

Da diese Hysterese sich bei Supranorit und Kohlenoxydkohlenstoff direkt an die Kapillarkondensation anschließt, erscheint es möglich, daß die Kapillarkondensation besonders weitend auf das Kohlenstoffkorn wirken kann. Danach sollte man sich vorstellen, daß die weiten Hohlräume, in denen die Kapillarkondensation erfolgt, sich kontinuierlich bis in engste Spalten fortsetzen, in die im ungeweiteten Zustand keine Moleküle eindringen können.

Bei den Gasadsorptionskohlen Aktivkohle und Gasmaskenkohle findet eine solche Oberflächenvergrößerung bei der Adsorption nicht statt. Diese Kohlen wären sonst ja auch als Filterkohlen ungeeignet, da eine Volumenvermehrung zur Verstopfung des Filters führen kann.

Kurz möchten wir noch auf den besonderen Verlauf der Isotherme bei Silicagel hinweisen (Abb. 10).

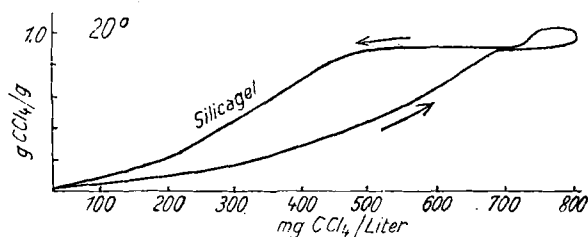


Abb. 10.

Hier zeigt die Adsorptionskurve erst im Gebiet mittlerer Drucke einen starken Anstieg und dementsprechend eine zur Abszisse konvexe Krümmung. Die Desorptionskurve bildet darüber eine starke Hystereseschleife. Denselben Verlauf zeigen die von zahlreichen Forschern<sup>32)</sup> beschriebenen Adsorptionskurven von Wasserdampf an Aktivkohle.

Diese konvexe Krümmung läßt sich nach Polanyi darauf zurückführen, daß bei der Adsorption die Anziehung der adsorbierten Moleküle aufeinander eine bedeutende Rolle spielt. Es ist charakteristisch, daß dieser Verlauf gerade in den Fällen auftritt, in denen der adsorbierende Stoff den zu adsorbierenden schlecht adsorbiert und von seiner Oberfläche leicht verdrängen läßt. In diesen Fällen bestimmt die Anziehungskraft der adsorbierten Moleküle aufeinander das Bild der Adsorption.

Dagegen ist bei der Adsorption von Tetrachlorkohlenstoff an Kohlenstoff die Anziehungskraft der Kohlenstoffoberfläche auf die Tetrachlorkohlenstoffmoleküle für den Verlauf der Adsorption entscheidend. Darum steigt die Adsorptionsisotherme schon bei kleinsten Drucken steil an und krümmt sich dann ent-

<sup>32)</sup> Vgl. W. Bachmann, Ztschr. anorgan. allg. Chem. 100, 34 [1917]. E. Berl u. K. Andress, Ztschr. angew. Chem. 34, 377 [1921]. P. Kubelka, Kolloid-Ztschr. 55, 129 [1931].

sprechend der zunehmenden Bedeckung der Oberfläche konkav zur Abszisse. Erst wenn die Kohlenstoffoberfläche bedeckt ist, kommen bei hohen Drucken wieder die anziehenden Kräfte der Tetrachlorkohlenstoffmoleküle aufeinander zur Geltung und führen im Gebiet der Kapillarkondensation zur Bildung der flüssigen Phase.

### Zusammenfassung.

Es wird eine automatisch arbeitende Apparatur zur Aufnahme von Dampfadsorptionsisothermen beschrieben.

Mit dieser Apparatur wird die Adsorption von Tetrachlorkohlenstoff an charakteristischen reinen Kohlenstoffpräparaten (Aktivkohlen, Kohlenoxydkohlenstoff, Ruß und Graphiten) untersucht.

Die Kapillarkondensation von  $\text{CCl}_4$  an Kohlenstoff findet erst in der Nähe des Sättigungsdruckes statt. Die mengenmäßig bedeutende Adsorption bei kleinen Drucken ist, entgegen Kubelka, nicht durch Kapillarkondensation zu erklären, vielmehr binden die Oberflächenkräfte des Kohlenstoffs die Dampfmoleküle zu einer zweidimensionalen Adsorptionsschicht, entsprechend der Langmuir-Volmerschen Vorstellung.

Das Adsorptionsvermögen der einzelnen Kohlenstoffe für  $\text{CCl}_4$  geht vor und nach der Aktivierung gut parallel dem Adsorptionsvermögen für gelöste Stoffe wie Methylenblau und Phenol.

Die Steigerung des Adsorptionsvermögens durch die Aktivierung beruht bei den Aktivkohlen nach vergleichender Betrachtung der Änderung der Kristallgröße auf einer Freilegung der vorher im Innern der aus den Kristallen aufgebauten Körner unvollständig zugänglichen Kristalloberfläche. Die Veränderung der Einzelkristalle, die wahrscheinlich zu einer Glättung der Kristalloberfläche führt, macht dabei sich nur in der geringeren Zunahme der katalytischen Leistung bemerkbar, die auf der Wirkung besonders exponierter Atome der Kristalloberfläche beruht.

