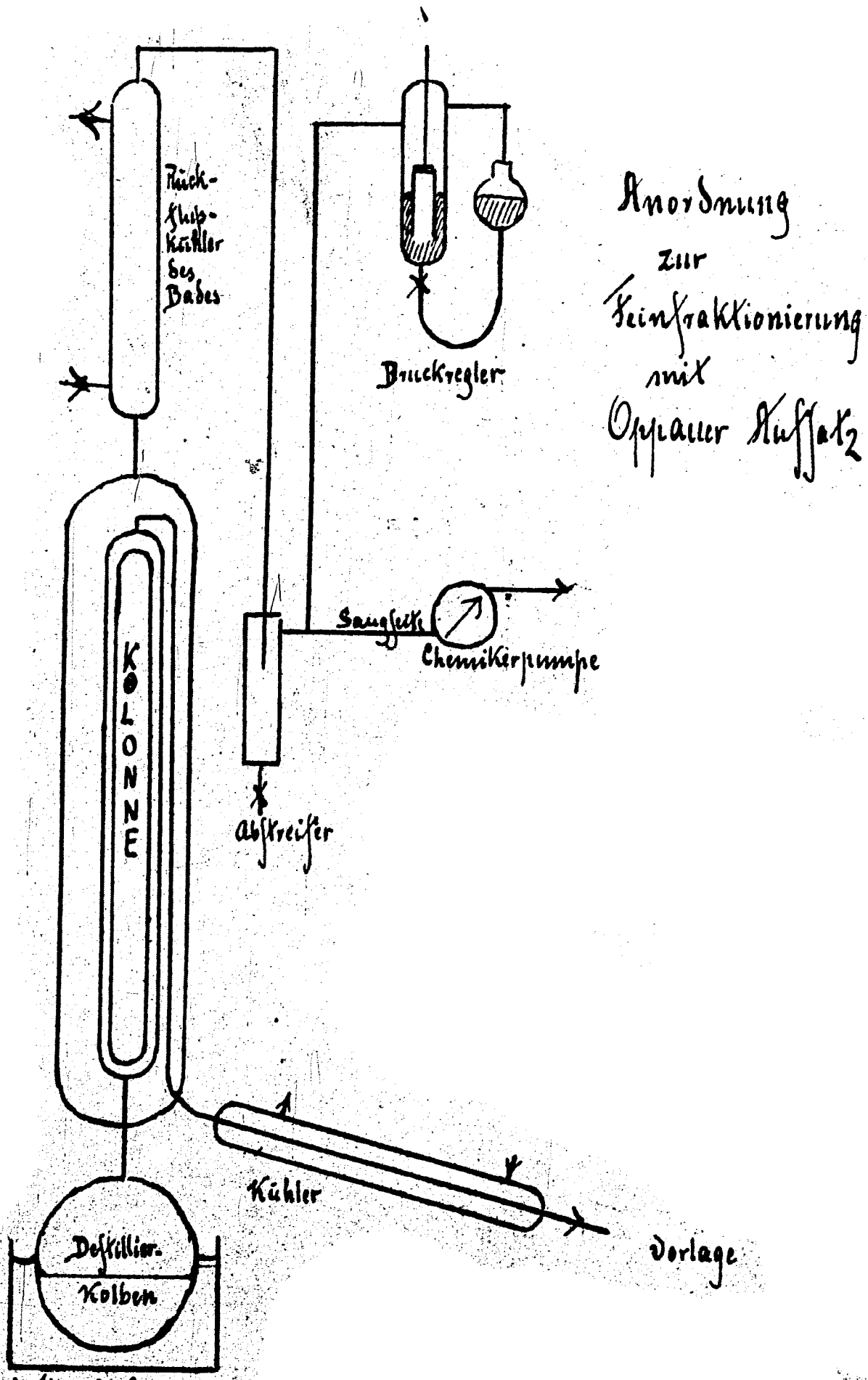


Maße mm.

f	180	260
g	24	35
h	4	4
l	-	10
k	-	7

1. Einfangleitung
2. 2. Vakuumpumpe (Chemikerpumpe)
3. Sammelblech
4. Koffisches Rohr mit Engschloßhahn unten gefchl. f. Probe
5. Gefchl. Glasstück
6. Schwimmerkörper
7. 2. Hgmanometer
8. Glasstab an Spitze zur Feineinstellung der Hg.höhe
9. 2. Destillationsapp.
10. Sammelblech 2. Verschieben d. Regulierstabes.

Abzige 21.39 25 Stück
30.8.39 25
40.4.40 25 (Berlin)



Anordnung
zur
Feinfraktionierung
mit
Oppauer Aufsatz

U. Heizbad.

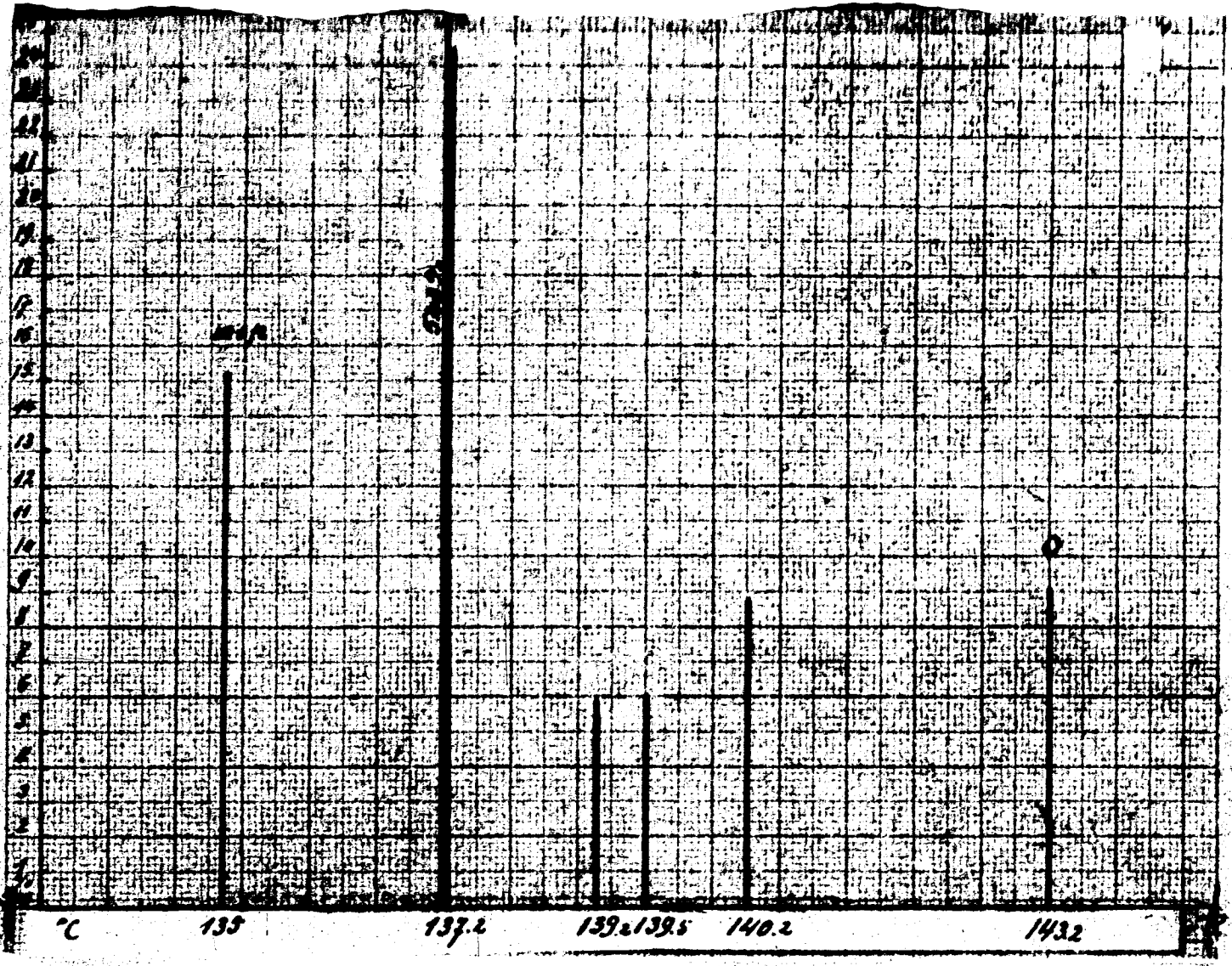
10.5.40 Mem

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.

haben wir ein Gemisch aus gleichen Teilen o-, m- und p-Xylol hergestellt und dies fraktioniert. Auch hier wurden die Raman-Spektren zur Bestimmung und zur Schätzung der Schalte der einzelnen Siedeanteile benutzt. Das Ergebnis zeigt die untenstehende Tafel.

Ein Teil, etwa $\frac{1}{3}$ - $\frac{1}{2}$ des o-Xylol ließ sich als etwa 95% o-Xylol in der letzten Fraktion gewinnen. Die erste Fraktion (135°) war o-Xylol frei, enthält noch m- und p-Xylol nebeneinander. Die Fraktion 137° ließ sich auch bei einer Trennungssprobe nicht weiterzerlegen, sie scheint ein konstant siedendes Gemisch zu sein. Die Anteile bei 139 u. 140 sind wahrscheinlich noch zerlegbar.

Oppau 23. 4. 37



Vorschrift für die Bestimmung der Penten-
und Hexenfraktion im
V-Rohr. 1)

I. Gruppe x. — (Isobutylengruppe
In der Fraktion Brzahl nach Mc Ilhenny.

Rohr mit H_2O ausspülen, evacuieren, feucht wiegen,
8x Vol. des KW 4.5 n HBr einsaugen, 1/2 h schütteln, HBr absau-
gen, H_2O einsaugen, so oft wiederholen, bis H_2O nicht mehr sauer,
gut zusammenlaufen lassen, H_2O absaugen. Rohr wiegen.

KW von einem Seitenchenkel (Pent. 70° , Hex. $90^\circ C$) zum andern
($0^\circ C$) destillieren, Rückstand heraussaugen, Rohr wiegen.

Behandlung mit 4.5 n HBr so oft wiederholen, bis Gewichtsab-
nahme des KW. unter 5% bleibt.

Gesättigte KW. x — x — x

Brzahl nach Mc Ilhenny bestimmen.

5x Vol. des KW. an 0° gesättigter HBr einsaugen, 2 h schütteln,
gut zusammenlaufen lassen, Säure abtrennen,

Bromidhaltigen KW. in einem Seitenchenkel sammeln, mitt-
leren Schenkel teilweise mit KOH 1:1 füllen, über Nacht un-
ter stehen lassen zum Entfernen des gasförmigen HBr, KOH
absaugen, dann Rohr wiegen.

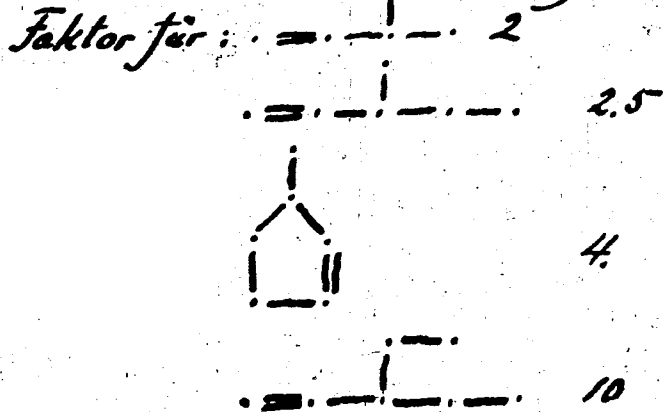
Brzahl des KW-bromidgemisches bestimmen zur Prüfung voll-
ständiger HBr-aufnahme. KW-Bromidgemisch von einem Seiten-
schenkel (Pent. 70° Hex. $90^\circ C$) zum andern $0^\circ C$ destillieren. Destillat
im mittleren Schenkel sammeln, heraussaugen, Bromid im Seitenchen-
kel $0^\circ C$ abkühlen, KW-dampfrest durch Absaugen bis zur Ge-
wichtskonstanz entfernen.

1) Nach Entfernung Ser Diene (S. 8. 19) und des Peroxyds.

2) Michael u Zübler A. 379, 200, 297, 385, 262, 269



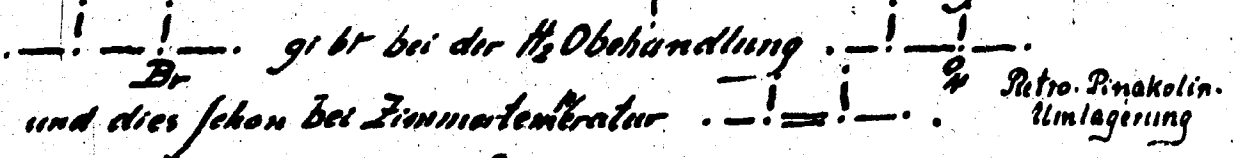
H₂O in Rohr mit Bromidgemisch einsaugen, schütteln, absaugen, so oft erneuern, bis H₂O nicht mehr sauer. HBr in H₂O titrieren



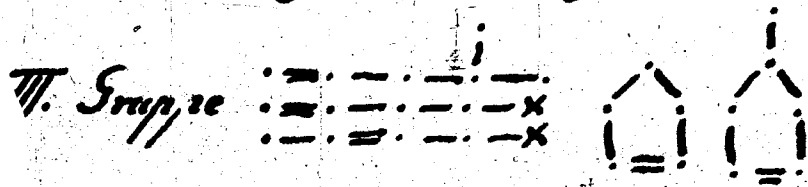
Br-zahl nach McIlhenny im Restbromid bestimmen, wenn Olefine neu entstanden, dann



vorhanden. Das aus dem $\begin{array}{c} | \\ | \\ -\text{C}- \\ | \end{array}$ zu 90% entstehende



