

EUR 2272.n

LIBRARY COPY

EUROPESE GEMEENSCHAP VOOR ATOOMENERGIE - EURATOM

DE OZONOLYSE VAN DIFENYL EN DE
DRIE ISOMEREN VAN TERFENYL

door

G. DE VRIES
(T.N.O.)

1965



ORGEL-Programma

Rapport opgesteld door het Centraal Laboratorium - T.N.O.
Delft - Nederland

Euratom-Contract No. 110-63-1 ORGN

BELANGRIJKE MEDEDELING

Dit document is opgesteld onder de auspiciën van de Commissie van de Europese Gemeenschap voor Atoomenergie (EURATOM).

Er wordt op gewezen dat de Commissie van EURATOM, haar contractpartners of enige namens hen handelende persoon :

- 1° — geenszins garanderen dat de in dit document vervatte mededelingen juist of volledig zijn, noch ervoor kunnen instaan dat het gebruik van enige in dit document vermelde mededeling, uitrusting, methode of procédé, geen inbreuk maakt op uitsluitende rechten.
- 2° — geen enkele verantwoordelijkheid aanvaarden voor schade die eventueel kan voortvloeien uit het gebruik van de mededelingen, uitrustingen, methoden of procédés die in dit document zijn beschreven.

Dit rapport wordt verkocht tegen de prijs van 25,— Belgische Franken. Aanvragen te richten aan : PRESSES ACADÉMIQUES EUROPÉENNES - 98, Chaussée de Charleroi, Brussel 8.

Betaling door storting aan :

- BANQUE DE LA SOCIÉTÉ GÉNÉRALE (Agence Ma Campagne) - Brussel - conto No. 964.558,
- BELGIAN AMERICAN BANK AND TRUST COMPANY - New York - conto No. 22.186,
- LLOYDS BANK (Europe) Ltd. - 10, Moorgate - London E.C.2,

met vermelding van referentie : „EUR 2272.n - DE OZONOLYSE VAN DIFENYL EN DE DRIE ISOMEREN VAN TERFENYL”.

Gedrukt door Guyot, s.a.,
Brussel, maart 1965.

EUR 2272.n

EUROPESE GEMEENSCHAP VOOR ATOOMENERGIE - EURATOM

DE OZONOLYSE VAN DIFENYL EN DE DRIE ISOMEREN VAN TERFENYL

door

G. DE VRIES
(T.N.O.)

1965



ORGEL-Programma

Rapport opgesteld door het Centraal Laboratorium - T.N.O.
Delft - Nederland

Euratom-Contract No. 110-63-1 ORGN

INHOUD

1 — DOEL VAN HET ONDERZOEK	3
2 — INLEIDING	3
3 — METHODE VAN OZONISERING	5
4 — BESTENDIGHEID VAN OPLOSMIDDELEN TEGEN OZON	8
5 — KINETISCH ONDERZOEK	8
6 — OZONOLYSE IN AANWEZIGHEID VAN TETRACYAANAETHEEN	8
7 — LANGDURIGE OZONISERING	9
8 — CONCLUSIES	9
LITERATUUR	9

DE OZONOLYSE VAN DIFENYL EN DE DRIE ISOMEREN VAN TERFENYL

1 — DOEL VAN HET ONDERZOEK

Het uiteindelijke doel van dit onderzoek is geweest de ontwikkeling van de ozonolyse tot een hulpmiddel bij de analyse van polyfenylmengsels in een reactor.

Daartoe moest eerst worden nagegaan, hoe deze methode werkt met de eenvoudige terfenylen.

Dit primaire punt is de doelstelling van het onderhavige onderzoek.

2 — INLEIDING

De ozonolyse van difenyl en de terfenylen werd door Copeland en medewerkers (1) onderzocht. Hun resultaten, na inwerking van 3 mol en 6 mol O_3 per molecule terfenyl in chloroform bij $-20^\circ C$, is in tabel I samengevat.