Die Abnahme des Adsorptionsvermögens von feingemahlenem Ceylon-Graphit bei der Aktivierung beruht auf der Glättung der Oberfläche der hier freiliegenden Einzelkristalle und auf der rascher erfolgenden Aufzehrung der kleinen Kristalle.

Die im Gebiet mittlerer Drucke beobachtete Hysterese der Isothermen bei einigen Aktivkohlen wird in Verbindung gebracht mit der Volumenvermehrung bei der Adsorption und als Aufweitung der Kornporen des Kohlenstoffs gedeutet.

Der Deutschen Gasglühlicht Auer-Gesellschaft, insbesondere Herrn Dr. Engelhardt, sind wir für die freundliche Unterstützung bei der Herstellung der Apparatur zu Dank verpflichtet. [A. 135.]

## Über das Verhalten der Motorkraftstoffe gegen Schwefelsäure und die quantitative Bestimmung der einzelnen Kohlenwasserstoffgruppen.

Von Priv.-Doz. Dr. E. WENDEHORST und Dipl.-Ing. E. KNOCH, Technische Hochschule Braunschweig.

(Eingeg. 5. Juli 1933.)

Die Ermittlung des prozentualen Anteils eines Kraftstoffs an Olefinen, Aromaten, Naphthenen und Paraffinen ist Gegenstand lebhafter Forschungstätigkeit gewesen. Die analytische Prüfung kann aber nur dann zu brauchbaren Resultaten führen, wenn der Verlauf der betreffenden Reaktionen vollkommen feststeht. Darauf ist bisher nicht hinreichend geachtet worden; sonst wären die so zahlreichen Befürwortungen und Verwerfungen der jeweils gleichen Methoden nicht denkbar. Es liegt aber im Wesen jeder quantitativen Untersuchungsmethode, daß die Nichteinhaltung genau gleicher Be-

dingungen Unstimmigkeiten verursacht, die das Verfahren selbst oft als unbrauchbar erscheinen lassen, wenn es von verschiedenen Experimentatoren durchgeführt wird. Der eine von uns<sup>1)</sup> hat darauf schon früher hingewiesen.

Als einfachstes Reagens zur Kraftstoffanalyse erschien, anlässlich einer Durcharbeitung der hauptsächlich gebräuchlichen Verfahren<sup>2)</sup>, die Schwefelsäure in verschiedenen Konzentrationen. Die Methode hat zu-

<sup>1)</sup> Wendehorst, Ztschr. angew. Chem. 41, 567 [1928].

<sup>2)</sup> Wendehorst, noch unveröffentlicht.

nächst den Nachteil, daß bei wechselnden Mengenverhältnissen der einzelnen Kohlenwasserstoffgruppen die Einwirkung der Schwefelsäure erheblichen Schwankungen unterworfen ist, die nur durch gegenseitige „Lösungsvermittlung“ entstanden sein können. Die mangelnde Kenntnis dieser Vorgänge gab bisher vielen Autoren Veranlassung, die Schwefelsäuremethode als unbrauchbar zu bezeichnen. Es wurde daher eine systematische Untersuchung der Reaktionen zwischen Schwefelsäure und den genannten Kohlenwasserstoffgruppen vorgenommen, deren Ergebnisse die Schwefelsäuremethode rehabilitieren und sie als die beste, einfachste und zuverlässigste erscheinen lassen.

#### Versuchsteil.

Die Versuche wurden in graduieren Meßrohren durchgeführt, die in einer besonders konstruierten Schüttelmaschine schrägliegend eingespannt waren. Um Erwärmung zu vermeiden, wurde anfänglich langsam geschüttelt und, wenn nötig, mit Wasser gekühlt, so daß die Temperatur nie über 30° stieg. *Riesenfeld* und *Bandte*<sup>3)</sup> schreiben zur Vermeidung einer zu heftigen Reaktion ein leichtes Umschwenken, nicht Schütteln, vor. Der Endpunkt einer Reaktion ist aber nur bei inniger Durchmischung zu erreichen. Das von uns angewandte Verfahren ist wegen der maschinellen Einrichtung präziser, zumal durch Anbringung von Kontrollrohren, die gleiche Gemische wie die Versuchsrohre und Thermometer enthielten, die Temperatur und damit die Reaktionsgeschwindigkeit stets beobachtet werden konnte. Von jedem Ansatz wurden mehrere Parallelversuche gemacht, außerdem für jede Versuchsreihe in einem besonderen Reaktionsgefäß mit größeren Mengen ein Kontrollversuch. Dieses Gefäß besteht aus einer 50-cm<sup>3</sup>-Bürette mit eingeschliffenem Glasstöpsel und einer 150 cm<sup>3</sup> fassenden Kugel mit Glashahn. Das genau abgemessene Brennstoffgemisch wurde in der Kugel mit Schwefelsäure geschüttelt und nach der Reaktion so viel Schwefelsäure nachgefüllt, bis das Restgemisch in der Bürette stand, wo sein Volumen genau abzulesen war.