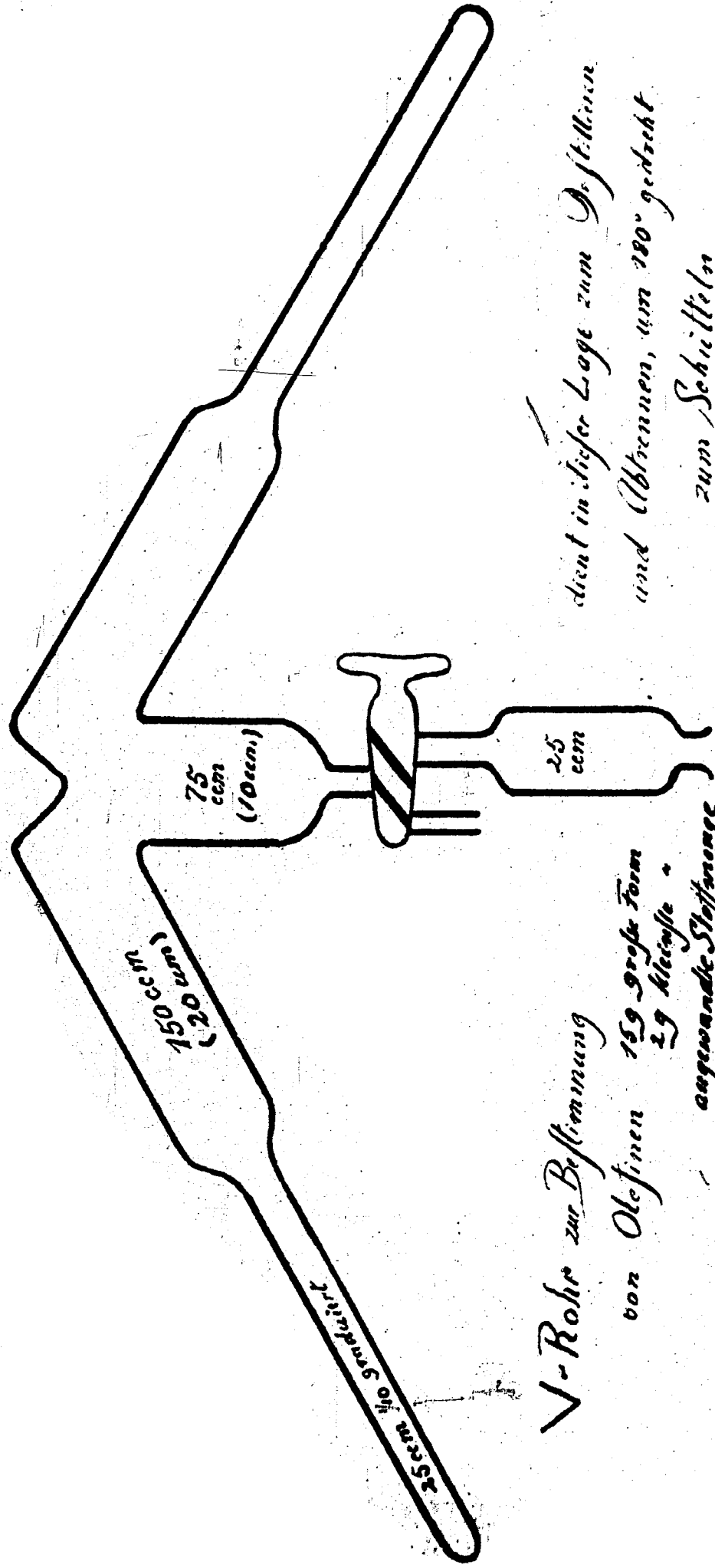
In Crackbenzinen wurde Gruppe IIIa bisher nie gefunden. Bei den Diisobutylenen tritt diese Gruppe auf.



Das noch im KW gebundene Br. gibt den Gehalt an obigen vorwiegend norm. C-kette aufweisende Olefine an.

Zur Analyse verwenden wir etwa 10g KW im abgebildeten Krohr mit 150ccm, Schenkkel. Für geringere Mengen benutzen wir kleinere Rohre **Durchschlag** ^{1) vergl. Delaere B. 1906. II. 498}

20. 1. 35 Stern



dient in dieser Lage zum Destillieren
und Abtrennen, um 180° gedreht
zum Schmelzen

V-Rohr zur Bestimmung
von Olefinen 15g große Form
2g kleinste
angewandte Stoffmenge

Die Zahlen in () sind Maße für die kleinste Form. Verengte, Schenkellobungen
lassen wir weg, sie ist, wenn alle Werte wie in Vorchrift gewichtsmäßig befreit
werden, zu entfernen.

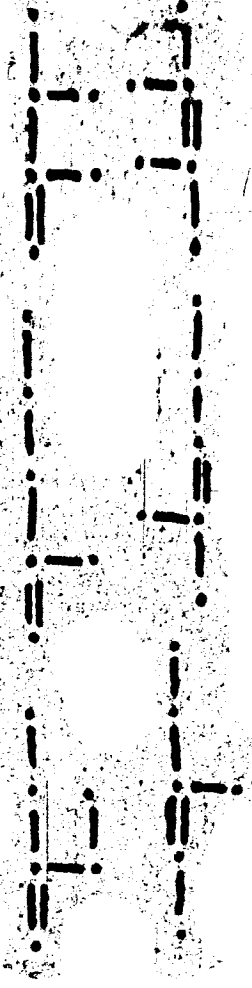
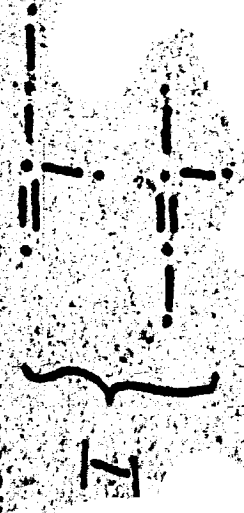
W. W. W.
1893

Ergänzt. 22. 1. 95 Stern

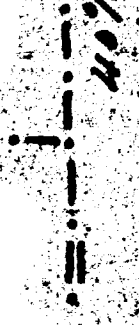
Trennung und Bestimmung von Dünnpapier Halbgemischten

Gruppe Pentene
u. s. HBr

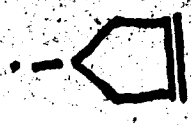
Hexene



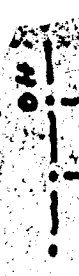
85% HBr



Umlagerung in tert. Bromid.
(siehe Umlagerung)

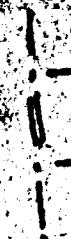


Wärmelagerung zu



gottschow

bei 40°C über in





Handwritten signature

Durchschlag

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.

Stickstoff-Abteilung



Br. Zahl Reagiert Sept bei 0° mit
 n. Me. Thiney mit neutr. K.MnO₄
 addiert Substituent 4.5 n H.Br. im Überschuß oxyd.
 ber. 20° 40°

Substanz	Br. Zahl	Reagiert	Sept bei 0° mit
x Trimethyläthylen	228 220 30 35	löslich	Aceton, Essigs.
Asym. Methyläthyläthylen	229	"	Methyläthyl- Keton Lit.
x Isopropyläthylen	" 225 26 93	nicht	Isobutters., Oxals.
x Penten 1.	"	"	n-Butters., " <u>keine Bernstein-</u> wie die Lit. angibt.
x Penten 2.	" 223 6 5	"	Acetons., Propions., Essigs.
x Cyclopenten 	236 235 15 20	"	Glutarl.
x Methyl 3 penten 2	190	löslich	nicht zerfällt.
Methyl 2 penten 2	"	"	"
x Tetramethyläthylen	" 190 30 35	löslich bei wie- derholter Behand- lung	Der tert. Alkohol zerfällt schon bei Zimmertemp. in H ₂ O und Olefin im Gegenwart von Säure. Das reide Olefin addiert beim Schwefelkohlenstoff H ₂ O.
Asym. Diäthyläthylen	" 175 60 75	löslich	
Asym. Methylpropyläthylen	"	"	
Asym. Methylisopropyläthylen	"	"	
x Tert. Methyl- cyclopenten 	195 194 68 80	polymerisiert	

Durchschlag

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.
Stickstoff-Abteilung

Br-Zahl nach Me. Thiney
addiert substituiert
ber gef. 20° 40°
Reagiert mit 4,5 n HBr
Sibt bei 0° mit neutr. K Mn Ox
im Überschuß oxydiert

Methylpenten 1. x • = • - - - ! - - - -	190 185 25 150	nicht	Aethylmethyleffig. Oxals.
Isohexen x • = • - - - - - ! - - - -	"	"	Isovalerians. Oxalsäure
Aktives Methyl- C ₇ Isopenten x 	196 190 55 180	"	"
Hexen 1 • = • - - - - - - - - - -	190	"	n-Valerians. Amil. Oxals.
Hexen 2 • = • - - - - - - - - - -	"	"	n-Butterf. Essig.
Hexen 3 • = • - - - - - - - - - -	"	"	Propions.
Sym. Methylisopropyläthylen • = • - - - - - - - - - -	180 16 70	"	Iso butterf. Essig.
γ-Methyl cyclopenten x 	195	"	"
Tert. Isobutyläthylen x • = • - - - - - - - - - -	190	"	Trimethyleffig. Oxals.

x Synthetisch nach der
Literatur rein dargestellt.

Synthesen: Dr. W. Wolf
Analysen: Fr. H. Lotz

Trennung von tertiären Olefinen
von andern Olefinen durch selektiv-katalytische Überführung in
Halogenide an Bariumhalogenid

Verfahren W. Kiedrichen EP. 473501, Fr.P. 823 567, Zk.P. 351 855, U.S.A. 2 156 070, O.Z. 11655

Etwa 400l 10% Isobutylen in Buten-2 mit 40l gasf. HCl gemischt bei 95°
in etwa 5h über 1/2l eines porösen BaCl₂-Kontaktes geleitet, ergeben 42% Aus-
beute eines mindestens 98%igen Tertiärbutylchlorids, das durch Feinfraktionieren
aus dem Gemisch gewonnen werden kann. Der Kontakt wird hergestellt, indem
man gleiche Teile Krist. BaCl₂ und Wasser mischt, in der Hitze in einem kräf-
tigen Luftstrom zu einer blasigen Masse eintrocknet, davon erbsengroße Stük-
ke bei 150-200°C im HCl-Strom völlig von Wasser befreit.

Nimmt man HBr und BaBr₂, so erhält man den gleichen Umsatz
mit gleicher Ausbeute bei 65°C.

Nach diesem Verfahren kann man auch Trimethyläthylen von Isopro-
pyläthylen trennen. Es eignet sich nicht nur zur technischen, sondern auch
zur analytischen Trennung, insofern als sich die tertiären Olefine selbst aus
2-3%igen Gasen sehr vollständig abtrennen lassen. Zur technischen Trennung be-
nutzt man am besten das Herauswaschen des Halogenids mittels eines hoch-
siedenden Kohlenwasserstoffs aus den Reaktionsgasen oder -dämpfen und Aus-
treiben des Halogenids aus der Lösung.

10.3.40. Skem

Maßanalytische Bestimmung zweier Olefingruppen.

Erweiterung der Jausz'schen Methode (Dr. W. Friedrichsen)

28. 3. 39

Die von Jausz ausgearbeitete Methode, Olefine quantitativ zu bestimmen, besteht darin, diese mit Mercuriacetal umzusetzen und die dabei entstehende äquivalente Menge Essigsäure maßanalytisch zu bestimmen. Diese einfache Bestimmungsmethode konnte in einigen Punkten verbessert und vor allem für die quantitative Bestimmung von verzweigten Olefinen mit ganz bestimmter Lage der Doppelbindung neben andern Olefinen erweitert werden. Es hat sich dabei gezeigt, daß Olefine der Konfiguration:

$\text{---} \cdot \text{---} = \cdot \text{---} \text{---}$, $\text{---} \cdot \text{---} \text{!} = \cdot \text{---} \text{---}$, $\text{---} \cdot \text{---} \text{!} \text{!} = \cdot \text{---} \text{---}$, $\text{---} \cdot \text{---} \text{!} \text{---} = \cdot \text{---} \text{---}$, $\text{---} \cdot \text{---} \text{!} \text{---} \text{!} = \cdot \text{---} \text{---}$,
 $\text{---} \cdot \text{---} \text{!} \text{---} = \cdot \text{---} \text{---}$ und entsprechende innerhalb einer Minute mit Mercuriacetal quantitativ umgesetzt sind, dagegen Olefine wie $\text{---} \cdot \text{---} \text{!} = \text{!} \text{---} \text{---}$, $\text{---} \cdot \text{---} \text{!} = \text{!} \text{---} \text{---}$,
 $\text{---} \cdot \text{---} \text{!} \text{---} = \text{!} \text{---} \text{---}$ und entsprechende sehr viel langsamer reagieren. Die Unterschiede der Reaktionsgeschwindigkeiten der erwähnten beiden Typen sind in Tafel I voranschaulicht. (Es wird hierbei erwähnt, daß die der zweiten Gruppe angehörenden Olefine, 1. 3. 4. 5. Körner, offenbar infolge ihrer Darstellungsweise durch wechselnde Mengen solcher der ersten Gruppe verunreinigt sind.)