TABEL I

Inwerking van ozon op de drie isomere terfenylen volgens Copeland c.s. (1)

Terfenyl	Opgenomen hoeveelheid ozon	Onveranderd terfenyl	Reactieproducten			Totale opbrengst
			Benzoëzuur	Difenyl-carbonzuur	Ftaalzuren	
o-terfenyl	3 mol	47,0 %	17 %	68,5 %		85,5 %
m-terfenyl	3 mol	37,0 %	37 %	47,0 %		84 %
p-terfenyl	3 mol	46,0 %	23 %	69,0 %		92 %
o-terfenyl	6 mol	9 %	25 %		34 %	59 %
m-terfenyl	6 mol	17 %	26 %		29 %	55 %
p-terfenyl	6 mol	33 %	31 %		40 %	71 %

Deze ozoniseringen zijn dus *niet* aflopend. Na inwerking van 6 mol O_3 is er nog een behoorlijke hoeveelheid uitgangsmateriaal aanwezig, terwijl de totale opbrengst aan reactieproducten dan minder is dan bij opname van 3 mol O_3 .

Langdurige ozonisering zou dus niet het middel voor analyse van een terfenylmengsel kunnen zijn.

Over de snelheid van ozonopname zeggen deze auteurs, dat bij een ozongasstroom van 12,4 mmol ozon per uur, 30 mmol ozon door 10 mmol bifenyl, of o- of m-terfenyl in 5 uur wordt opgenomen, terwijl volgens hen p-terfenyl de meest stabiele koolwaterstof is.

Wij hebben de reactiesnelheid van ozon met de terfenylen gemeten, teneinde na te gaan of hier een mogelijkheid voor analyse aanwezig is.

Ook werd de invloed van tetracyanaetheen (TCNE) bij langdurige ozonisering onderzocht, terwijl tevens het werk van Copeland c.s. met m-terfenyl werd herhaald.

De verschillende experimenten, voor dit onderzoek uitgevoerd, zijn beschreven in de rapporten CL 63/81 , d.d. 7 - 8-1963