Zu den Versuchen wurde als Typ der paraffinischen Treibmittel Normalbenzin, als der der hydroaromatischen Cyclohexan, als der der Olefine Amylen und als der der Aromaten Benzol ausgewählt. Das Normalbenzin mußte erschöpfend sulfuriert werden, da es noch ungesättigte Bestandteile enthält. Nach Entfernung des Säureteers wurde es gewaschen und redestilliert. Das Cyclohexan erwies sich gegen 100%ige Schwefelsäure als unangreifbar. Die verwickelten Reaktionen des Amylens mit Schwefelsäure werden der Übersichtlichkeit halber erst unmittelbar vor den Versuchen beschrieben. Das Benzol war Molekulargewichtsbenzol, das mit 85%iger Schwefelsäure vorbehandelt wurde. Entsprechend seiner Siedekurve wurden 3% durch die Säure entfernt.

Um die günstigste Konzentration der Schwefelsäure zur restlosen Sulfurierung des so erhaltenen Benzols zu ermitteln, wurde dieses mit seinem eigenen Volumen an Schwefelsäure steigenden Prozentgehalts behandelt. Bis zu 94% greift Schwefelsäure das Benzol nicht an, während 97%ige Säure etwa ein Drittel ihres eigenen Volumens aufnimmt. 100%ige Säure sulfurierte etwas mehr als die Hälfte ihres Volumens, Oleum mit 10% SO<sub>3</sub> sein Eigenvolumen an Benzol. Als erste Versuchsreihe wurden Benzin-Benzol-Mischungen mit dem dreifachen Volumen 97%iger Schwefelsäure behandelt, da Benzol allein von dieser Säure überhaupt nicht angegriffen wurde. (Ergebnisse siehe Tabelle 1.) Nur bei einem Benzolgehalt von 10% war nach einer Viertelstunde Schüttelzeit alles Benzol sulfuriert. Bei 25% Benzolgehalt wurde erst nach einer halben Stunde, bei 50% nach anderthalb Stunden, bei 75% nach drei Stunden und bei 90% erst nach vier Stunden Schüttelzeit der theoretische Wert gefunden. Bei längerer Schütteldauer bleiben die Ergebnisse jedoch nicht konstant, sondern die theoretischen Werte für

Tabelle 1.

Benzin-Benzol, mit dem dreifachen Volumen 97%iger H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> geschüttelt. — Zu wenig gefundene Prozente an Benzin oder Benzol, bezogen auf Gesamtvolumen.

Schütteldauer in Stunden	Benzol 10 Benzin 90 %	Benzol 25 Benzin 75 %	Benzol 50 Benzin 50 %	Benzol 75 Benzin 25 %	Benzol 90 Benzin 10 %
1/4	0	Benzol 2,5	Benzol 16	Benzol 24	Benzol 40
1/2	Benzin 20	0	Benzol 8	Benzol 19,5	Benzol 27
1	Benzin 2,5	Benzin 3	Benzol 2	Benzol 11	Benzol 18
1 1/2	Benzin 2,5	Benzin 3	0	Benzol 6	Benzol 11
2	Benzin 2,5	Benzin 3	Benzin 1	Benzol 2,5	Benzol 6
3	Benzin 2,5	Benzin 3	Benzin 2,5	0	Benzol 1
4	Benzin 2,5	Benzin 3	Benzin 3,5	Benzin 0,25	0
5	Benzin 2,5	Benzin 3	Benzin 4	Benzin 0,50	0
6	Benzin 2,5	Benzin 3	Benzin 4	Benzin 0,75	0

Benzol werden überschritten. Es tritt also schon hier bei Anwendung der 97%igen-Schwefelsäure eine Lösungsvermittlung durch das Benzol oder die Sulfurierung eines bestimmten Benzinanteils auf. Wieviel Prozent Benzin in bezug auf Gesamtvolumen des Gemischs zu wenig gefunden wurden, ist ebenfalls aus Tabelle 1 zu ersehen.

Zur Analyse eines Gemisches von Benzin und Benzol ist, sofern der Benzolanteil überwiegt, die 97%ige Schwefelsäure wegen der langen Schütteldauer wenig geeignet. Die folgende Versuchsreihe wurde daher mit 100%iger Schwefelsäure durchgeführt (Tabelle 2).

Tabelle 2.

Benzin-Benzol, mit dem dreifachen Volumen 100%iger H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> geschüttelt. — Zu wenig gefundene Prozente an Benzin, bezogen auf Gesamtvolumen.

Schütteldauer in Stunden	Benzol 10 Benzin 90 %	Benzol 25 Benzin 75 %	Benzol 50 Benzin 50 %	Benzol 75 Benzin 25 %	Benzol 90 Benzin 10 %
1/4	0	2,5	2,8	3,2	4
1/2	2	4	4,5	5,4	6,25
1	4	5	6	7	8
1 1/2	4	5	6	7	8
2	4	5	6	7	8
3	4	5	6	7	8
4	4	5	6	7	8
5	4	5	6	7	8
6	4	5	6	7	8

Bei einem Benzolgehalt von 10% wird der theoretische Wert schon nach einer Viertelstunde gefunden. Bei höherem Benzolgehalt tritt in allen Fällen infolge des Lösungsvermittelnden Einflusses des Benzols auf das Benzin eine größere Absorption durch die Säure ein, als dem Benzolgehalt entspricht. Da dieser Fehler aber nach einer Stunde Schüttelzeit konstant wird, kann er bei der Berechnung des Analysenergebnisses ohne weiteres eingesetzt werden. Die Korrekturkurve (Abb. 1) ermöglicht, aus der Analyse beliebiger Benzin-Benzol-Gemische für jeden gefundenen Wert die wirkliche Zusammensetzung abzulesen.