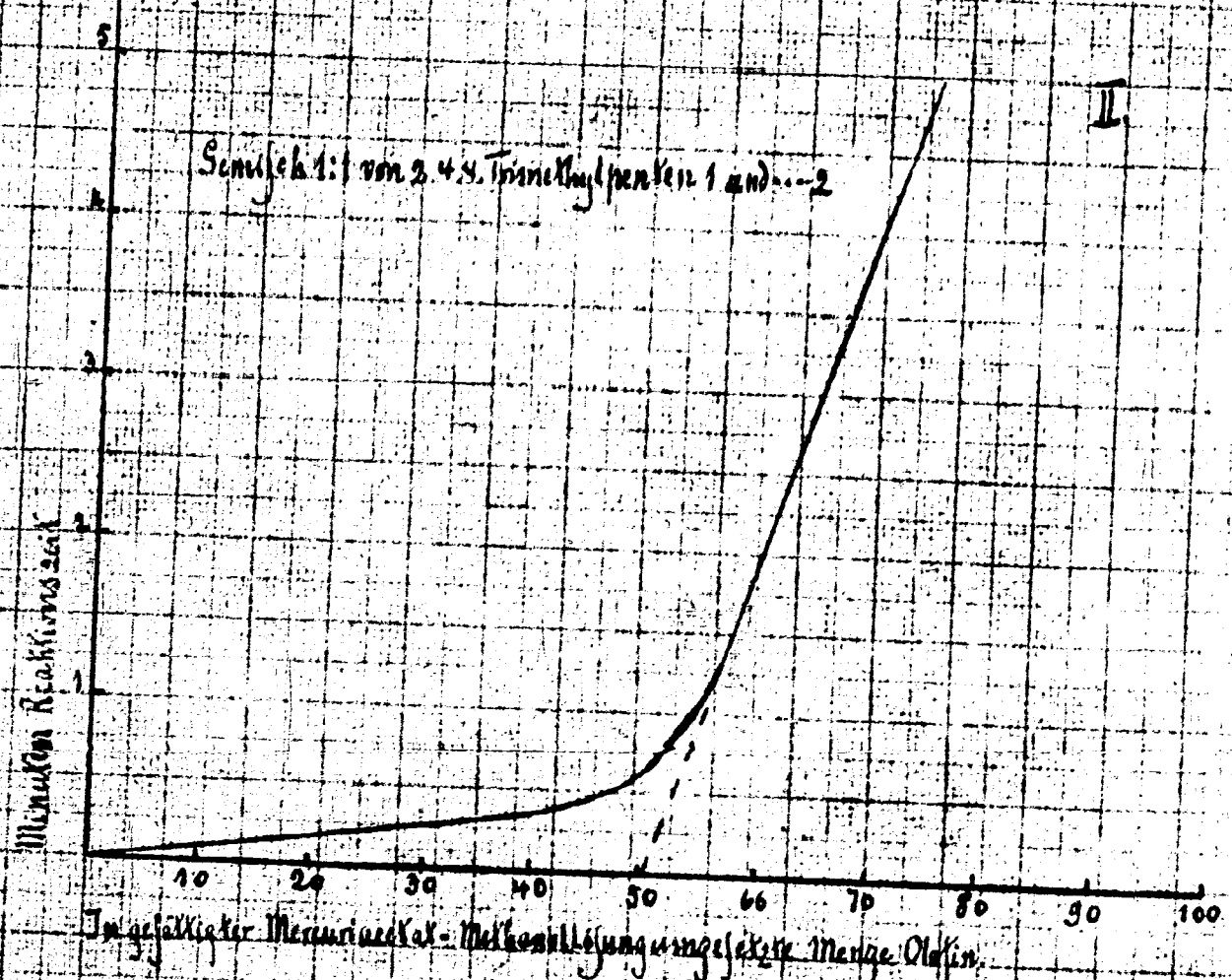
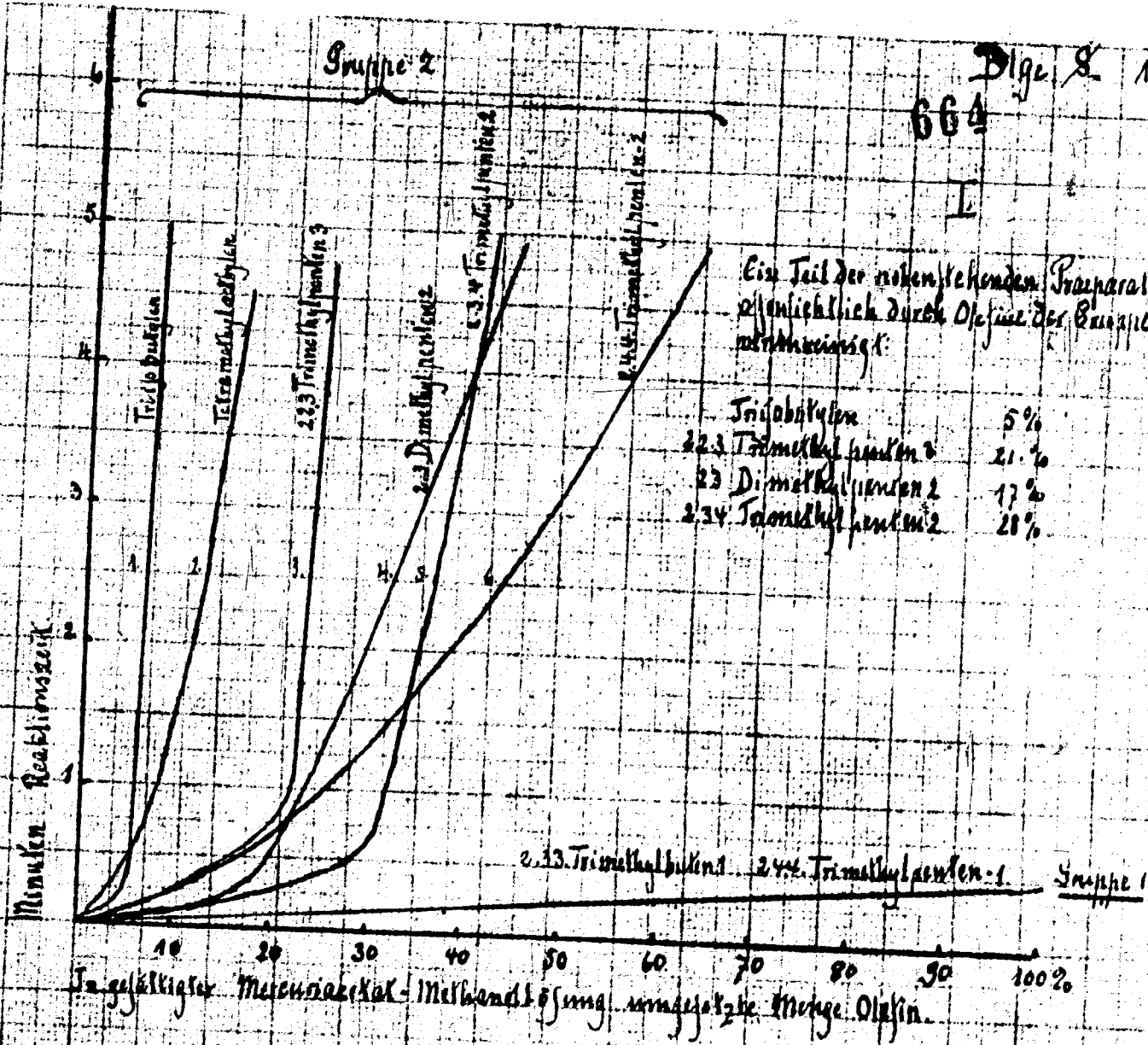
Ausführung einer Bestimmung: 2g eines Gemisches von gleichen Teilen 2. 4. 4 Trimethylpenten-1 und -2 werden in einem Meßkolben mit Methanol auf 25ccm aufgefüllt. 2ccm dieser Lösung werden in ein Reagenzglas gegeben und mit 15ccm einer gesättigten Methylalkohol-Mercuriacetal-Lösung versetzt und eine Minute stehen gelassen. Darauf wird die Lösung sofort in 100ccm Wasser, dem vorher 30ccm gesättigte NaCl-Lösung und ein Überschuß von 1/10 n NaOH zugesetzt waren, eingegossen und mit 1/10 n KCl zurücktitriert unter Verwendung von Phenolphthalein als Far-

Dilutor, um die bei der Reaktion entstandene Essigsäure zu bestimmen. Auf gleiche Art werden nach verschiedenen Zeiten noch weitere Werte ermittelt. Die auf diese Weise aus der Reaktionsgeschwindigkeit erhaltene Kurve in Tafel II gibt durch Rückverlängerung des gerade aufsteigenden Kurvenstücks im Schnittpunkt mit der Abszisse die Zusammensetzung des Ölmischungsverhältnisses zu je 50% an.

Neben der quantitativen Bestimmung erlaubt diese Methode auch bei der Konstitutionsermittlung von Olefinen, beispielsweise Triisobutylen, Aussagen über die Zuordnung des betreffenden Olefins zu einer der beiden Gruppen.

Vor allem leistet sie gute Dienste zur Feststellung des Reineitsgrades von Olefinen bei präparativen Arbeiten. So zeigen beispielsweise die 1. 3. 4. u. 5. Kurve in Tafel I deutlich eine Verunreinigung des betreffenden Olefins durch ein anderes, das mit Mercuriacetat schnell reagiert. Diese Olefine wurden aus den dazugehörigen tertären Alkoholen durch Wasserabspaltung mit Oxalsäure oder Jod dargestellt, beispielsweise 2. 3. 4. Trimethylpentan-2 wie folgt: $\text{C(CH}_3)_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3 \rightarrow \text{C(CH}_3)_3\text{-CH=CH-CH}_2\text{-CH}_3 + \text{H}_2\text{O}$
 $\text{C(CH}_3)_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3 + \text{C(CH}_3)_2\text{-CH=CH-CH}_2\text{-CH}_3$. Die Wasserabspaltung verläuft also nach zwei Richtungen. Letzteres Olefin als ein solches mit endständiger Doppelbindung reagiert naturgemäß schnell mit Mercuriacetat und zwar, wie die Kurve zeigt, in einer Menge von 25% entstanden.

664



[Signature]

Bestimmung der Diene

Kommissionsbericht v. 23.11.34. ergänzt 20.1.35.

Ausgangsl: Fraktion bis 120°C .

Gang der Bestimmung:

1. Brzahl n. Mc. Ilhiney

Bestimmung der Diene (mit konjugierten =) vgl. ^{D.R.P. 646821.} ~~DZ 8294, 8314~~

a. Cyclische: Zusatz von α Naphthochinon 1% Sub. unter kräftigem Schütteln od. Rühren bei Zimmertemp. Stehenlassen bis die gelbe Farbe verschwunden und Zusatz so oft wiederholen, bis die gelbe Farbe 24h lang bestehen bleibt, oder, wenn das Öl gefärbt, das Naphthochinon mit Phenylhydrazin noch nachweisbar ist. Trennung des Adduktes vom Öl durch Abddestillieren bei Zimmertemperatur im Vakuum. Max. temp. 30°C . Das Addukt kann bei hohem Schalt an Cyclopentadien und Methylcyclopentadien deren Dimeren enthalten, es ist daher zweckmäßig, schon nach dem ersten Zusatz abdestillieren und hierdurch die weiteren Addukte frei von Dimeren zu erhalten (Floess.)

b. Acyclische: Zusatz von Maleinsäureanhydrid wie oben procentweise unter kräftigem Rühren bis alles gelöst und dann 24h stehen lassen. Es ist zweckmäßig nach jedem Zusatz abdestillieren, die Gewichtszunahme zu bestimmen und die erhaltenen Mutterfraktionen für sich getrennt zur Kristallisation zu bringen. Zur Abtrennung der Kristalle von der Mutterlauge eignen sich für kleine Mengen besonders gut die bei Haldenanger in Berlin erhältlichen Tonplatten, da sie es gestatten auch sehr kleine Mengen von Kristallen abzutrennen, obwohl diese durch abgeriebenen Ton verunreinigt werden.

Wir lassen bei den weiteren Maleinsäurezusätzen diese 8 Tage stehen, ehe wir die Gewichtszunahme bestimmen und beenden die Zusätze wenn hier-

bei keine mehr erfolgt.

Man kann die Addukt säuren nach beiliegender Tab I¹⁾ mikrochemisch prüfen oder durch die Schmelzpunkte und Analysen der erhaltenen Hydroxytal säuren, für die wir Tab II²⁾ beilegen, identifizieren.

Bei größeren Mengen von Benzinen benutzen wir auch zur Entfernung der cyclischen Diene Maleinsäureanhydrid, nachdem wir vorher den Gehalt daran mit Naphthochinon bestimmten, um die Reinstellung von größeren Mengen des Chinons zu vermeiden.

Nach Entfernung der Diene wird das Öl feinfraktioniert.

Ehe man die einzelnen Fraktionen: Penten u. Hexen-Fraktion auf Einzelöfine untersucht, prüft man auf Peroxyd, besonders die Hexen-Fraktion und entfernt dieses auf bekannte Weise: $FeSO_4$, $FeCO_3$ u. Maleinsäureanhydrid bei mäßiger Wärme, oft genügt es auch einen hochsiedenden Kbl z. B. Paraffin, etwa 10%, zuzusetzen und nochmals zu destillieren. Man vermeidet hierbei auch die Gefahren, die durch Anreicherung der Peroxyde im Destillationsrückstand entstehen können. Auch ein Zusatz von Anilin ist mitunter als hochsiedender käuflicher Rückstand zu empfehlen, da er sich durch Säure vollkommen auflösen läßt.

Besonders cycl. Öfine neigen zur Peroxydbildung: Cyclohexan, Methylcyclopentan. Müßig tritt ein Tag nach der Reinigung schon wieder Peroxydreaktion auf. Im käuflichen Cyclohexan sind 1% Peroxyd meist vorhanden 0.01 % sind noch nachweisbar. In diesen Peroxyden sind wahrscheinlich die Säurebildner zu suchen. Zur Bestimmung der Einzelnen Pentene u. Hexene mit HBr im Vorab ist die Peroxydentfernung unbedingt nötig, sonst erhält man in der Gruppe I viel zu hohe Werte.




1) Blge. 8. 21 u. 22.

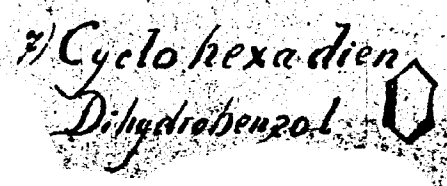
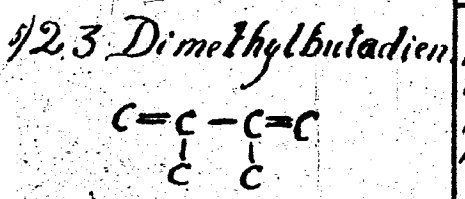
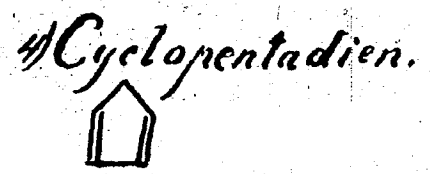
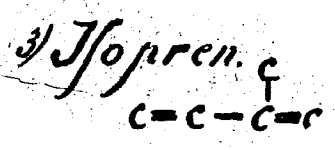
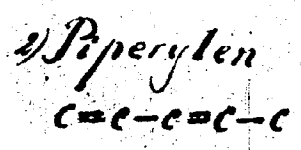
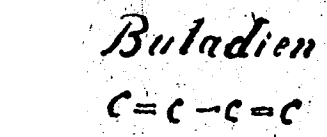
2) " " 23

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.
Stickstoff-Abteilung.