CL 63/105, d.d. 4-11-1963

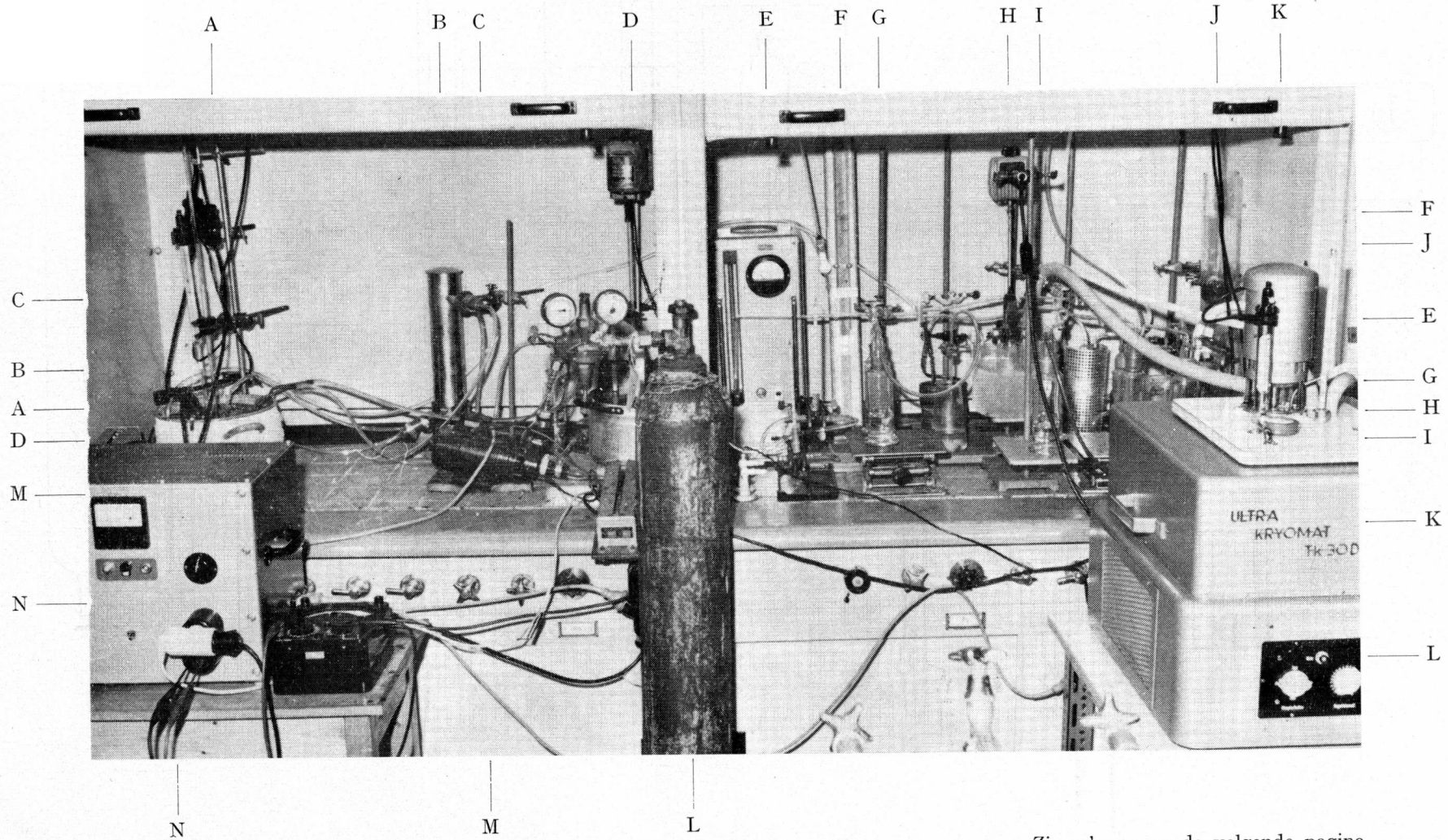
CL 64/11, d.d. 4- 2-1964 en

CL 64/28, d.d. 24- 3-1964.