Nachdem die Bedingungen für die Analyse eines Benzin-Benzol-Gemisches festgelegt worden waren, wurden die Versuche auf hydroaromatische Kohlenwasserstoffe enthaltende Gemische ausgedehnt.

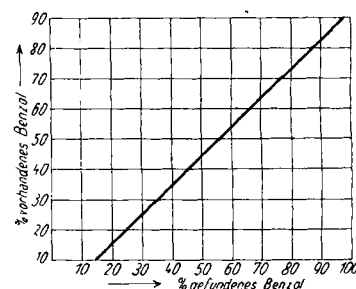


Abb. 1. Korrekturkurve für Benzin-Benzol-Gemische, analysiert mit 100%iger H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. — Schüttelzeit: > 1 h.

<sup>3)</sup> *Riesenfeld* u. *Bandte*, Erdöl u. Teer 3, 139 [1926].

Benzin-Cyclohexan-Gemische — mit 10 bis 90% Benzin — reagieren mit 85- und 100%iger Schwefelsäure nicht.

Benzol-Cyclohexan-Gemische werden durch 85%ige Schwefelsäure nicht angegriffen; mit 100%iger Säure verschwindet das Benzolvolumen.

In allen Fällen wurden theoretische Werte erzielt, und zwar bei Schüttelzeiten von  $\frac{1}{4}$  bis zu 6 h (Tabelle 3).

Tabelle 3.  
Cyclohexan-Gemische.

Gemisch	Schüttelzeit	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> %	Volumenabnahme
Benzin-Cyclohexan (10, 25, 50, 75, 90 % Benzin)	$\frac{1}{4}$ bis 6 h	100	keine
Benzin-Cyclohexan (10, 25, 50, 75, 90 % Benzin)	$\frac{1}{4}$ bis 6 h	85	keine
Benzol-Cyclohexan (10, 25, 50, 75, 90 % Benzol)	$\frac{1}{4}$ ; 2; 6 h	85	keine
Benzol-Cyclohexan (10, 25, 50, 75, 90 % Benzol)	$\frac{1}{4}$ ; 2; 6 h	100	Benzolvolumen verschwindet
Amylen-Cyclohexan (10, 25, 50, 75, 90 % Amylen)	$\frac{1}{2}$ h	85	19% des Amylenvolumens
Amylen-Cyclohexan (10, 25, 50, 75, 90 % Amylen)	$\frac{1}{2}$ h	97	39—40% des Amylenvolumens
Amylen-Cyclohexan (10, 25, 50, 75, 90 % Amylen)	$\frac{1}{2}$ h	100	48% des Amylenvolumens

Es wurde daher untersucht, ob der oben beschriebene lösungsvermittelnde Einfluß des Benzols durch Cyclohexan-Zusätze beeinflusst wird. Dazu wurden den verschiedenen Benzin-Benzol-Gemischen je 0,1 bis 5% Cyclohexan zugesetzt und die erhaltenen Gemische mit der dreifachen Menge des Gesamtvolumens 100%iger Schwefelsäure geschüttelt. Bei Zusätzen bis zu 2% Cyclohexan im Gemisch tritt keine Beeinflussung auf. Das im Restvolumen verbleibende Cyclohexan wurde durch den Anilinpunkt bestimmt, um evtl. Abweichungen festzustellen. Ein Zusatz von 2,5% Cyclohexan beeinflusst die Lösungsvermittlung des Benzols schon im negativen Sinne, d. h. es wird weniger Benzin gelöst als beim reinen Benzin-Benzol-Gemisch (Tabelle 4). Bei einem Zusatz von vier und mehr Prozent Cyclohexan zu den Benzin-Benzol-Gemischen tritt die Lösungsvermittlung des Benzols völlig zurück; es wird durch das dreifache Volumen 100%iger Schwefelsäure nur das Benzol in theoretischer Menge herausgelöst.

Es ist daher nur nötig, zu einem Benzin-Benzol-Gemisch einen Überschuß an reinem Cyclohexan zuzugeben — einfachheitshalber stets 10% —. Die Methode eignet sich dann als Schnellverfahren.

Tabelle 4.

Benzin-Benzol + 2,5% Cyclohexan, mit dem dreifachen Volumen 100%iger H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> geschüttelt. — Zu wenig gefundene Prozente an Benzin, bezogen auf Gesamtvolumen.

Schütteldauer in Stunden	Benzol 9 Benzin 88,5 %	Benzol 24 Benzin 73,5 %	Benzol 49 Benzin 48,5 %	Benzol 74 Benzin 23,5 %	Benzol 89 Benzin 8,5 %
$\frac{1}{4}$	0	2	2,5	3	3,5
$\frac{1}{2}$	1,5	2,5	3	3,5	4
1	3	3,5	3,7	4	4,5
$1\frac{1}{2}$	3	4	4,5	4,8	5
2	3	4	5	5	5,75
3	3	4	5	5,5	6,5
4	3	4	5	5,5	6,5
6	3	4	5	5,5	6,5

Tabelle 5.