Zeichenerklärung:
 ✓ Niederschlag
 l - löslich
 / Kennzeichnend
 500 - 500x vergrößert
 180 180x

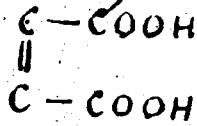
Reaktionen der Maleinsäureanhydrid-
 Addukte in H₂O gelöst, saure Lösungen,
 Kalt gesättigte Lösungen,

	Pb- acetat	Cu- acetat	Ca- acetat	Ca- carbonat	Sr- carbonat	Ba- acetat
1) Butadien <chem>C=C-C=C</chem>	Kalt 500 überf. l.	Kalt 500 amorph! traubig 1% Essig.	Kochend -	Kochend beim Eind. flache!	Kochend	Kochend
2) Piperlylen <chem>C=C-C=C-C</chem>	UO 500 überf. sauer	händige kurzschneidige Fäden in 1% Essig.	-	beim Eind. 500		beim Eind. 500
3) Isopren. <chem>C=C-C=C</chem>	500 überf. sauer		-	beim Eind.		
4) Cyclopentadien. 	500 im überf. u. l.	auch heiß kein Eind. 180 Isopren	500 ungel. bei Eind.	wie acetat beim Eind. 180	beim Eind. 180	
5) 2,3 Dimethylbutadien. <chem>C=C(C)-C=C(C)</chem>	heiß 500 braun überf. schwer l. PbO 500	Hautreizung u. S. 500	500 viel löslicher als Cyclo	beim Eind. viel Rückl. 500		
6) Methylcyclopentadien. 	im überf. sauer schwarz 500 nur bei 3 beobachtet		500	wie acetat beim Eind. 500		
7) Cyclohexadien Dihydrobenzol 	500	beim Eind. 500	500	500	500	500

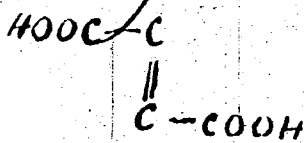


I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.
Stickstoff-Abteilung

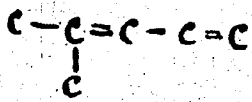
Maleinsäure-



Fumar säure



8) 1,1 Dimethyl-
butadien-maleinsf.











9) Dimethylfulven



	Pb- acetat	Cur acetat	Car acetat	Car carbonat	Sr carbonat	Ba acetat
Maleinsäure-	Kalt beim 1. Tropfen kein ↓ dann: im Überf. l. leicht l.	Kalt neutral 500 und beim Eind.	Hochend —	Hochend Jede leicht l.	Hochend 180	Hochend 180
Fumar säure	 stark licht- brechend. ähnlich oxalat	 hellblau	Hochend —			
8) 1,1 Dimethyl- butadien-maleinsf.	Kalt u. heiss hellbraun überf. l.	 hellblau	Hochend —			
9) Dimethylfulven	 überf. sind	etwas ↓ gelatinisiert	 500	100% acetat	500 180	 180

Addukt säuren der Penta und Hexadiene
mit Malensäureanhydrid.

- | | | | | |
|----|-------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------|-----------|
| 1. |  | $\cdot \equiv \cdot - \dot{\equiv} \cdot$ | Isojuren: β Methyltetrahydrophthal säure | F. 160° C |
| 2. |  | $\cdot \equiv \cdot - \dot{\equiv} \cdot$ | Piperilen: α Methyltetrahydrophthal säure | " 161° |
| 3. |  | $\cdot \equiv \cdot - \dot{\equiv} \cdot$ | 2. Äthylbutadien: β Äthyltetrahydrophthal säure | " 187° |
| 4. |  | $\cdot \equiv \cdot - \dot{\equiv} \cdot$ | 1. Äthylbutadien: α Äthyltetrahydrophthal säure | " 154° |
| 5. |  | $\cdot \equiv \cdot - \dot{\equiv} \cdot$ | 1.2 Dimethylbutadien: α 1.2 Dimethyltetrahydrophthal säure | " 147° |
| 6. |  | $\cdot \equiv \cdot - \dot{\equiv} \cdot$ | 1.3 Dimethylbutadien α 8 Dimethyltetrahydrophthal säure | " 162° |
| 7. |  | $\cdot \equiv \cdot - \dot{\equiv} \cdot$ | 1.4 Dimethylbutadien α 8 Dimethyltetrahydrophthal säure | " 172° |
| 8. |  | $\cdot \equiv \cdot - \dot{\equiv} \cdot$ | 2.3 Dimethylbutadien β 8 Dimethyltetrahydrophthal säure | " 178° |

2-8 sind aus lsgester kristallisiert.

Die Konstitutionsbestimmung dieser Säuren geschah durch Dehydrierung zur Phal säure und deren Oxidation zu Benzolpolycarbonsäuren, letztere sind alle bekannt

Friedrichson.

Beschreibung der Kristallbilder: 1. dünne reifenförm. Blättchen.
2. dicke rechteckige Platten. 3. derbe eckige Platten. 4. kurze Säulen mit reifenförmigem Querschnitt. 5. dünne ungleich reifenförmige Blättchen. 6. derbe an einer Seite abgeschrägte viereckige Platten mit einer abgestumpften Ecke. 7. sechseckige Platten.





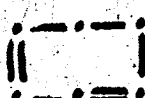
Diese Kristallformen sind typisch für mehrmals umkristallisiertes, gewinigtes Material. Es ist zweckmäßig, synthetisch gewonnene Substanz zum Vergleich heranzusuchen.

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.
Stickstoff-Abteilung

Untersuchte Diolefine

Br-zahl
n. Me. Thieney
Reagiert
mit
4.5 n. H.Br
Erbt bei 0° mit
neutr. K Mn O₄
im Überschuß oxyd.

add. add. substituirt
b.f. g.f. 20° 40°

Substanz	Br-zahl	Reagiert mit	Erbt bei 0° mit
Butadien ..-.-..	592	nicht!	nicht geprüft.
Piperiden ..-.-..	470 450 10	polymerisiert	
Isopren ..-.-!	" 410 40	polymerisiert u. löst sich teilweise	
2,3-Dimethylbutadien x ..-!-!	390		
Methyl 3-pentadien 1.4. x ..-!-..	" 370 30	polymerisiert	
Cyclopentadien x 	485 485 50	verharzt	
Sym. Methyl- cyclopentadien xx 	400	"	
Methyl 2-cyclo- pentadien 		"	
Methyl 3-cyclo- pentadien xx 		"	
Dihydro- benzol 		polymerisiert	

x nach Literaturangaben
synthetisch hergestellt,
xx auf neuem Wege synth.
hergestellt. Dr. W. Kops
Analysen: Ed. Kops. Lotz

Kommissionsbericht Dez. 1935 Dr. Friedrichsen.
Alte Crack-urf.

Abtrennung und Identifizierung
von
Dienen aus Crackbenzin

Crackbenzin wird in Fraktionen von etwa 20 zu 20° zerlegt und jede Fraktion stufenweise mit 1% Maleinsäureanhydrid unter gutem Umschütteln versetzt und 3-4 Tage stehen lassen.

Das Benzin wird dann im Vakuum bei Wasserbadtemperatur abdestilliert, der Rückstand in K_2CO_3 -Lösung gelöst und letztere ausgeäthert. Durch Ansäuern und weiteres Ausäthern werden die Reduktensäuren in öliger Form erhalten. Der alkalische Aetherauszug bleibt für sich, er enthält keine Säuren.

Durch kräftiges häufiges Röhren kristallisieren nach 8-14 tägigem Stehen etwa 20-25% Tetrahydrofäuren aus:

Kristalle A, Mutterlauge B.

Aufarbeitung und Identifizierung von A.

Aufreinigung des kristallinen Gemisches A durch Umlösen aus verschiedenen Lösungsmitteln.

Die Identifizierung geschieht:

- 1) durch Vergleich mit synthetischen Produkten.
- 2) " Br-abbau zu Phalensäuren.
- 3) " Oxydation der Phalensäuren zu den entsprechenden Benzolcarbonsäuren.

Die Dehydrierung wurde mit Br, S und alkalischer Kaliumferrocyanidlösung versucht; die beiden letzteren haben sich für analytische Zwecke als wenig geeignet erwiesen.

Der Bromabbau:

Die übliche Methode der Dehydrierung von hydrierten Benzolverbindungen nach Willstätter und Embsorn (Erhitzen mit der berechneten Menge Br im Einschlußrohr auf 200° Ausb. 75%) konnte verbessert werden (Ausb. 90-95%) und wurde für größere Mengen ausgearbeitet.

Neue Methode:

Lösen des Anhydrids in der 5-fachen Menge CCl₄, Abkühlen auf 0°, tropfenweiser Zusatz von Br bis zur Abfärbung der Doppelbindung. Tetra abdestillieren und Rückstand bis zum beginnenden Sieden erhitzen, HBr-Abspaltung. Dann mehr CCl₄ und Überschuß von Br zusetzen. Lösungsmittel verdampfen und Rückstand destillieren. Sofortige Kristallisation des unbekanntes Phal'säureanhydrids.

Wenn möglich Identifizierung mit Phal'säurehomologen
sonst:

Oxydation

mit KMnO₄ in alkalischer Lösung zu Benzolcarbonsäure.
Identifizierung mittels der gut charakterisierten Methylster

Mutterlauge B.

Die öligen Mutterlauge können durch Dehydrierung mit Br zu einem großen Teil in kristallisierte Phal'säure übergeführt werden. Identifizierung wie oben.

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.
Stickstoff-Abteilung

Bestimmung von Dämmen in einem Versuchsversuchsapparat; Faktion 60-90°

3297g Öl

Darunter sind in 4 Züßätzen folgende
181g ölige Abdümpfäure.
Das entspricht 2,3% Lyngadämmen.
36g Kristalle sind in sich ab; das sind
20% der ölige Abdümpfäure.

	F	g	Anteil an G. mittelmittelfat	Damm als Lüftung	Art der Dämmfäuerung
1. Züßatz	220°	4,0	ca 10%	1,1-Dämmfä?	Abbau zu Oxydation
	187°	11,6	33%	2-Äffgl -	" " " "
	147°	1,0	3%	1,2-Dämmfä	" " " "
2. Züßatz	154°	12,3	} 54%	} 1-Äffgl-	Abbau zu Oxydation.
3. Züßatz	154°	4,5			
4. Züßatz	154°	2,0			

Bestimmung von Dämmen in einem Propanöl.

4580g Propanöl. Darunter sind 100g ölige Abdümpfäure folgende.
Das entspricht 0,8% Proladämmen.
27,1g Kristallgemisch sind in sich ab.
Dieses besteht aus
38% Isopren-Maleinsäure-Abdämm
und 62% Styrol-Maleinsäure-Abdämm.

Durchschlag

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.
Stickstoff-Abteilung

Ergebnisse von Versuchen in einer Erwärmanungseinrichtung 80-100°

12 164 g Erwärmanungsmittel. Davon sind in 4 Zyklen
742 g ölige Abkömmlinge. Das entspricht 2,5%
Erwärmanung. 169 g Kristalle sind ab;
das sind 22,8% der öligen Abkömmlinge.

	F	g	Anteil an Gew. aus Erwärmanung	Art des Erwärmanungsmittels	Art der Erwärmanung
Zyklus 1.	207°	0,8	0,5%	} Cyclische C_6H_8 C_6H_6	} Kristallform Niederschlag
	164°	Kl. Menge	—		
	147°	18,7	} 45%		
147°	55				
Zyklus 2.	162°	40	24,5%	} 1,3-Dimethyl- ?	} Abbau in Oxidation
	174°	Kl. Menge	—		
Zyklus 3.	172°	15	9%	} 1,4-Dimethyl-	} Abbau in Mischung.
	154°	23	} 21%		
Zyklus 4	154°	10,7			

Maßanalytische Bestimmung der Diene. (Dr. W. Friedrichsen)

Diese Methode benutzt die Eigenschaft von Maleinsäureanhydrid sich an Diene unter Bildung von Tetrahydro-Phthaläureanhydriden anzulagern. Sie geht über den schon bekannten Methoden auf gleicher Grundlage erlaubt sie außerdem die genaue Bestimmung von Dienen mit niedriger C-Zahl, wie Butadien, Isopren, Piperulen u. s. w. Sie beruht auf der Beobachtung, daß die Hydrolysegeschwindigkeit von Maleinsäureanhydrid sehr viel größer ist, als diejenige der bei der Umsetzung entstehenden Tetrahydrophthaläureanhydride.

Ausführung der Bestimmung:

Man bringt die abgewogene dienhaltige Substanz mit einem Überschuß einer eingestellten Lösung von Maleinsäureanhydrid in einem trockenen, wasserunlöslichen organischen Lösungsmittel, z. B. Benzol oder Toluol, in einem Kolben bei gewöhnlicher oder erhöhter Temperatur zur Reaktion, wäscht das unbenutzte Maleinsäureanhydrid mit Wasser heraus und bestimmt es titrimetrisch. Die geringe Menge des mit in Lösung gegangenen Tetrahydrophthaläureanhydrids wird nach dem Entfernen des Maleinsäureanhydrids, durch mehrmalige Behandlung mit Wasser unter geeigneten Bedingungen gesondert bestimmt und in Abzug gebracht. Die Methode erlaubt eine Genauigkeit von $\pm 0.1 - 0.2\%$.

Beispiel:

Für die Bestimmung ist eine Lösung von etwa 50 g frisch destilliertem Maleinsäureanhydrid in 1 l. wasserfreiem Benzol oder Toluol erforderlich, wobei eine ge-

ringe Menge etwa ungelöst gebliebener Anteile abfiltriert wird. Der Titer dieser Lösung wird unter genau gleichen Bedingungen durch Ausschüteln mit Wasser ermittelt, wie im Folgenden bei der Durchführung einer Bestimmung. Es ist zweckmäßig den Titer von Zeit zu Zeit nachzuprüfen, da er sich in Folge geringer Verdunstung des Lösungsmittels allmählich ändert.