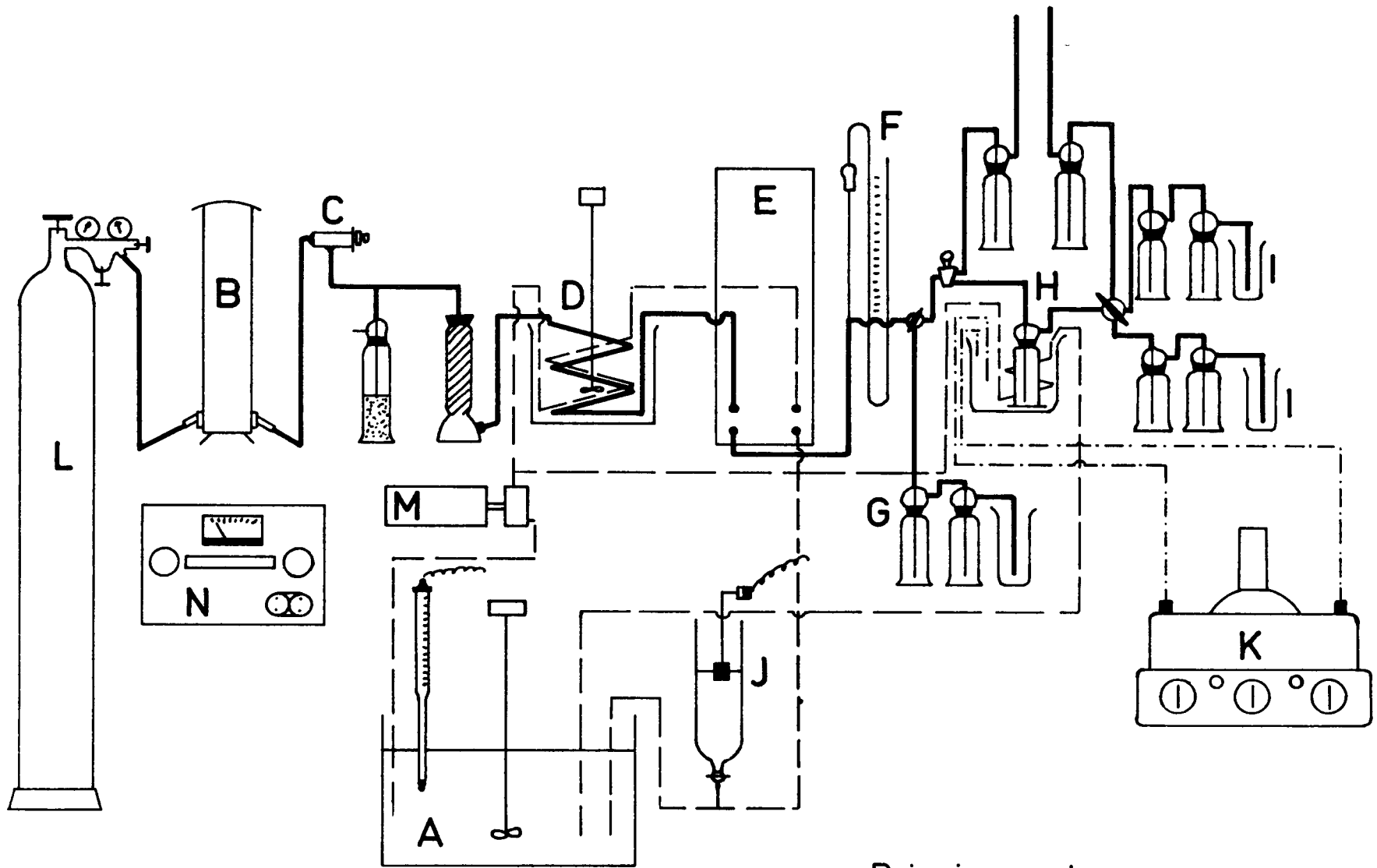
In dit eindrapport wordt volstaan met een korte beschrijving van de voornaamste resultaten.

3 — METHODE VAN OZONISERING

Op onderstaande foto is de gebruikte apparatuur weergegeven



Zie schema op de volgende pagina



Principe schema

De betekenis van de letters gebruikt bij de foto en in het principeschema is als volgt :

- A. Thermostaat, waarmee het koelwater voor de ozongenerator (E) en de zuurstofgasstroom bij (D) op een constante temperatuur (24°C) wordt gehouden. Een ozonisering kan hiermee eveneens op deze temperatuur worden uitgevoerd (bij H).
- B. Gasdrukreguleerder voor de zuurstofgasstroom.
- C. Fijnregelkraan voor de zuurstofstroom.
- D. Koelvat, waarin de zuurstof op een constante temperatuur wordt gebracht, vóór dat deze de ozongenerator binnentreedt (zie A).
- E. Ozongenerator van de firma „Fischer-Labortechnik”, Bad Godesberg, West-Duitsland.
- F. Open manometer, met water gevuld.
- G. Wasfles waarmee de ozonconcentratie wordt gemeten, de zgn. „input”.
- H. Wasfles, waarin de eigenlijke ozonolyse wordt uitgevoerd. Deze wasfles kan op 24°C (zie A) worden gebracht, of door middel van de koelapparatuur (K) tot lagere temperatuur (bijvoorbeeld — 20°C) worden gekoeld.
- I. Wasfles voor het bepalen van de ozonconcentratie, nadat de ozongasstroom de oplossing met de te onderzoeken verbinding bij (H) is gepasseerd, de zgn. „output”.
- J. Veiligheidsinrichting. Bij het wegvallen van het koelwater voor de ozonisator, wordt hiermee de elektrische spanning voor de apparatuur uitgeschakeld.
- K. Koelaggregaat voor lage temperaturen.
- L. Zuurstofcilinder.
- M. Electromotor voor het rondpompen van het water uit de thermostaatbak (A).
- N. Spanningsstabilisator.