Benzin-Benzol-Cyclohexan mit dem dreifachen Volumen 100%iger H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> geschüttelt.  $\frac{1}{4}$  h Schüttelzeit. Für jede Prozentzahl Cyclohexan wurden Versuche mit fünf verschiedenen Benzin-Benzol-Gemischen durchgeführt, und zwar mit 10, 25, 50, 75, 90% Benzin. Die Resultate sind unabhängig von dem Verhältnis Benzin : Benzol, so daß der Befund summarisch wiedergegeben werden kann.

Cyclohexan im Gemisch %	Benzin-Benzol-Gemisch im Gesamtvolumen %	Gefunden
0,5 1 2	5 × 99,5 5 × 99 5 × 98	Die Lösungsvermittlung des Benzols wird nicht beeinflusst. Werte gleich denen von Tabelle 2.
2,5 4 5	5 × 97,5 5 × 96 5 × 95	Die Lösungsvermittlung des Benzols wird vermindert. Werte kommen den theoretischen näher (Tabelle 4).
7,5 10 15 20 25 27,5 30 50 75	5 × 92,5 5 × 90 5 × 85 5 × 80 5 × 75 5 × 72,5 5 × 70 5 × 50 5 × 25	Die Lösungsvermittlung des Benzols wird aufgehoben. Werte entsprechen den theoretischen.

Die neuerliche Verwendung von Spalt- und Schwebbenzinen erforderte die Ausdehnung der Untersuchungen auch auf Olefine. Hier entstanden erhebliche Schwierigkeiten, da die Olefine, in diesem Falle das verwendete Amylen, in allen Fällen nur zum Teil sulfuriert und der Rest von der Schwefelsäure polymerisiert wird. Da die Polymerisate im Benzin gelöst bleiben, kann der olefinische Anteil bei Gemischanalysen nicht durch direkte Ablesung ermittelt werden. Bei Behandlung von Amylen mit dem doppelten Volumen 85%iger Schwefelsäure wurde gefunden, daß bei einhalbstündiger Schütteldauer 19% des Amylens sulfuriert und 81% polymerisiert wurden. Bei Anwendung höher konzentrierter Schwefelsäure nahm die Menge der Polymeren ab. So wurden von 97%iger Säure 39% und von 100%iger 52% sulfuriert (Tabelle 6).

Tabelle 6.

Amylen und Schwefelsäure verschiedener Konzentrationen. —  $\frac{1}{2}$  h Schütteldauer.

Amylen cm <sup>3</sup>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> cm <sup>3</sup>	Konzentration der H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> %	Volumenabnahme des Gemisches	Poly- mere cm <sup>3</sup>	Poly- mere %	An Amylen sulfuriert %
50	50	85	9,5	40,5	81	19
50	100	85	9,5	40,5	81	19
50	150	85	9,5	40,5	81	19
50	50	97	19,5	30,5	61	39
50	100	97	19,5	30,5	61	39
50	100	100	26	24	48	52

Die Werte blieben teilweise schon nach 20, in allen Fällen aber nach 30 min Schütteldauer konstant.

Die Feststellung der Lösungsvermittlung des Amylens gegenüber den anderen Kohlenwasserstoffgruppen bei der Behandlung mit Schwefelsäure konnte nicht ohne weiteres erfolgen, da der polymerisierte Anteil des Amylens in dem verbleibenden Restvolumen dieser Gruppen enthalten ist. Die Trennung gelingt jedoch auf Grund der hochliegenden Siedepunkte der Polymeren, wie schon *Riesenfeld* und *Bandte*<sup>3)</sup> feststellten.

Die Durchführung der Versuche geschah folgendermaßen:

Die Gemische von Amylen-Benzin, Amylen-Benzol, Amylen-Cyclohexan und Amylen-Benzin-Benzol wurden in den anfangs geschilderten Büretten mit angeblasener Glaskugel mit 85 bzw. 100%iger Schwefelsäure geschüttelt, durch Auffüllen mit Säure in den graduieren Hals gedrückt und nach dem Absetzen das sulfurierte Volumen festgestellt. Dann wurde der Säureteer abgelaassen und das Restgemisch bis zum Endsiedepunkt des Ausgangsgemisches destilliert. Der im Kolben verbleibende Rest gibt das Volumen der Polymeren an. Zur Kontrolle wurde auch das Destillat gemessen und die Summe der beiden Volumina verglichen.

Amylen besitzt gegenüber Benzin, Benzol und Cyclohexan bei Behandlung mit 85- bzw. 100%iger Schwefelsäure keine lösungsvermittelnde Eigenschaft (Tabellen 7 bis 12). Umgekehrt vermittelt das Benzol schon bei An-

Tabellen 7—12.

Amylen + Benzin, Benzol, Cyclohexan, je mit 85- und 100%iger  $H_2SO_4$  geschüttelt. —  $\frac{1}{2}$  h Schüttelzeit.

Amylen im Gemisch (%) . 10 25 50 75 90 100

Tabelle 7. Amylen-Benzin, 85%ige  $H_2SO_4$ .

Amylenpolymere (%) . . 80,5 84 80 80,5 81 81

Tabelle 8. Amylen-Benzin, 100%ige  $H_2SO_4$ .