Zur Ausführung einer Bestimmung werden 2g Stoffen in einem 25ccm Meßkolben abgewogen und mit wasserfreiem Benzol bis zur Marke aufgefüllt. 2ccm dieser Lösung, entsprechend 0,16g Stoffen, werden mit 10ccm Malensäureanhydridlösung, die 108,8 ccml 10 n NaOH verbrauchen, in das beiliegend abgebildete vorher evakuierte Rohr aus dem Schäß 1 eingesaugt und mehrfach mit etwas trockenem Benzol nachgespült, danach wird der Dreiweghahn, der mit einem Kauch Vaseline gefettet ist, so fest eingedreht, daß er ohne Erwärmen nicht mehr zu lösen ist. Das Rohr wird nunmehr etwa 5 Stunden, bei höheren Temperaturen entsprechend länger, in einem auf 80° konstant gehaltenen Bad erwärmt. Nach Beendigung der Umsetzung wird durch leichtes Erwärmen mit der Flamme der Dreiweghahn gelöst und der Inhalt des Rohres unter häufigem Nachspülen mit Benzol durch den Ansatz 2 in den zylindrischen, graduierten, 250ccm fassenden Scheidetrichter 3 gesaugt. Die im Scheidetrichter befindliche benzolische Lösung wird nunmehr mit der 1/2 - 2-fachen Menge Pentan und 70ccm Wasser versetzt und das Ganze auf einer Schüttelmaschine 3 Minuten langsam geschüttelt. Nach Abtrennung der wässrigen Schicht wird diese Operation noch 3 mal mit der gleichen Menge Wasser unter gleichen Bedingungen wiederholt. In den verübrigten wässrigen Lösungen befindet sich nunmehr die gesamte Menge an unverbrauchtem Malensäureanhydrid als Säure, vermehrt um einen geringen der Hydrolyse anheimgefallenen Anteil der bei der Reaktion entstandenen Tetrahydrophthalänsäureanhydrids. Um diesen Anteil zu er-

mitteln, wird die Benzol-Punktlösung noch ein weiteres Mal mit 70ccm Wasser 3 min geschüttelt und der hierbei ermittelte Verbrauch an 1/10 n Natronlauge 4-fach von dem oben gefundenen Wert in Abzug gebracht. Aus der Anzahl ccm 1/10 n Natronlauge, die dem verbrauchten Maleinsäureanhydrid entsprechen, ist nach folgendem Ansatz die Menge Tjopren zu errechnen:

$$g \text{ Tjopren} = \frac{0.34 \times \text{gesund. ccm } 1/10 \text{ n NaOH}}{100}$$

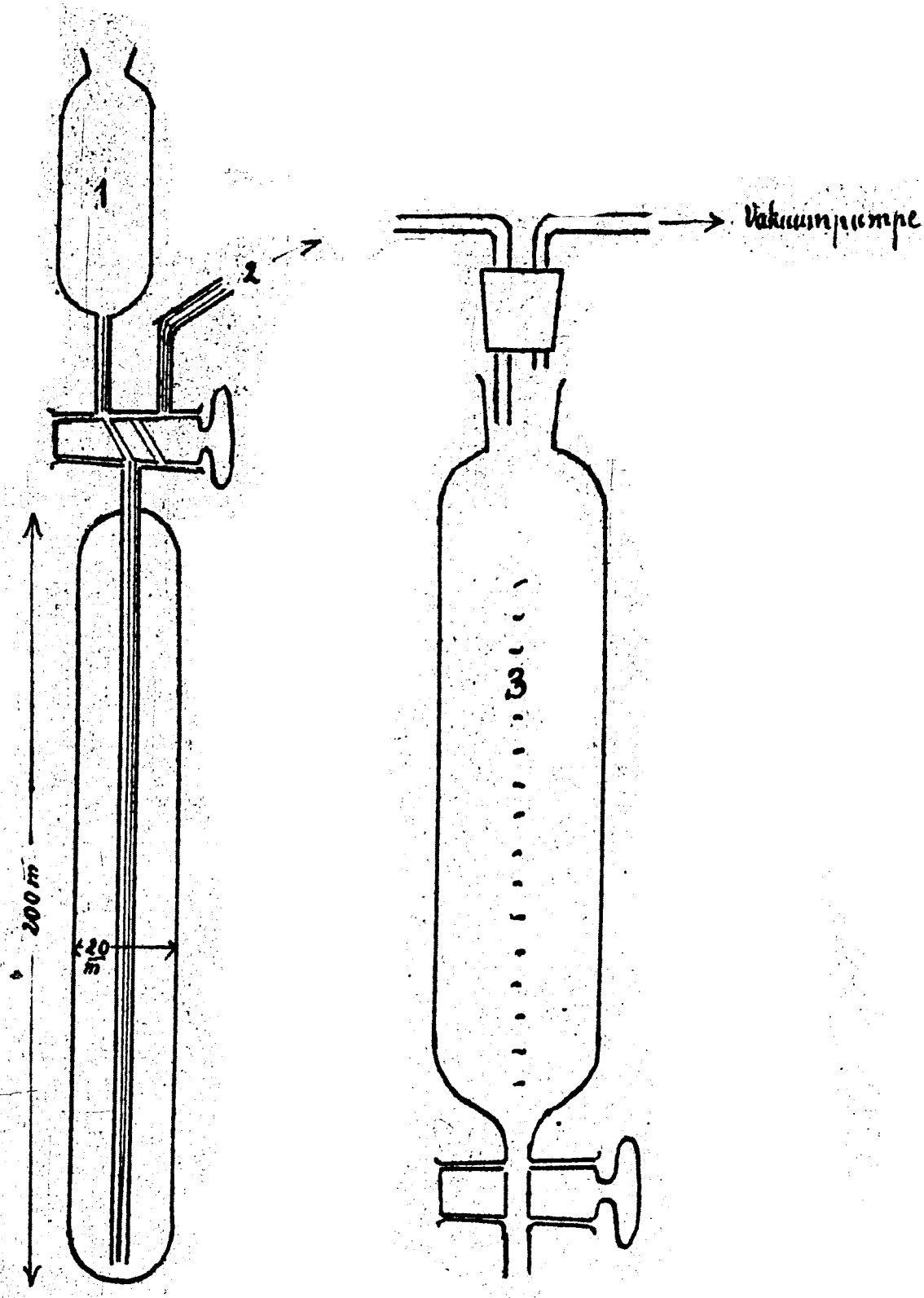
Hervorzuheben ist noch, daß es sich bei der Titration der maleinsäurel. Lösungen zur besseren und sicheren Erkennung des Umschlagpunktes von Phenolphthalein als zweckmäßig erwiesen hat, mit der Natronlauge zunächst überzutitrieren und mit 1/10 n Salzsäure auf farblos zurückzutitrieren.

21 März 34

Literatur: Diazometrische Bestimmungsmethode der Dien KW.
 P. R. (Doklady) Acad. Sci. USSR (N.S.) 1935 IV. 267-72 Moskau Akad. S. Wiss.
 Schütteln des Diens mit vorher eingestellter Nitrophenyl diazoniumlösung
 u. m. 1/10 β -Naphtholösung den Überlauf zurücktitrieren.

Dientitration auf Fett säuregebiet: Kaufmann u. Balkes: Fellen Seifen
 1936 Heft 6-7 S. 93

Lösungsmittel Aceton, Erhitzen in Röhren ca 24 h. Eingießen in H_2O und
 Titrieren.



Vertraulich

Anwendung von Raman-Spektren z. KW-Bestimmung

Bericht Dr. Timm und Dr. Stern

über Jookkan Leuna

Zusammenfassung $\left. \begin{array}{l} 14.4.38 \\ 25.8.38 \\ 20.3.39 \end{array} \right\}$

Neben den üblichen physikalischen Konstanten haben neuerdings die Molekülspektren insbesondere der Raman-Spektren zur Analyse und Konstitutionsbestimmung an Bedeutung gewonnen. Wir haben schon bei Bestimmung des Gehaltes der 3 isomeren Xylole (Blge. S. 8) ein Beispiel seiner Anwendung zur mengenmäßigen Bestimmung gegeben. Diese Aromaten zeigen besonders starke und charakteristische Frequenzen und erlauben, so die hierzulange Messgenauigkeit zu erreichen. Wir hatten schon vorher, auf eine Anregung Dr. Fr. Winklers hin, von Dr. Timm im physikalischen Labor Dr. Kochheims, die Raman-Spektren zur Identifizierung von *n*-Hexanol in Wasserdampfdruckölen¹⁾ benutzt und erkannt, daß diese Spektren für analytische Untersuchungen dort mit Erfolg angewandt werden können, wo chemische Methoden versagen und andere physikalische Konstanten zu wenig charakteristisch sind. So besonders bei Paraffin-KW. z. B. bei den Spolitäten, an die für Flugzwecke sehr hohe Anforderungen in Bezug auf Reinheit gestellt werden müssen.

Nun kann man, um die Raman-Spektren mit Erfolg deuten zu können, diese nur von einem Gemisch von höchstens drei Bestandteilen aufnehmen, technische Produkte muß man daher vorher durch Feinfraktionierung zerlegen und die Spektren von diesen Fraktionen aufnehmen und mit denen synthetisch hergestellter reiner Stoffe vergleichen. Da eine weitgehende Zerlegung in Einzelfraktionen oft nur wenige cem liefert und die zum Vergleich hergestellten, durch Syn-

Diese gewonnenen, sehr reinen chemischen Einzelstoffe gleichfalls, ohne übermäßigen Arbeitsaufwand auch nur in Mengen von 10-50 g herstellbar sind, müssen wir von der Spektrographenapparatur fordern, daß diese nicht mehr wie 10g bei mäßig langer Belichtungszeit erfordert. Der von Herrn Dr. Timm in kurzer Zeit ausgearbeitete Apparat gestattet, wenn notwendig, schon Aufnahmen mit 1g Substanz.

Die Intensität eines Raman-Spektrums steigt ungleichmäßig mit zunehmender Konzentration und erreicht bei 50%igen Lösungen nahezu den Höchstwert der reinen Stoffe. Geringe Intensitäten kann man durch längere Belichtungszeiten sichtbar machen. Auf ähnliche Weise läßt sich auch der Anteil eines bestimmten Stoffes in einem Gemisch mengenmäßig bestimmen. Der genaue Vergleich eines unbekanntem Stoffgemisches mit ... Bekannten reinen Einzelstoffen durch ihr Spektrum, setzt bei beiden Aufnahmen eine sehr genaue Messung der Frequenz der einzelnen Linien voraus. Man stellt dann durch Vergleich fest, ob nach Lage und Intensität der einzelnen Linien zueinander ein bekannter Stoff, den man auf Grund anderer physikalischer oder chemischer Hinweise darin vermutet, vorhanden sein kann oder ob dies nicht der Fall ist.

Strukturangabe: Zusammenfassende Darstellungen über Raman-Spektren.


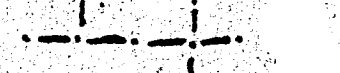
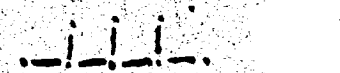
K.W.F. Kohrausch, Der Smekal-Raman-Effekt. Ber. 1931; Ergänzbd 1931-37. Berl. 1937

F. Goubeau: in Boltzgers Physik. Mitt. d. anal. Chemie Bd. 3, Leipzig 1939

A. Andant: Application de la spectrographie Raman à l'analyse des essences minérales
Publ. sci. Techn. Ministère de l'air, Paris No. 21, 1933 u. No. 99, 1936

Die Zusammenstellung der nächsten Seite zeigt einen Vergleich dreier technischer
 Proben: I Proben mit H_2O_2 polym. OZ 97 - II Proben mit H_2SO_4 polym.
 OZ 100, III Proben aus Rückspaltung von Triisobutylen OZ 91.

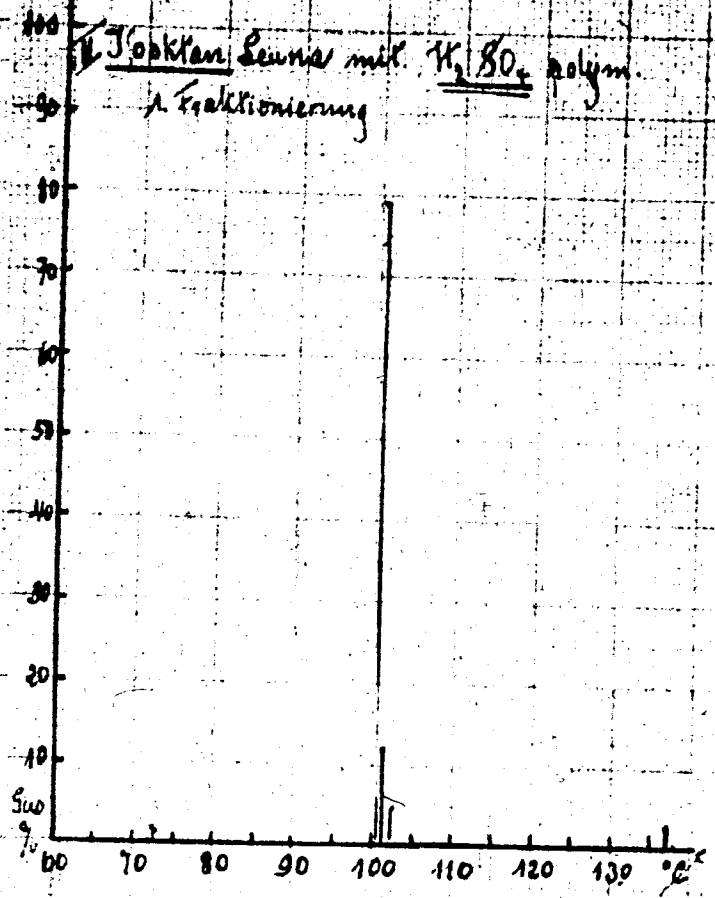
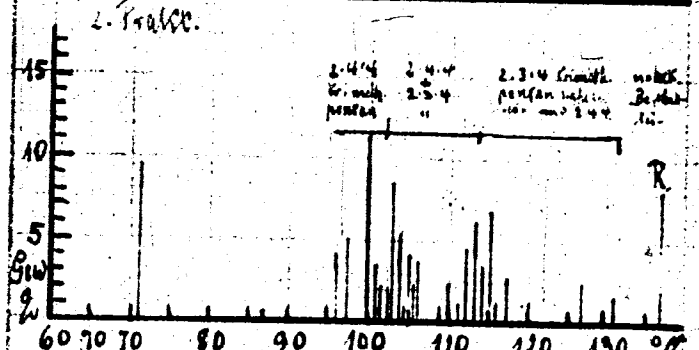
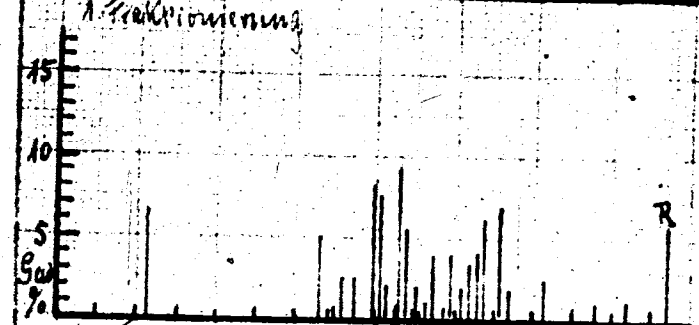
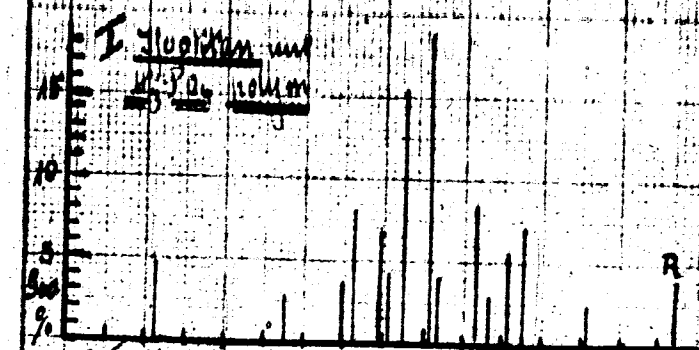
Die drei Proben sind mit dem Oppauer Aufsatz fraktioniert. In III 3x,
 das aus sich schon sehr reine II 2x. Die Siedeanteile in Gew % sind in der Zusammen-
 stellung als Säule über der betreffenden Temperatur aufgetragen. Die Siedean-
 teile von I u III sind einander sehr ähnlich, I hat einen größeren Vorlauf wie III,
 letzteres einen größeren Rücklaufanteil. Beide stellen in ihrem Hauptlauf ein
 Gemisch von 2.4.4- und 2.3.4 Trimethylpentan dar, wobei bei III die letztere
 Verbindung in größerer Menge vorhanden ist wie in I. III wurde von Dr. Timm
 besonders sorgfältig raman-spektroskopisch untersucht: Der Vorlauf ist mit sehr
 großer Wahrscheinlichkeit 2-Methylpentan, der Nachlauf von I u III aus zwei
 noch unbekanntem Verbindungen, die sich nicht vom Triisobutylen ableiten
 lassen und von denen die eine, die beiden gemeinsam ist, eine geringere Ver-
 zweigung aufweist, die zweite stärker verzweigte Verbindung, die jeder Nachlauf
 noch enthält, ist in I u III verschieden. Durch Bestimmung der Brechungs-
 indices (s. übernächste Seite) wurde das Vorhandensein von 2-Methylpentan und
 2.3.4 Trimethylpentan neben 2.4.4 Trimethylpentan bestätigt. Das Auftreten
 des vorletzten läßt sich durch Einwirkung der Retropinekoholiumlagerung an
 substituierten KW mit quaternärem C (vgl. Blz 812) und der höheren Temp. bei der
 H_2O_2 -polymerisation erklären; 2.3.4 Trimethylpentan ist auch ganz symmetrisch gebaut
 und wird daher am stabilsten sein.