In verband met de giftigheid van ozon en de mogelijke explosiviteit van de reactieproducten (ozoniden, peroxyden) was de apparatuur in een zuurkast opgesteld.

Opmerking : De productie aan ozon was over het algemeen zeer constant. Het is ons echter gebleken, dat een verandering in kamertemperatuur, ondanks alle voorzorgen, invloed heeft op de ozonproductie. Wij hebben de indruk dat dit veroorzaakt wordt door de weerstandsverandering in de hoogspanningstransformator van de ozongenerator.

4 — BESTENDIGHEID VAN OPLOSMIDDELEN TEGEN OZON

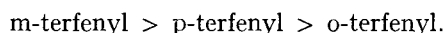
Bij kamertemperatuur is ijsazijn, zowel als tetrachloorkoolstof, vrij bestendig tegen ozon. Bij lage temperatuur (-20°C) kunnen ook methyleenchloride en chloroform als oplosmiddel gebruikt worden. Deze laatste twee oplosmiddelen moeten dan wel vóór het gebruik herhaalde malen met geconcentreerd zwavelzuur worden geschud. Een gering verbruik aan ozon door het methyleenchloride blijft bestaan. Bij chloroform valt dit binnen de waarnemingsfouten. In aanwezigheid van ijsazijn vindt echter ook bij chloroform nog een gering verbruik aan ozon plaats. Deze resultaten komen vrij redelijk overeen met die van Greenwood (2) en Slomp (3) (1).

5 — KINETISCH ONDERZOEK

Bepalingen van het ozonverbruik door de drie isomere terfenylen waren alleen bij lage temperatuur (b.v. -20°C) zinvol.

Geschikte oplosmiddelen waren chloroform en methyleenchloride.

Uit de experimenten 132, 133, 138, 144, 145 en 146 blijkt, dat de reactiesnelheid van ozon met de terfenylen verschillend is (zie figuren 1 en 2). Ze neemt af in de volgorde :



Het verschil is echter onder de gekozen omstandigheden niet zo groot dat hierop een analysemethode gebaseerd kan worden. Bij lagere terfenylconcentraties mag men grotere verschillen verwachten. Het ozonverbruik is dan zo klein, dat de meting te onnauwkeurig wordt.

6 — OZONOLYSE IN AANWEZIGHEID VAN TETRACYAANAETHEEN (TCNE)

Aan de hand van verschillende experimenten werd nagegaan of toevoeging van TCNE enig effect heeft op de ozonolyse van de terfenylen. Bij kamertemperatuur werd door inwerking van ozon op o-terfenyl direct CO_2 gevormd. De aanwezigheid van TCNE had hierop geen invloed. Een geringe verlaging van de snelheid van ozonopname bij meta-terfenyl werd geconstateerd bij -17°C (exp. 128). Deze verlaging nadert echter de foutengrens.

De aanwezigheid van TCNE bij een langdurige ozonisering van m-terfenyl bij -20°C heeft een groter effect. Reeds na 4 uur ozon inleiden werd bij een experiment met m-terfenyl geen ozon meer verbruikt, terwijl dit zonder TCNE-toevoeging pas na 7 uren het geval was (exp. 149 en 150). In beide gevallen was de uitgangsstof m-terfenyl niet meer aanwezig.

De met TCNE verkregen reactieproducten konden na oxydatieve hydrolyse niet geïdentificeerd worden. Blijkbaar worden met TCNE verbindingen gevormd, die moeilijk te scheiden zijn van de gewone ozonolyseproducten.

Slechts bij voortgezet onderzoek zou deze scheiding misschien gerealiseerd kunnen worden.

1) Met aethanol gestabiliseerde chloroform heeft natuurlijk een behoorlijk ozonverbruik.