Polymere (%) . . . . . 47,5 47 48 48 47,5 48

Tabelle 9. Amylen-Benzol, 85%ige  $H_2SO_4$ .

Polymere (%) . . . . . 60 67 71 76 79 81

Tabelle 10. Amylen-Benzol, 100%ige  $H_2SO_4$ .

Polymere (%) . . . . . 0 2 12 26,5 38 48

Tabelle 11. Amylen-Cyclohexan, 85%ige  $H_2SO_4$ .

Polymere (%) . . . . . 81 80,5 81 81 81 81

Tabelle 12. Amylen-Cyclohexan, 100%ige  $H_2SO_4$ .

Polymere (%) . . . . . 47,5 48 48 47,5 48 48

Die Tabellen geben die auf Amylenvolumen berechneten Prozente Polymere an.

wendung 85%iger Säure die Sulfurierung eines größeren Anteils Amylen, der bei Gebrauch von 100%iger Säure weiter ansteigt (Tabellen 9 u. 10). Diese Vorgänge haben aber auf die Kraftstoffanalyse keinen Einfluß.

Die eben geschilderten Resultate werden durch Untersuchungen mit Benzin-Benzol-Amylen-Gemischen und 85%iger Schwefelsäure bestätigt. Hier verhielt sich das Amylen so, als ob es sich nur mit Benzol allein im Gemisch befände. In Tabelle 13 ist die Menge der gefundenen Polymeren eingetragen. Zum Vergleich sind darunter die nach Tabelle 9 berechneten Werte angegeben, wobei die Anteile Benzol + Amylen als 100% gewertet sind, also ohne Berücksichtigung des Benzins. Die Übereinstimmung ist für eine technische Analyse sehr gut.

Tabelle 13. Benzin-Benzol-Amylen, 85%ige  $H_2SO_4$ .

% u. cm <sup>3</sup> Amylen im Gemisch .	10	10	10	20	20	20	30	30	30	50	50	50	70	70	70	80	90
% u. cm <sup>3</sup> Benzol im Gemisch .	10	45	80	10	40	70	10	35	60	10	25	40	10	15	20	10	5
% u. cm <sup>3</sup> Benzin im Gemisch .	80	45	10	70	40	10	60	35	10	40	25	10	20	15	10	10	5
cm <sup>3</sup> Polymere gefunden . . . .	7,2	6,6	5,8	13,9	14,0	14,8	22,8	21,0	20,7	39,0	37,4	36,2	54,6	54,4	53,8	62,6	72,0
cm <sup>3</sup> Polymere zum Vergleich berechnet (nach Tabelle 9) .	7,1	6,4	6,0	13,7	14,2	14,9	22,7	21,0	20,8	39,6	37,7	36,0	54,5	54,4	53,6	62,4	71,4
% gefundene Polymere auf Amylenvolumen berechnet .	72	65	58	69	70	74	76	70	69	78	75	72	78	78	77	78	80

Tabelle 14. Benzin-Benzol-Amylen, mit dem dreifachen Volumen 100%iger  $H_2SO_4$ .  $\frac{1}{2}$  h geschüttelt.

% u. cm <sup>3</sup> Amylen im Gemisch . . .	10	10	10	20	20	20	30	30	30	50	50	50	70	70	80	90
% u. cm <sup>3</sup> Benzol im Gemisch . . . .	10	45	80	10	40	70	10	35	60	10	25	40	10	20	10	5
% u. cm <sup>3</sup> Benzin im Gemisch . . . .	80	45	10	70	40	10	60	35	10	40	25	10	20	10	10	5
% Amylen polymerisiert gefunden . .	16	3	0	27	7	4,5	35	16	7,5	44	27,2	20	44	35,5	48	48
% Amylen, die, nach Tabelle 10 be- rechnet, polymerisiert würden, wenn Benzin nicht im Gemisch . .	12	2	0	21,5	5	2,5	27	11	4	34	21,5	15	35	27	37	40
% Benzin sulfuriert gefunden . . . .	2,0	4,15	5,2	3,3	4,05	5,0	3,1	4,15	5,6	3,1	3,9	4,8	2,95	4,0	3,2	1,95
% Benzin, die nach Tabelle 2 sulfuriert werden müßten . . . . .	2,4	4,5	5,8	3,5	4,5	5,5	3,4	4,5	5,95	3,8	4,5	5,65	4,2	4,85	4,5	4,5

Es war zu erwarten, daß ein Amylenzusatz bei der Behandlung von Benzin-Benzol-Gemischen mit 100%iger Schwefelsäure keinen Einfluß haben würde. Wie aber Tabelle 14 zeigt, wurde nicht die erwartete Menge Benzin (nach Tabelle 2) mitsulfuriert, und die Menge des polymerisierten Amylens wurde durch das Benzol vermindert. Sie entsprach den aus Tabelle 10 berechneten Werten. Die lösungsvermittelnde Eigenschaft des Benzols trat also sowohl beim Benzin wie beim Amylen in Erscheinung, dem Benzin gegenüber jedoch weniger als bei Versuchen ohne Amylenzusatz (wie in Tabelle 2).