	OZ 60	5%	bei OZ 3	} bei III nach den aus Siedeanalyse und Ramanuntersuchung ge- schätzten Werten.
	OZ 100	40.	40	
	OZ 95	45.	40	
unbek. Nachlauf	OZ 80	10.	8	

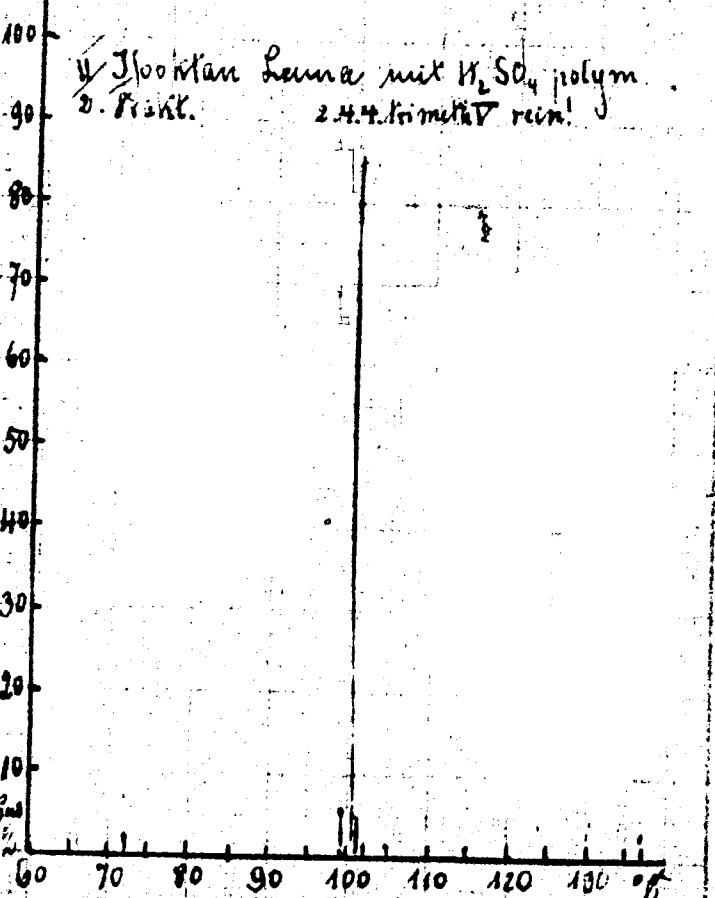
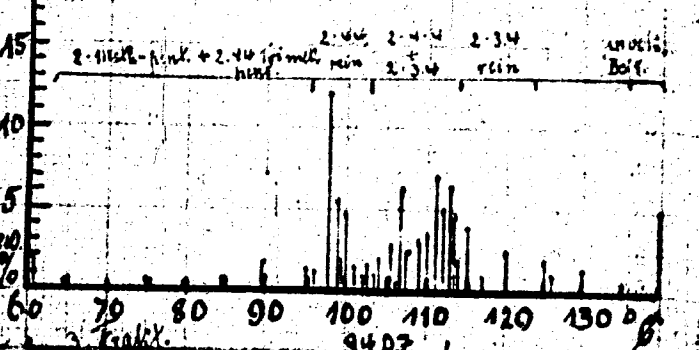
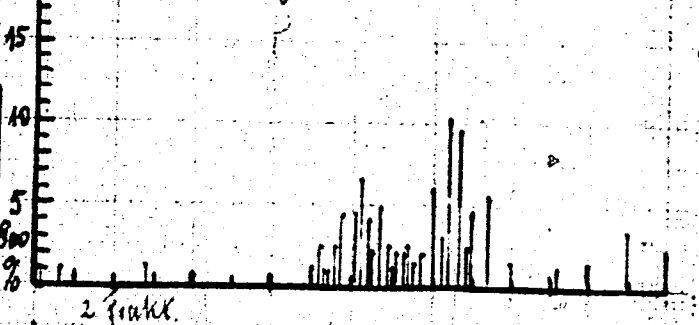
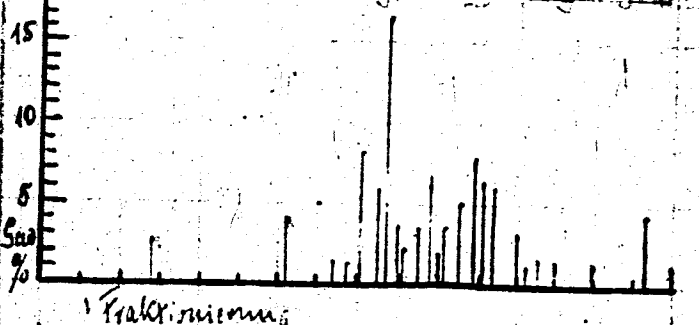
9 Kern.

Distillationen

68% Bull. 8. 16



III. Jooktan aus Rückfraktion o. Triobutylen



Oktan-2

Triobutyl	100
2.4.4	95
2.3.4	80
2.4.4	60

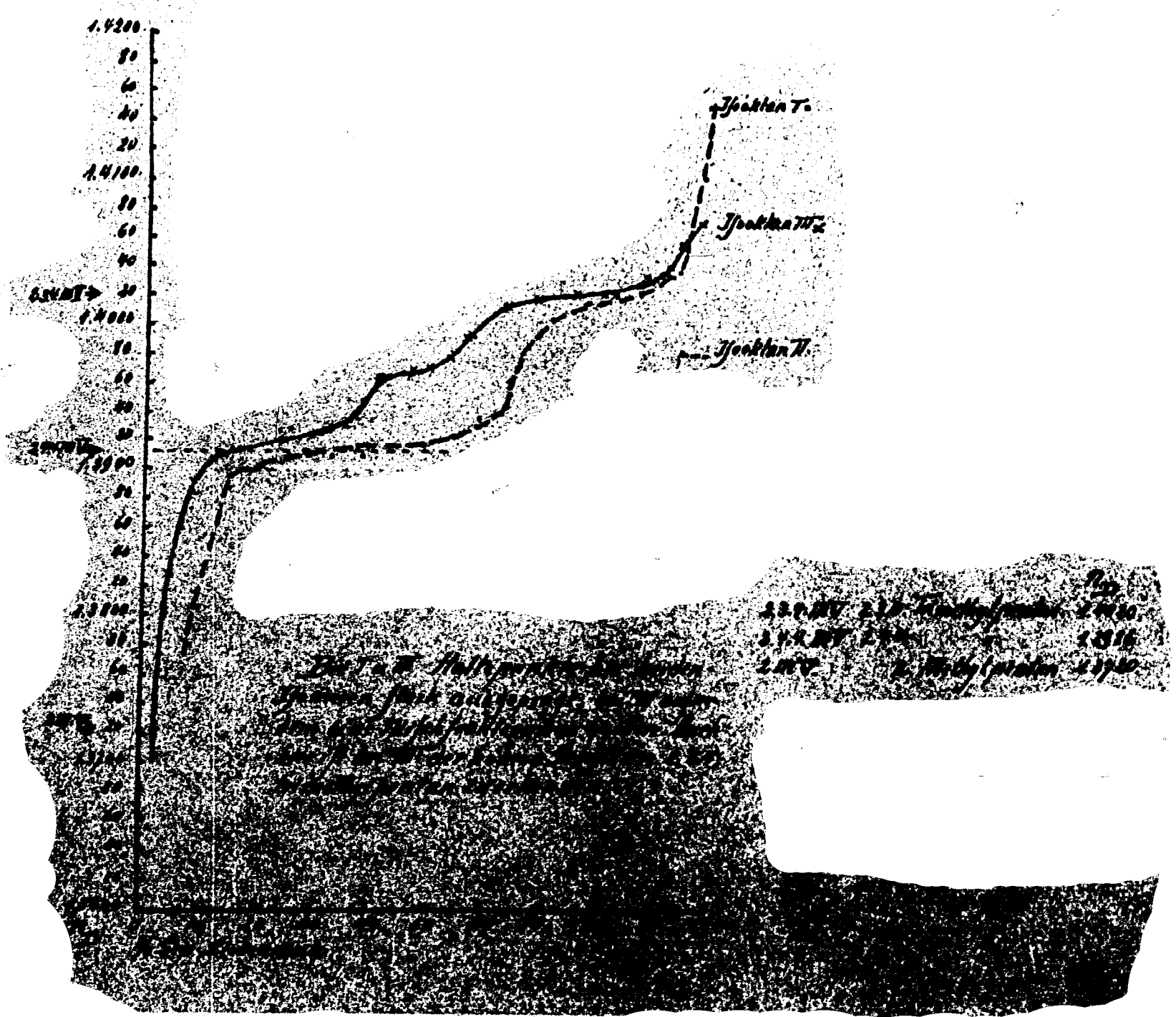
den betreffenden Smp. in Gew. % von reinen Jooktanen

24. Ber. Timin-Bren Raman-analyse u. Feinfraktionierung d. Jooktan

94.02 91.02 02.100

*Aenderung des Brechungsindex mit der Summe der
Siedeanteile von Jsooktan Leuna*

T. II. III.



I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.
Stickstoff-Abteilung

Untersuchungsmethoden

Das Drucköl von 1005 wurde zuerst untersucht und hierüber schon im Bericht vom 3. 12. 35 ein Teil der Ergebnisse und die angewandten Methoden angegeben. Es enthält sowohl freie Säuren und Alkohole als auch Ester. Die Säuren, Alkohole und Ester wurden zusammen versetzt und dann von einander getrennt. Das Drucköl von 997 wurde erst fraktioniert. Die kleineren Zwischenfraktionen zu zwei Hauptfraktionen geschlagen, in diesen Fraktionen für sich jeweils die freien Alkohole durch Erhitzen mit einem kleinen Überschuß an Phosphorsäureanhydrid, entweder 6 h Kochen am Rückflußkühler oder bei etwa 120° im eingeschmolzenen Rohr, in die Estersäuren übergeführt. Die bis 150° leicht übergehende Fraktion wurde durch Destillation von den Phosphorsäureestersäuren getrennt. Die höher siedende Fraktion wurde, um eine Zersetzung der entstandenen Estersäuren zu vermeiden, bei kleinen Mengen durch Diazomethan in die gemischten Ester der Phosphorsäure übergeführt, die sich unzerlegt destillieren und so auch bei hohen Fraktionen leicht durch Fraktionieren trennen lassen, bei größeren Mengen (mehr als 10g) durch Ca-Metall in die Calciumsalze der Phosphorsäureestersäure umgesetzt. Die Calciumsalze fallen hierbei fest aus und werden nach dem Abfiltrieren und Nachwaschen mit Äther mit Wasser zerlegt und die Alkohole für sich gewonnen. Die gemischten Methyl Ester werden mit NaOH zerlegt und die mit Methanol gemischten Alkohole gewonnen. Bei der Diazomethanmethode läßt sich vorhandenes Methanol natürlich nicht bestimmen, wir haben daher im weiteren Verlauf der Untersuchung die Ca-Methode vorgezogen. Nach Abtrennung der freien Alkohole wurden die Ester, die nun noch im Öl vorhanden waren, mit NaOH versetzt und die Lauge mit Pentan vom Öl befreit. Die Lauge angesäuert und die Säuren ausgeäthert. Der Pentanteil

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.
Stickstoff-Abteilung

enthält nun neben Olefin und Paraffin die Etheralkohole als freie Alkohole, diese werden wie vorher bestimmt. Nun wurden die erhaltenen Olefin- und Paraffinfraktionen, die von 10° aufwärts siedeten, vereinigt und mehrmals fraktioniert. In den nun erhaltenen Fraktionen wurden die Olefine durch Sättigen bei -80° mit HBr -gas und Siedlangsam erwärmen lassen in die Bromide übergeführt und durch Fraktionieren von den Paraffinen getrennt. Die Fraktionen unter 80° wurden nach der früher (S. 8. 25¹⁾) beschriebenen V-Rohr Methode untersucht. Unsere Untersuchung mit dieser Methode; erst H_2 in HBr und Wasser, mit H_2O , dann $8n$ HBr , Abdampfen des Paraffins, Waschen mit H_2O und Bestimmen des zerfallsbaren Br , haben ergeben, daß von den Heptenen an aufwärts die Br-Verlagerung mit H_2 in HBr nicht mehr vollständig genug verläuft. Man muß gleich in HBr oder gasförmige umwandeln. Man findet daher die Isobutylengruppe und die Isopropyl-alkylengruppe zusammen. Die Umlagerung des Tertiär-butyl-ethylens und die Zersetzung des daraus entstehenden tert. Alkohols in Olefin und H_2O bei Zimmertemperatur bleiben bei den Oxylenen noch erhalten. Dies ist für die Auffindung des Diisobutylens in Fraktionen wichtig, von den Heptenen an aufwärts ist es, da die Siedepunkte der Bromide näher an die der Paraffine herandrücken, auch zweckmäßig zur Trennung eines Fraktionsaufsatzes zu verwenden.