7 — LANGDURIGE OZONISERING

Zoals in de inleiding (hoofdstuk 2) reeds is vermeld, is de langdurige ozonolyse van de terfenylen beschreven door Copeland c.s. (1). Op verzoek van Dr. Geiss (Euratom) hebben we een langdurige ozonisering in aanwezigheid van TCNE uitgevoerd (zie hoofdstuk 6). Tevens hebben we dit, ter vergelijking, zonder TCNE-toevoeging gedaan. Zowel in chloroform als in methyleenchloride waren de resultaten gelijk. Geen onveranderd uitgangsmateriaal (bij m-terfenyl onderzocht) werd meer aangetroffen.

Als zure reactieproducten werden bij deze experimenten (exp. 150, 151 en 152), na oxydatieve hydrolyse, in hoofdzaak benzoëzuur en isoftaalzuur gevonden. Slechts $\sim 2\%$ m-terfenylbenzoëzuur was aanwezig. De opbrengsten aan benzoëzuur en isoftaalzuur waren respectievelijk 35 en 25 % (1), in een onderlinge verhouding dus van 1 : 0,7.

Copeland c.s. vonden bij een stijging van ozonopname van 3 mol O_3 naar 6 mol O_3 per mol m-terfenyl een daling van de opbrengst aan oxydatieproducten van 84 naar 55 %. Bij verdoorgevoerde ozonolyse vindt dus verdere afbraak plaats, waarschijnlijk tot CO_2 .

Ook ons laatste experiment (exp. 152) wijst hierop. Afgaande op onze resultaten en rekening houdend met die van Copeland c.s. kunnen we dus stellen, dat een uitputtende ozonolyse evenmin een bevredigende analysemethode voor een mengsel polyfenylen zal opleveren.

8 — CONCLUSIES

1. Een analysemethode van een terfenylmengsel, gebaseerd op de verschillen in de reactiesnelheid van ozon met de drie isomere terfenylen is niet mogelijk.
2. Een redelijke analyse van een terfenylmengsel, door analyse van de reactieproducten, bij langdurige ozonolyse verkregen, is waarschijnlijk niet mogelijk.
3. De aanwezigheid van TCNE bij een ozonolyse van m-terfenyl, verkort de reactieduur voor een aflopende ozonisering aanmerkelijk.
4. Slechts een voortgezet onderzoek zou kunnen uitmaken, of bij aanwezigheid van TCNE een ozonolytische analyse van een terfenylmengsel mogelijk is.