Es wäre also möglich, Tabellen ähnlich Tab. 1 und 2 aufzustellen und dann die Analyse eines Brennstoffes mit 100%iger Schwefelsäure zu beginnen. Diese Aufstellung würde durch die vielen Möglichkeiten der Zusammensetzung des Gemisches Benzin-Benzol-Amylen unübersichtlich werden. Sie erweist sich auch nach den folgenden Ausführungen als praktisch überflüssig.

Die quantitativen Untersuchungen der Reaktionen der Schwefelsäure mit den einzelnen Kohlenwasserstoffgruppen zeigen, daß die Analyse eines beliebig zusammengesetzten Kraftstoffes unter Berücksichtigung der gesetzmäßig auftretenden Komplikationen, die als „Lösungsvermittlung“ bezeichnet werden, durchgeführt werden kann.

Auf Grund des erhaltenen Versuchsmaterials wurden Tabellen und eine Hilfskurve aufgestellt, die einen beliebigen Analysenbefund so auszuwerten gestatten, daß die tatsächlich vorhandenen prozentualen Anteile im Endresultat erscheinen.

Für die Analyse der Kraftstoffe ergeben sich daher die folgenden Möglichkeiten und Vorschriften:

#### I. Motoren-Benzin; Motoren-Benzol:

Diese Kraftstoffe werden nach den Vorschriften unter III analysiert.

#### II. Gemische von Benzinen und Benzol:

Für ein Gemisch von paraffinischem Benzin mit Benzol ist der Analysengang durch Tabelle 2 und die Korrekturkurve gegeben. Die aromatischen Bestandteile sind nach einstündigem Schütteln sulfuriert. Will man ohne Korrektur schnell ein genaues Resultat ermitteln, so werden dem Benzin-Benzol-Gemisch 10 Vol.-% reines Cyclohexan zugesetzt und nur eine Viertelstunde mit 100%iger Schwefelsäure geschüttelt. Die Ablesung am Meßrohr kann dann direkt zur Resultatberechnung verwendet werden.

III. Liegen Gemische unbekannter Zusammensetzung und Herkunft vor, so wird zunächst in der von *Riesenfeld* und *Bandte*<sup>3)</sup> angegebenen Weise der Endsiedepunkt fest-

gestellt. Man schüttelt darauf mindestens 100 cm<sup>3</sup> des Kraftstoffes mit dem dreifachen Volumen 100%iger Schwefelsäure eine halbe Stunde. Sind weniger als 10% Naphthene vorhanden, so setzt man zweckmäßig zur Vereinfachung der Analyse so viel reines Cyclohexan zu, daß die Naphthenmenge mindestens 10% beträgt. Das von dem Säureteer befreite Restvolumen wird bis zum gleichen Punkt redestilliert. Das Destillat wird gemessen. Die Differenz gegen das Ausgangsvolumen gibt die Summe von Aromaten + Olefinen. Im Destillat werden mittels des Anilinpunktes die Naphthene bestimmt. Bleibt bei der Redestillation ein Rest im Fraktionierkolben, der größer ist als der vorher bestimmte, so befinden sich beträchtliche Mengen Olefine

im Brennstoffgemisch. Auch wenn kein größerer Rest gefunden wurde, können Olefine in der Analysesubstanz sein. Es wird daher im Meßrohr eine andere Probe des Brennstoffes mit dem doppelten Volumen 85%iger Schwefelsäure eine Stunde geschüttelt. Vermindert sich dabei das Volumen des Gemisches, so sind Olefine vorhanden, deren Menge entweder durch die Volumenverminderung oder das Volumen der Polymeren — durch Redestillation gefunden — bestimmt wird.

Alkoholbeimischung beeinflusst die Ergebnisse der Analyse von Kraftstoffen bei Verwendung von 100%iger Schwefelsäure nicht. Sind Olefine vorhanden, so muß der Alkohol vorher durch Wasser ausgeschüttelt werden. [A. 130.]

## Titrimetrische Bestimmung des Stabilitätsgrades von Nitrocellulose.

Von Dr. T. TOMONARI.

(Eingeg. 11. Dezember 1933.)

Aus dem Forschungslaboratorium der Kurashiki Kenshoku K. K. (Japan)<sup>1)</sup>.

In vorangehenden Untersuchungen<sup>2)</sup> ist gezeigt worden, daß die Instabilität von Nitrocellulose durch Anwesenheit eines stickstoff- und schwefelhaltigen Abbauproduktes der Cellulose von saurem Charakter bedingt ist<sup>3)</sup>.

Die bisher bekannten Methoden zur Bestimmung des Stabilitätsgrades erfordern besondere Einrichtungen<sup>4)</sup>, sind zeitraubend und versagen unter Umständen bei Gegenwart von gewissen Zusätzen (Testverdecker) zur Nitrocellulose. Im folgenden wird über eine titrimetrische Methode berichtet, nach der man den Stabilitätsgrad ohne besondere Einrichtungen exakt, schnell und sicher ermitteln kann.

Das Verfahren beruht auf der Beobachtung, daß instabile Nitrocellulose die die Instabilität bedingende saure Substanz an Wasser nur langsam, an methanolhaltiges Wasser oder reines Methanol aber sehr schnell abgibt.