Die Identifizierung: (vgl. den Bericht v. 3.12.25.)²⁾

Alkohole: die niederen bis C_8 Trennung nach den hierfür bekannten Methoden und Kennzeichnung durch die α -Naphthylisocyanate. Zur Feststellung des prim-n-Propylalkohol benutzten wir den Vergleich der Raman-Spektren den synthetisch hergestellten

¹⁾ vgl. Blg. 8 9

²⁾ vgl. Blg. 8 43

Die Trennung der Erden von den Salzen erfolgt durch Erhitzen der Probe mit Salzsäure und Erhitzen des Rückstandes mit Salpetersäure. Die Erden werden durch Erhitzen mit Natriumcarbonat in Lösung gebracht.

Stämme der Erden in 10 g durch Erhitzen mit Natriumcarbonat in Lösung gebracht. Die Erden werden durch Erhitzen mit Natriumcarbonat in Lösung gebracht.

Oldfene: Bei der Erdenbestimmung durch Erhitzen mit Natriumcarbonat und Erhitzen der erhaltenen Erden. Die Erden werden durch Erhitzen mit Natriumcarbonat in Lösung gebracht. Die Erden werden durch Erhitzen mit Natriumcarbonat in Lösung gebracht.

Bestimmung höherer Alkohole C₃ u. C₄

Methode Dr. Friedrichsen.

16g Alkoholgemisch werden mit 150 ccm rauchender Bromwasserstoffsäure (D: 1,78) an einem Oppauer Fraktionieraufsatz, mit Toluol als Badflüssigkeit, zum Sieden erhitzt, Man steigert im Verlauf einer Stunde die Badtemperatur langsam von 20° auf 100°. Die abdestillierenden Bromide werden in zwei gegeneinander geschalteten, mit etwas Wasser beschickten und mit Eis gekühlten Waschflaschen aufgefangen. Sie ^{werden} im Scheidetrichter abgetrennt, nochmals mit etwa der gleichen Menge Wasser gewaschen und mit wenigen Körnern Chlorcalcium getrocknet. Die einzelnen Bromide werden mit Hilfe eines kleinen Oppauer Aufsatzes durch Fraktionieren voneinander getrennt. Zweckmäßig werden sie vor dem Fraktionieren mit 15g Pseudocumol oder einem ähnlich hoch siedenden Kohlenwasserstoff vermischt. Die Fraktionierung wird so geleitet, daß zunächst am Aufsatz die Temperaturen etwas niedriger gehalten werden als sie dem jeweiligen Siedepunkt des betreffenden Bromids entsprechen. Sobald die Destillationsgeschwindigkeit klein geworden ist, wird, wie die Tabelle zeigt, höher eingestellt:

Für Bromid des:	Alkohols	Anfangstemp.	38°	Endtemp.	44°
	Isopropanol		55°		57°
	n-Propanol		70°		72°
	i-Butanol		90°		92°
	n- "				Rückstand über 92°

Jede Fraktion ist zu Ende, wenn weniger als ein Tropfen je Minute übergeht. Das erhaltene Bromid wird gewogen, oder noch zweckmäßiger wird jedesmal der Gewichtsverlust des Destillationskolbens bestimmt. Alkanol läßt sich nur durch Differenz bestimmen. Fehler $\pm 1\%$ aufs Gemisch bezogen.

Beispiele: Alkanol ang. 68.8% Diff 69.5 gsf.
i-Propanol " 18.7 " 18.0 "
" " 12.5 " 12.5 "

Alkanol angw.	18.25	Diff	18.6
i-Propanol	18.75	Diff	18.6
n-Propanol	18.75	Diff	18.5
i-Butanol	18.75	Diff	18.5
n- "	16.0	Diff	26.3
Wasser	.5	Diff	.6

Bestimmungsmethoden:

1. Wasserbestimmung mit Phthal säureanhydrid (frisch umkrist. u. fein zerkl.)

0.5-1.0 g Isobutylalkohol mit einem Überschuß an Phthal säureanhydrid werden zusammen mit 1 cem Benzol in ein kleines Reagenzrohr (10 x 100 mm) eingesehnt, und etwa 12 h im Dampfbad liegen lassen. Das kalte Röhrchen wird dann gut abgetrocknet, geöffnet in einen gut verschließbaren ^{mit trockenem Stickstoff ausgefüllten} Erlenmeyer gebracht und der Inhalt durch Abkühlen auf 0° kristallisieren lassen. Dann wird mit 80 cem Benzol aufgenommen und kurze Zeit unter Umschütteln auf dem Wasserbad erwärmt und wieder auf Zimmertemperatur abkühlen lassen. Der entstandene Niederschlag wird auf einem Glasfiterkiegel (1 S. 4) abgesaugt mit 20 cem kaltem Benzol nachgewaschen, in lauwarmem Wasser gelöst und mit $\frac{1}{10}$ NaOH titriert. (Durch das Ausfrieren werden überflüssige Phthal säurelösungen in Benzol genommen). Fehler 0,15 - 0,3 %.

Alkoholzahl (mit Phthal säureanhydrid und Diazomethan)

(Diazomethanherst. Z. f. angew. 1930 Nr 22 und 1933 Nr 2)

0.25-0.5 g Alkohol werden wie oben, jedoch ohne Zusatz von Benzol mit einem Überschuß von Anhydrid versetzt, das geöffnete Röhrchen in einem ^{trocknen} mit N_2 ausgefüllten 250 cem Kolben nacheinander mit kleinen Mengen Diazomethan unter häufigem Umschütteln solange versetzt, bis Alles gelöst ist und die gelbe Farbe einige Minuten lang bestehen bleibt. Äther und Diazomethan werden nun abdestilliert - sie können für weitere Bestimmungen benutzt werden - , der Kolbenrückstand mit etwa 100 cem Wasser versetzt, etwa 1/4 Stunde auf dem Wasserbade erwärmt und warm mit $\frac{1}{10}$ Natronlauge titriert. Man titriert bis nahe an den Endpunkt, gibt dann 2-3 cem Natronlaugeüberschuß zu, schüttelt gut um und titriert mit $\frac{1}{10}$ Salzsäure zurück. Unter Berücksichtigung des nach 3 getrennt bestimmten Wassers wird die Alkoholmenge berechnet.

1) Bei zu langer Berührungzeit von Phthal säureanhydrid mit überschüssigem Diazomethan entstehen Phthal säuremethyl Ester durch eine Reaktion zwischen beiden.

Alkoholidentifizierung

Das von Säuren befreite Öl wird mit festem KOH getrocknet, dann mit einem Überschuss von Phthalänsäureanhydrid 5-6 h auf dem Wasserbad erhitzt, mit Diazomethan die entstandenen Halbesther in die gewöhnlichen Phthalänsäureester übergeführt, das überschüssige Anhydrid kalt mit verdünnter Lauge entfernt, getrocknet und destilliert. Die Phthaläster bleiben zurück und können durch Vacuumdestillation von etwa entstandenem Harz getrennt werden. Sie werden dann verseift mit Pentan extrahiert, mit dem durch Pentan schon vorher gewonnenen Alkoholen vereinigt, siehe Säurebest., und fraktioniert. Die einzelnen Fraktionen werden in die Naphthylisocyanate übergeführt und die erhaltenen kristallisierten Verbindungen durch Schmelzpunkt und Analyse genau bestimmt.

3/12/95

Storn

Drucköl aus CO_2H_2 , Säurebestimmung

Das Öl wird mit einem Überschuss von KOH , fest, und unter Zusatz von Methanol auf dem Wasserbad einige Stunden am Rückflusskühler erhitzt. Nach dem Erkalten wird Wasser zugesetzt und das Öl mit Wasser nachgewaschen. Die alkalische Lösung wird zur Entfernung der Alkohole mit Pentan, in dem die höheren Fett Säuren viel schwerer löslich sind als in Äther, perforiert, dann wird angesäuert, die saure Lösung mit Äther ausgeschüttelt und dann noch einige Tage mit Äther perforiert. Im ersten Ätherteil sind die Monocarbonsäuren, im zweiten, wenn vorhanden, die Dicarbonsäuren gelöst. Beide Ätherlösungen werden für sich im Feinfraktionierapparat von Äther befreit, dieser auf Säuregehalt geprüft. Der Rückstand, es waren 10-15g im kleinen Feinfraktionieraufsatz bis ca. 140°C abdestilliert. Essigsäure und Propionsäure gehen über, siehe Tab., die höheren bleiben zurück und werden mit Diazomethan in die Methyl ester übergeführt. Das Abdestillieren der Essigsäure und Propionsäure hat den Zweck Verluste an diesen niedrigsiedenden Methyl estern zu vermeiden. Die Methyl ester werden aus der ätherischen Lösung nach Abfraktionieren des Äthers fraktioniert. Die Fraktionen der Säuren als auch der Methyl ester werden in die Agsalze übergeführt, diese durch mikroskopische Prüfung und Elementaranalyse auf n- und iso-Säuren geprüft.

3/12/35 J.

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.
Stickstoff-Abteilung

Wassergasdrucköl Li

Analyse der Säuren (frei und verestert zusammen bestimmt) aus Öl über 100°C

I. Als freie Säuren fraktioniert, als Ätz-salz analysiert.

= 38,5% - 225
+ 9,0 - 225

Säurefrakt.	°C	% C	% H	Merkmale
- 9	9	78,0	12,0	Merkmale
- 125	6,3	81,06	8,94	48% C ₄ besteht aus C ₂ -gehalt
- 144	9,8	81,31	8,69	48
- 157	3,7	82,8	8,2	50
		80,8	8,2	Merkmale

II. Als Methyl ester fraktioniert u. analysiert.

Spezif. Grav.	°C	% C	% H	Merkmale
- 84	1,34	-	-	-
- 95	4,66	68,00	24,0	32 ab, besteht fast ausschließlich
- 104	1,4	-	-	-
(102)	-	68,0	24,0	Merkmale
- 120	1,38	71,45	26,28	100 20% C ₄ Buttersäure-methyl ester
(127)	-	71,45	26,28	Merkmale
- 128	11,73	66,76	27,7	100 90% C ₄ Valeriansäure-ester
- 140	0,7	-	-	-
- 150	2,83	64,0	27,0	100 90% C ₄ Capronsäure-ester
(150)	-	64,0	27,0	Merkmale
- 161	1,61	-	-	-
- 170	7,2	-	-	-
- 176	6,97	67,0	27,0	101 50% C ₄
- 182	5,31	66,76	26,62	137 90%
- 186	1,3	-	-	-
(190)	-	66,76	26,62	Merkmale
- 195	4,08	67,0	27,0	100 60% C ₄ Octansäure-ester
- 200	1,1	67,0	27,0	150 36%
(180)	-	67,0	27,0	Merkmale
- 208	3,24	67,04	26,01	100 42% C ₄ Caprylsäure-ester
		66,8	26,5	172 Merkmale
1000 163	4,1	70,0	26,0	105 60% C ₄ Nonansäure-ester
180	2,0	-	-	-
		70,0	26,0	100 Merkmale
187	4,15	72,25	27,0	100 30% C ₄ Caprinsäure-ester
175	1,8	-	-	-
		72,25	27,0	100 Merkmale
		72,25	27,0	100 Merkmale
182	1,7	73,0	26,5	100 30% C ₄ Laurinsäure-ester
187	1,8	-	-	-
		73,0	26,5	100 Merkmale
180	1,8	-	-	-
180	4,3	72,0	26,0	100 Merkmale
180	2,45	70,0	26,0	100 Merkmale
180	3,65	72,75	26,25	100 Merkmale
180	1,5	-	-	-

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.
Stickstoff-Abteilung

III Als Säure abgetrennt als Ag-salz analysiert. (aus Öl über 200° = 9%)

Fraktion des Öles	Menge g	C %	Ag %	
20 mm 75-102	4,7	32,3	48,2	therm. C ₆ Capronsäure
		32,35	46,7	45% C ₇
		35,4	45,4	therm. C ₇ Denanthsäure

III Als Säure abgetrennt als solche analysiert.

20 mm	Menge g	% C	% O	Menge	
102-107	1,96	61,02	27,8	-	70% C ₆
-113	5,1	61,43	28,08	112	89% "
		62,0	27,5	116	therm. C ₆ Valeriansäure Capronsäure
-125	5,45	63,22	25,76	126	57% C ₇
-162	7,0	64,48	24,81	138	95% "
		64,6	24,6	130	therm. C ₇ Denanthsäure
-180	3,23	65,87	23,39	149	60% C ₇
-186	2,12	65,81	23,7	-	30% "
		66,7	22,2	144	therm. C ₈ Caprylsäure

I Als Säure abgetrennt als Methyl ester fraktioniert.

Esterfrakt.