L I T E R A T U U R

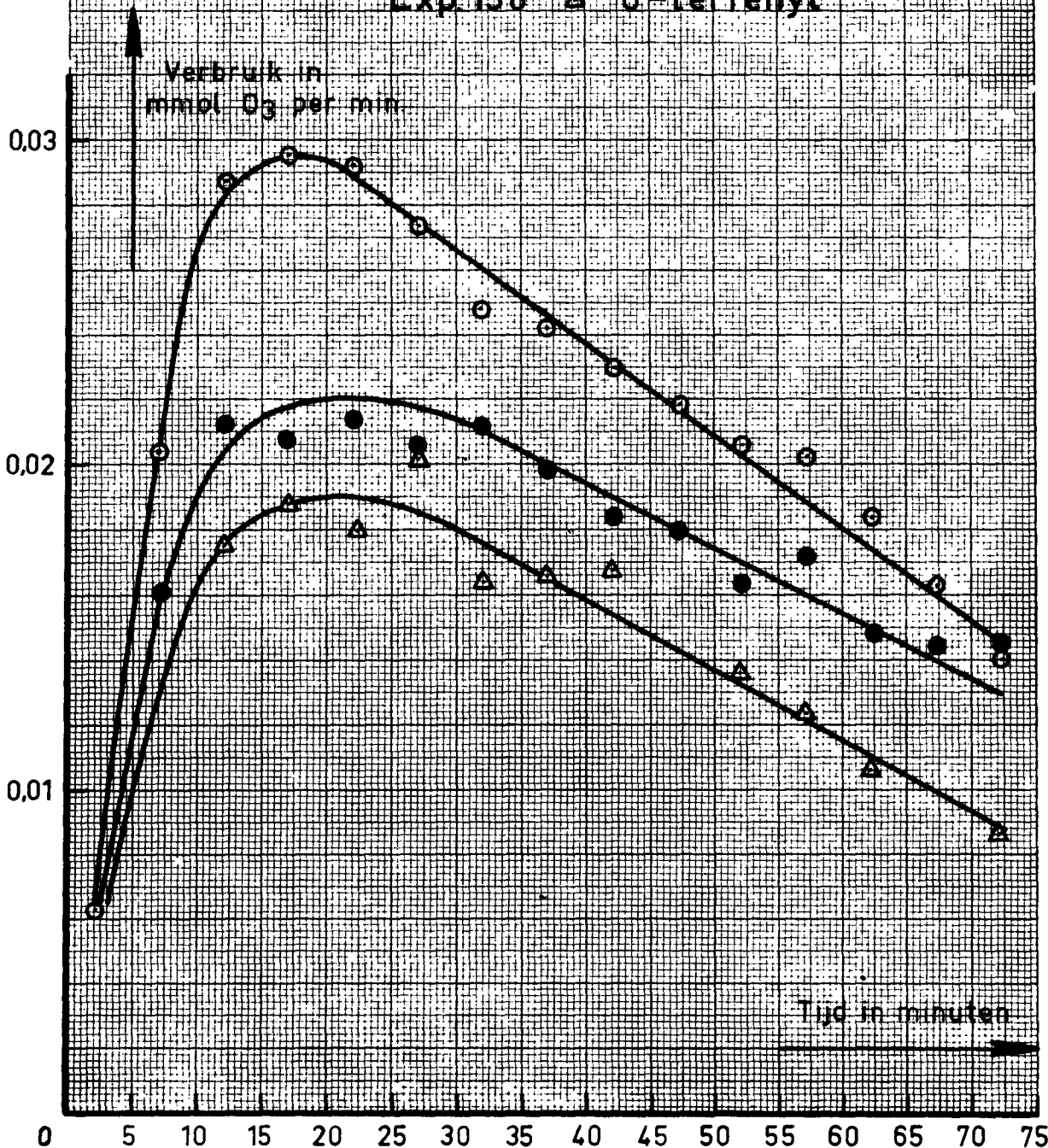
- 1 — P.G. COPELAND, R.E. DEAN en D. McNEIL — J. Chem. Soc. **1961**, 3864.
- 2 — F.L. GREENWOOD — J. Org. Chem. **10**, 414 (1945).
- 3 — G. SLOMP, Jr. — J. Org. Chem. **22**, 1277 (1957).

1) Teruggerekend op terfenyl.

Figuur 1.

De inwerking van ozon op
o,p,m-terfenyl (1mmol) in
 CHCl_3 bij -20°C

- Exp. 133 ○ m-terfenyl
- Exp. 132 ● p-terfenyl
- Exp. 138 ▲ o-terfenyl



Figuur 2

De inwerking van ozon op
o,m,p-terfenyl (1mmol) in
 CH_2Cl_2 bij -20°C .

Verbruik in
mmol O_3 per min.