### a) Qualitative Stabilitätsprüfung.

Die untersuchten Präparate waren Trinitrate aus technisch gereinigter Ramie; Nitriergemisch: 2 Vol. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> : 1 Vol. HNO<sub>3</sub> (d = 1,52); Nitrierdauer: 4 h; Temperatur 0 bis 2°; Flottenverhältnis 1 : 100. Das Nitriergut wurde, leicht abgepreßt, in viel Eiswasser geworfen und mit Wasser 24 h säurefrei gewaschen und an der Luft getrocknet; 13,6% N. Bringt man diese Fasern in mit Methylrot als Indikator versetztes Wasser, so tritt selbst nach mehrstündigem Stehen keine Rotfärbung des Indikators auf. Setzt man aber dem Wasser Methanol zu, so erfolgt schnell Rotfärbung. Bei Verwendung stabiler Nitrocellulose erfolgt auch bei Gegenwart von Methanol selbst nach langer Zeit keine Rotfärbung.

Auf diese Weise ist stabile und instabile Nitrocellulose schnell und sicher zu unterscheiden.

### b) Quantitative Stabilitätsprüfung.

Etwa 1 g der instabilen Nitrocellulose wird in 50 cm<sup>3</sup> Methanol eingelegt, 15 min aufgekocht und nach dem Ab-

kühlen auf Raumtemperatur mit  $n/100$  NaOH bei Gegenwart von Methylrot als Indikator titriert. Die dabei von 1,0000 g Nitrocellulose verbrauchte Anzahl Kubikzentimeter  $n/100$  NaOH wird als Säurezahl bezeichnet.

In Tabelle 1 ist von 22 Präparaten die Säurezahl angegeben und mit der nach bekannten Vorschriften ermittelten Verpuffungstemperatur verglichen. In Abb. 1

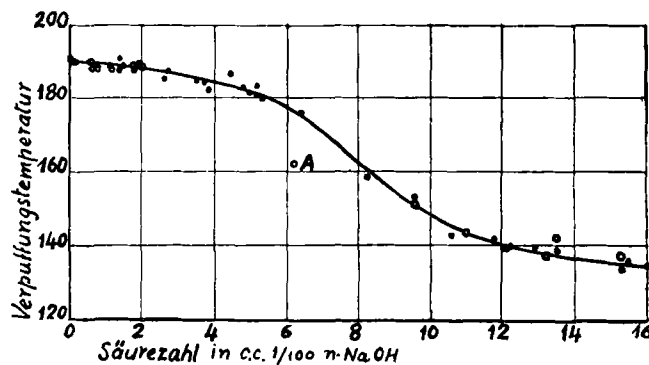


Abb. 1.

ist die Abhängigkeit der Verpuffungstemperatur von der Säurezahl graphisch wiedergegeben, wobei neben den Ergebnissen der Tabelle 1 noch die Ergebnisse von weiteren 24 Nitrocellulosepräparaten mit aufgenommen sind.

Verpuffungstemperatur und Säurezahl gehen also in dem Sinne parallel, daß kleine Säurezahl hoher Verpuffungstemperatur, d. h. großer Stabilität entspricht. Da der reziproke Wert der Säurezahl dem Stabilitätsgrad parallel geht, schlagen wir vor, als Maß für die Stabilität eines Nitrocellulosepräparates das Hundertfache des reziproken Wertes zu benutzen und als Stabilitätszahl zu bezeichnen.

Nitrocellulosen sind von der Säurezahl 5 bzw. der Stabilitätszahl 20 ab praktisch stabil. Abb. 1 zeigt, daß bei der titrimetrischen Stabilitätsbestimmung noch bei solchen Stabilitätsgraden Unterschiede gefunden werden, die in der Verpuffungstemperatur nicht mehr zum Ausdruck kommen.

Ob die Säurezahlmethode die Ergebnisse des Stabilitätstestes nach Bergmann und Junk<sup>5)</sup> oder die der andern Warmlagermethoden<sup>6)</sup> an Genauigkeit übertrifft, ist noch nicht geprüft worden. Auf jeden Fall ist die Bestimmung der Stabilität durch die Säurezahl wesentlich einfacher und schneller durchzuführen als nach den übrigen Methoden.

<sup>1)</sup> Diese Arbeit ist eine Weiterführung der im Laboratorium von Prof. K. Heß, Berlin-Dahlem, begonnenen Untersuchungen über die Stabilisierungen von Nitrocellulose. Ich erlaube mir, Herrn Prof. Heß sowie auch Herrn Dr. Trogus für das Interesse an dieser Arbeit meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

<sup>2)</sup> T. Tomonari, C. Trogus u. K. Heß, Angew. Chem. 45, 99, 126 [1932]. T. Tomonari, ebenda 46, 269 [1933].

<sup>3)</sup> Es handelt sich also nicht um an die Faser adsorbierte Komponenten des Nitriergemisches, vgl. dazu D. R. Wiggam, Journ. physical Chem. 35, 536 [1931].

<sup>4)</sup> Vgl. Lunge-Berl., Chemisch-Technische Untersuchungsmethoden. 3. Band, S. 143 ff. 6. Aufl. Berlin 1911.

<sup>5)</sup> Ztschr. angew. Chem. 17, 982 [1904]; 19, 2105 [1906].

<sup>6)</sup> Vgl. Lunge-Berl., l. c., S. 143 ff.