11 mm -120	8	66,9	29,1	144	therm. C ₇ Denanthsäuremethyl ester
		66,8	29,7	-	16% C ₇
		68,4	20,3	150	therm. C ₈ Caprylsäuremethyl ester
		69,8	18,6	172	" C ₉ Pelargonsäuremethyl ester
-130	15,7	70,33	17,99	180	ca 60%
		70,9	17,3	186	therm. C ₁₀ Caprinsäuremethyl ester
-147	17,2	71,66	16,91	192	ca 70%
		72,0	16,0	200	therm. C ₁₁ Undecansäuremethyl ester
		73,2	14	228	therm. C ₁₂ Tridecansäuremethyl ester
-158	29	74,02	14,04	242	therm. C ₁₄ Myristinsäure
		74,5	13,2	242	therm. C ₁₄ Myristinsäure
		75,0	12,48	256	" C ₁₅ Pentadecansäure
-175	35	75,32	12,73	272	
-180	30	76,6	11,12	296	therm. C ₁₈ Stearinsäure
-180	24	76,6	10,78	296	therm. C ₁₈ Stearinsäure
R	1,4	76,6	10,78	296	therm. C ₁₈ Stearinsäure

Versuchs Li

28.10.36

Stor

I.G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.

Stickstoff-Abteilung

Wasserdampfdrucköl Li

Zusammenstellung der Alkohole

I primäre

10 bis auf Gesamtöl

2.75 Methanol

5.23 Ethanol

1.0 Propanol

2 n-Butanol

2 n-Amylalk.

23 Alk. - 200°/760

30 " 140/3

3.2 höhere

II sekundäre

III tertiäre

2.36 Tertiärbutylalkohol
als Ester

IV Wasser in Alkoholen

3.88%

Fraktion der höheren Alkohole

°C	D	g	% C	O %	
105-115	20.10	62.4	24.88		Propyl-Butyl-gemisch
130-142	20.10	62.8	25.53		
		67.0	21.6		C ₄ n-Butyl-
153	20.07	70.8	15.32		C ₄ n-Propyl-
		72.6	13.3		C ₅ n-Propyl-
177-188	20.07	73.9	12.61		C ₅ n-Butyl-
		75.1	10.15		C ₆ n-Butyl-
190-200	20.06	76.15	10.06		C ₆ n-Butyl-
		77.0	9.25		C ₇ n-Butyl-
		80.0	5.92		C ₇ n-Butyl-

I, II

I aus Fraktion über 200 bei 20 mm 102-188 °C
II " " " " " 20 " 75-108 "

Versuche Li

28.10.36

Stern

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. M.
Stickstoff-Abteilung

Wassergasdrucköl Li.

Analyse der Sauerstofffreien K.W.

Fraktion	Anteil Gew. auf Subst.	Ester %	Olefin %	Joodst. %	Joodst. %	Paraffin %
-20	20.6	-	16.3	-	-	10.3
	{C ₄		36.0	9.0	-	23.5
-25	10.0	-	3.7	14.5	-	20.7
	{C ₅		1.5	9.8	6.3	6.8
-30a	5.4	-	5.8	14.5	-	-
	{C ₅		16.0	4.5	10	-
-30b	3.6	-	5.5	10	10	2.5
-36	2.3	-	10.0	15	10	2.5
-40	.07					
-48	.39					
-50	.6	C ₆ 20	4.5	-	10	2.5
-55	.87					
-57	.43					
-60	2.7	C ₆ 35	2.5	-	10	3.0
-62	1.3					
-66	.07					
-67	.11	C ₆ 23	3.7	-	1.5	2.5
-68	1.2					
-70	.19					
-74	.35					
-78	.23					
-80	.20					
-84	3.62	C ₆₋₇				
-85	.43	30				3.0
-86	.09	unabh.				
-87	.03	alk. u. S.				
-89	.3					
-102	4.65	C ₇				

Original Li
28.10.36
Jörn

I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.
Stickstoff-Abteilung

Wassergasdrucköl Li

Analyse der Sauerstofffreien K.W. Fraktion 100-200°C = 38%

T. Frakt.		II. Frakt.		Dec. Fraktionieren der Bromide					
°C	°C	% C	% H	% C	% Br	Vol.	% Olefin	% Paraffin	an Br-Zahl
100-150	-	5,82	nicht getrennt.	-	-	-	1,82	4	an Br-Zahl
150-175, 150-181	-	12,20	2,85	65,02	22,9	-	60% Bromid		
	-175-28	70,15	4,55	-	-	150			
	-181-19	96,7	10,30	54,8	35,7	-	30% C ₁₁		
				54,2	36,2	142	theor. C ₁₀		
	R		1,83	-	-	-			
186-187	181-89	80,10	7,97		ca 13		30% Bromid		
	-186-19	104,7	5,49	53,15	35,3	-	50% C ₁₁		
	-187-2,37	110,1	2,85	58,6	34,8	-	75% C ₁₁		
	-189-63			36,1	34,1	165	theor. C ₁₁		
		124,7	1,02	-	-				
		125,5	80	-	-				
	R		1,62	-	-				
202-204, 189-208		80,10	5,82	-	-	168			
		104,7	2,25	65,49	22,7	-	70% Br C ₁₂		
	-195-67	110,1	1,73	-	-				
	-202-2,82			57,8	32,2	170	theor. C ₁₂		
		117,7	5,67	58,15	32,0	-	20% C ₁₃		
		125,5	4,52	58,76	34,0	-	60%		
	R		1,6	-	-	-			

Fraktion über 200 (228) = 9%

°C mm	g	Br-Zahl	
-94,22	3,65	48	Ein Teil des mit HBr erhaltenen Bromids ist in HBr löslich.
-111,7	2,75	48	
-120,7	3,20	48	
-90,7	12,70	48	
-108,1	8,4	44	
-111,6	7,7	42	
-123,6	3,65	44	Das mit HBr erhaltene Brd ist in HBr löslich. 12%
-123,06	10,65	37	
-125,7	2,85	30	
-145,7	21,1	23	
-150,7	1,7	7	
R	37,3		

ca 50% Olefin 50% Paraffin

ca 50% Olefin 50% Paraffin

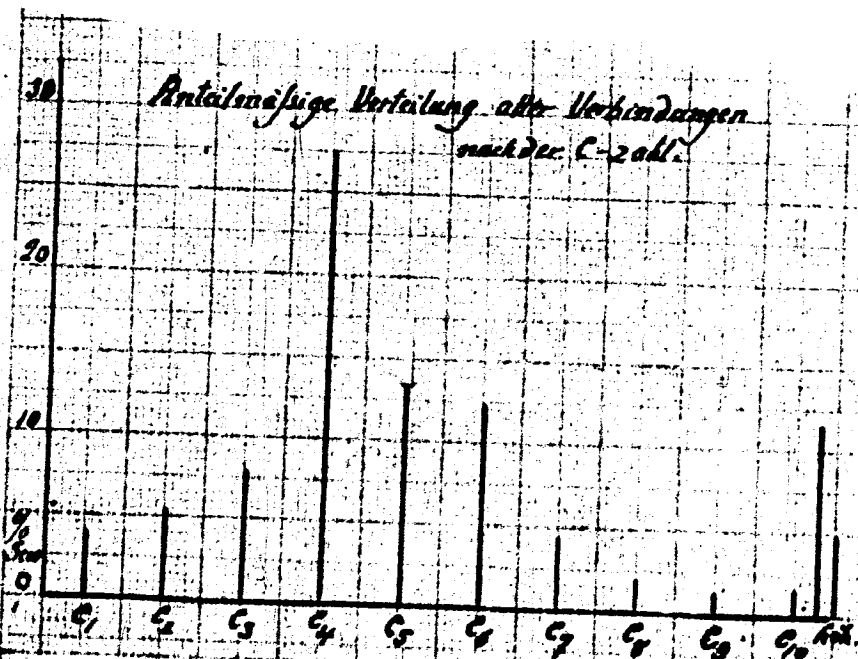
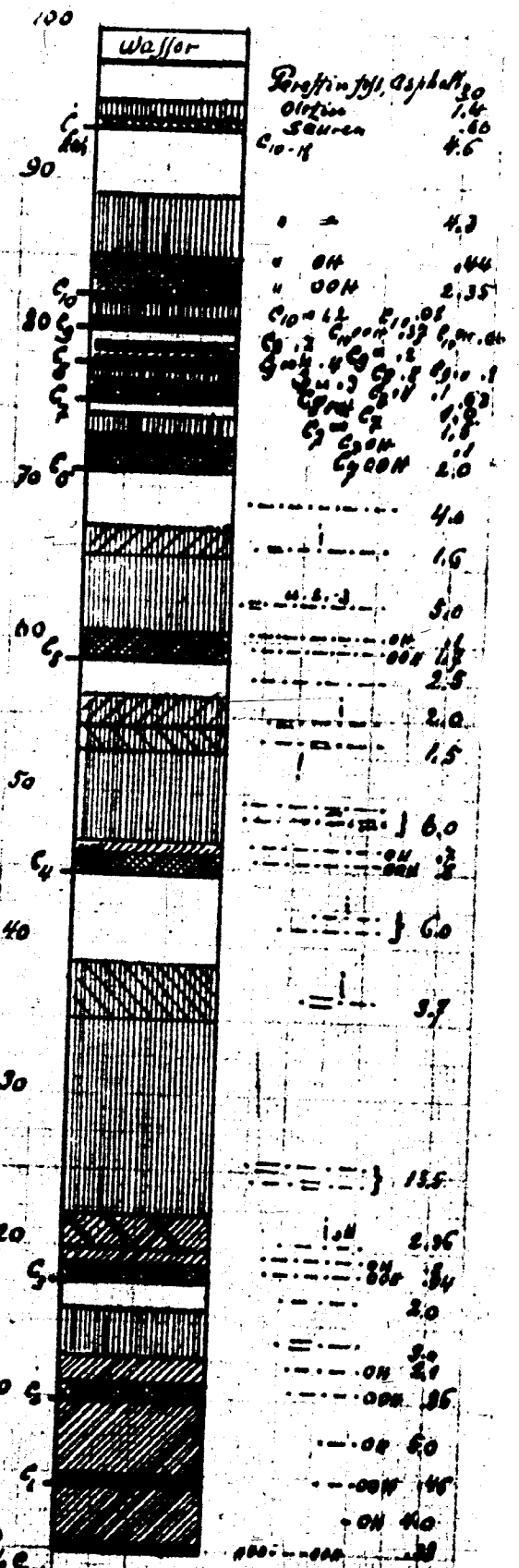
6% Säure 10,6% Paraffin 3,7% Kohlenstoff 4% Unlösliches

28.10.26

Sten

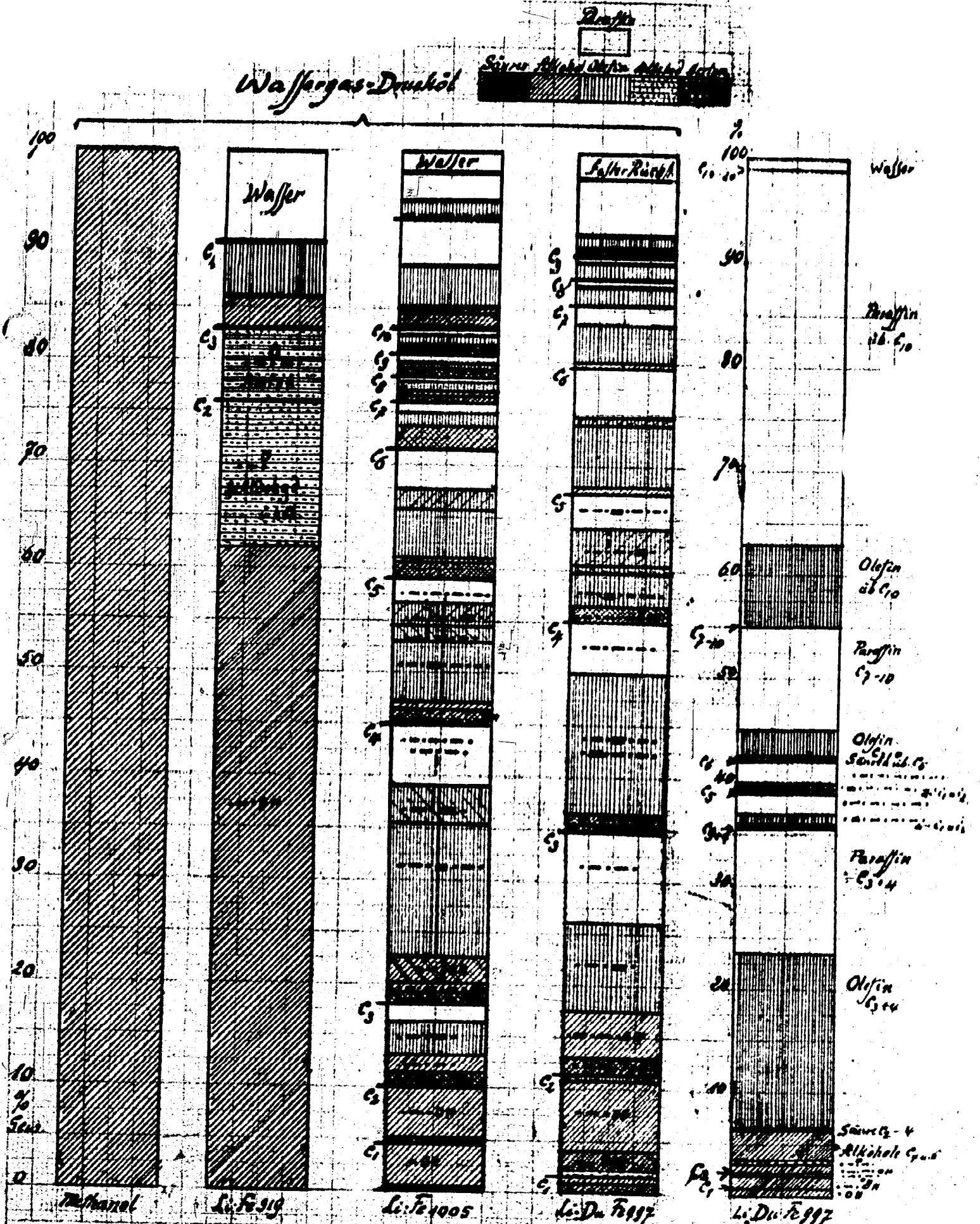
I. G. FARBENINDUSTRIE AKTIENGESELLSCHAFT LUDWIGSHAFEN A. RH.
Stickstoff-Abteilung

Übersicht der Zusammensetzung von Wassergasdrucköl Li
Fe-Kontakt 1005



Zusammenstellung aller Wassergasdrucköle

Nachtr. z. Ber. 25. 11. 30 Stern



Zusammenstellung aller unterschiedlicher Wassergasdrucköle