0,04

0,03

0,02

0,01

Exp 145 ○ m-terfenyl

Exp 144 ● p-terfenyl

Exp 146 △ o-terfenyl

Tijd in minuten

0

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

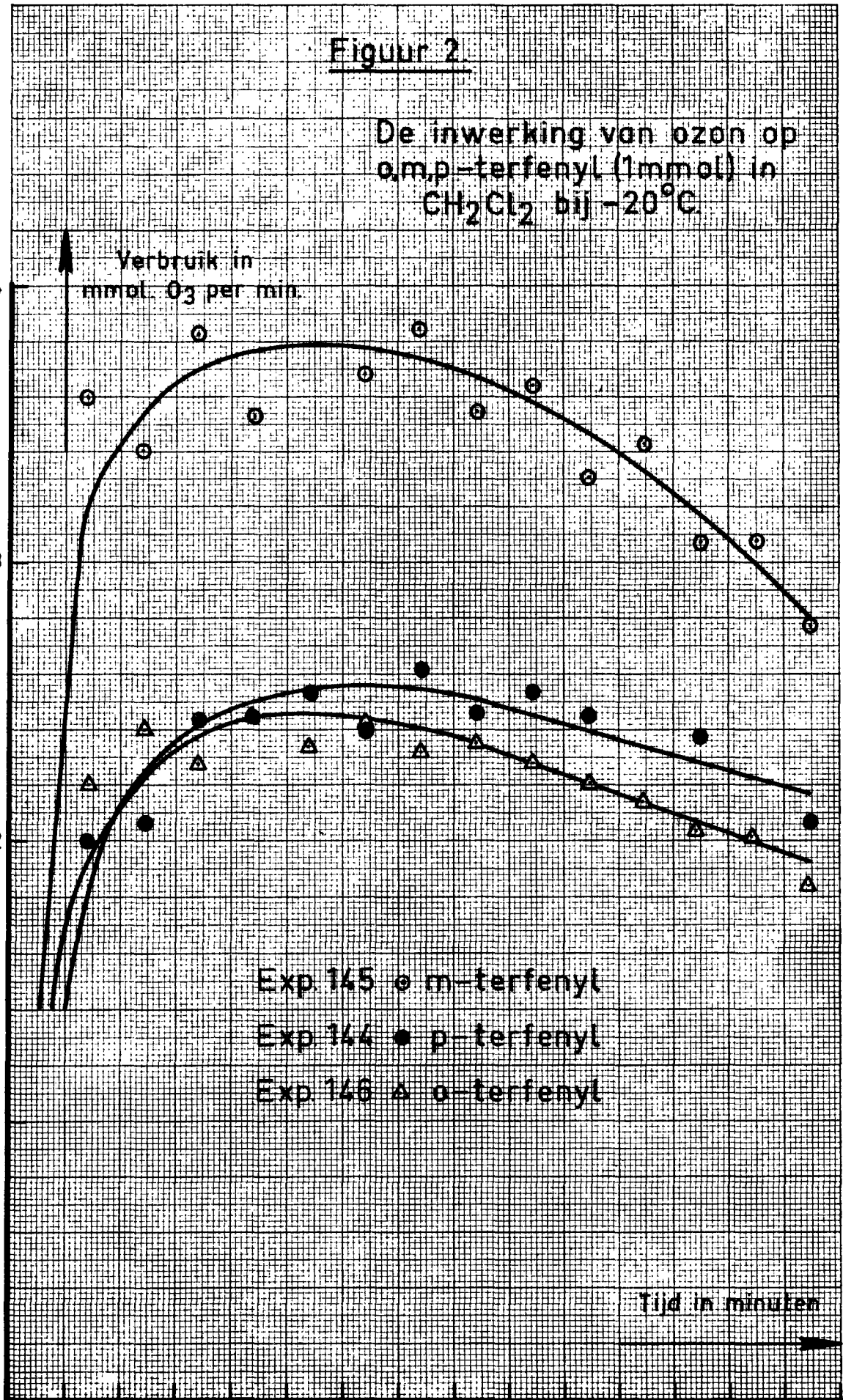
55

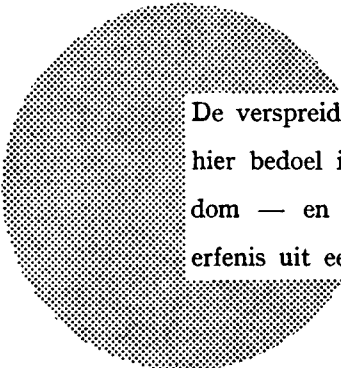
60

65

70

75





De verspreiding van kennis is de verspreiding van welvaart — en hier bedoel ik de collectieve welvaart en niet de individuele rijkdom — en bij welvaart verdwijnt geleidelijk het kwaad, onze erfenis uit een donker verleden.

Alfred Nobel

EURATOM — C.I.D.
51-53, rue Belliard
Bruxelles (Belgique)