

000677

30/HBG

35

GEHEIM.

Amsterdamer Laboratorium der N.V. De
Bataafsche Petroleum Maatschappij

Monatsbericht März 1942

UNTERSUCHUNGEN ARBEITSPLAN RHENANIA
OSSAG MINERALOELWERKE A.G.

S C H L U S S E L

=====

Seite

IA	Analyse und Kennzeichnung von festen Paraffinkohlenwasserstoffen.	8-15
B	Analyse von Spaltdestillaten, Trennung von α , β , γ und Di-Olefinen.	1-7
C	Einfluss von Spaltbedingungen auf die Polymerisationsfähigkeit und Viskosität der Syntheseöle.	-
D	Einfluss der Polymerisationsbedingungen auf die Synthese.	-
E	Trennung von Spaltdestillaten in wasserstoffarme und wasserstoffreiche Komponenten und deren Einfluss auf die Polymerisation.	-
F	Behandlung von Spaltdestillaten mit selektiven Lösungsmitteln.	-
II	Verbesserung der Schmierwirkung und Hochdruckeigenschaften von Mineralölen durch Dopezusatz.	-
III	Konstitution von Schmierölen.	1
IV	Voltolisierung.	-
V	Papierleimung.	-

MAERZ 1942.

IA - 8.

IA. ANALYSE UND KENNZEICHNUNG VON FESTEN PARAFFIN-KOHLENWASSERSTOFFEN.

(Dr. J. J. Leendertse)

UNTERSUCHUNGSTHEMA : DIE METHODIK DER BESTIMMUNG DES ANILINPUNKTES VON KOHLENWASSERSTOFFMISCHUNGEN.

EINLEITUNG.

Die im Februarbericht (Seite IA-4 bis einschl. 7) beschriebene Untersuchung hat herausgestellt, dass die Reproduzierbarkeit der Anilinpunktbestimmung einwandfrei ist, vorausgesetzt, dass ein bestimmtes Anilinpräparat und ein bestimmtes Öl verwendet werden. Die für reines n-Heptan erhaltenen Ergebnisse liessen jedoch vermuten, dass die von uns benutzten Anilinpräparate nicht rein genug waren um auch in absolutem Sinne richtige Anilinpunktwerte zu ergeben.

Obwohl auch bei diesen Versuchen der Reinigung und Trocknung der Präparate Aufmerksamkeit gewidmet wurde, war zweifellos die angewandte Reinigungsmethode noch nicht die weitgehendste, die sich denken lässt. Mit Rücksicht hierauf richteten wir unsere Untersuchung nunmehr vor allem auf eine weiterdurchgeführte Reinigung und Trocknung des Anilins. Daneben erschien es uns wichtig, zu prüfen, inwiefern und auf welche Weise gereinigte und getrocknete Präparate aufbewahrt werden können ohne sich innerhalb kurzer Zeit merklich zu verändern.

ZUSAMMENFASSUNG DER UNTERSUCHUNG.

Eine eingehende Reinigung von Handelsanilin, gleichfalls mit dem Zweck ein Präparat zu erhalten, das für sehr genaue Anilinpunktmessungen (in diesem Fall einer Anzahl reiner Kohlenwasserstoffe) geeignet ist, ist von Wibaut c.s. 1) beschrieben worden. Nach dieser Veröffentlichung waren die dabei erhaltenen Ergebnisse sehr zufriedenstellend. Grundsätzlich besteht diese Methode darin, dass das Anilin bei Siedetemperatur mit Norit behandelt und danach unter vermindertem Druck und unter besonderen Massnahmen (zur Verhinderung von Oxydation, Feuchtigkeitseindringung, usw.) einer scharfen Rektifikation unterworfen wird.

- 1) J. P. Wibaut, H. Hoog, S. L. Langedijk, J. Overhoff & J. Smittenberg, Rec. trav. chem. 58, 329 (1939).
Siehe für die Reinigung des Anilins besonders Seite 377.

Diese Methode wurde jetzt auch von uns angewandt, wobei wir während der endgültigen Rektifikation des Anilins eine aneinanderschliessende Reihe kleiner Fraktionen sammelten, die einzeln für die Bestimmung des Anilinpunktes von reinem n-Heptan gebraucht wurden. Auch wurde der Brechungsindex dieser Fraktionen bestimmt.

Aus diesen Messungen ergab sich, dass der Brechungsindex in den ersten Fraktionen einen kleinen allmählichen Anstieg (von 0.0005) aufwies und schliesslich (nachdem etwa 20% des Anilins destilliert war) einen völlig konstanten Wert ($n_D^{20} = 1.5858$) erreichte. Sogar der Destillationsrückstand (etwa 30% des Anilins) hatte den gleichen n_D^{20} . Der Anilinpunkt zeigte einen ganz ähnlichen Verlauf, jedoch mit diesem Unterschied, dass die ersten Fraktionen einen höheren Anilinpunkt für n-Heptan ergaben (höchster Wert $70,3^\circ\text{C}$) im Vergleich zum konstanten Wert von $69,5^\circ\text{C}$ für alle übrigen Fraktionen. Diese Resultate weisen auf eine genügende Reinheit der Anilinpräparate hin, umso mehr da der Verlauf in Brechungsindex und Heptan-Anilinpunkt bei den ersten Fraktionen ganz durch noch anwesende Spuren Feuchtigkeit in diesen Fraktionen erklärt werden kann. Für das Vorhandensein dieser Spuren gab es übrigens auch noch andere Andeutungen.

Es ist weiter noch eine andere Verunreinigung im Anilin zu erwarten, n-l. Nitrobenzol. Auch dadurch könnte der Anilinpunkt zu niedrig ausfallen. Der Umstand aber, dass die letzten Destillatfraktionen und sogar der Rückstand einen völlig konstanten n_D^{20} und Heptan-Anilinpunkt ergeben, macht es sehr unwahrscheinlich, dass störende Mengen Nitrobenzol vorhanden sein sollten.

Unter Berücksichtigung der Tatsache, dass die in unserem vorigen Monatsbericht beschriebenen weniger sorgfältig gereinigten Präparate zu einem Anilinpunkt für Heptan von $69,6^\circ\text{C}$ führten, ist also zu schliessen, dass die besondere Reinigung des Anilins praktisch keine Verbesserung gebracht hat.

Uebrigens ist es bemerkenswert, dass das benutzte n-Heptanpräparat das gleiche war wie das von Wibaut c.s. 1) beschriebene; trotz der Tatsache, dass sowohl das Heptanpräparat wie die Reinigungsmethode den von Wibaut c.s. beschriebenen ganz gleich waren, bleiben unsere Ergebnisse unterhalb der von Wibaut c.s. selbst gefundenen Werte. Letztgenannter Autor erwähnt n-l. als Anilinpunkt für n-Heptan $70,1$ (kritische Lösungstemperatur), was nach unseren Messungen mit einem Anilinpunkt ($50:50$ Vol.%) von $70,0^\circ\text{C}$ übereinstimmt. Dass der gefundene Unterschied nicht auf Thermometerfehler zurückzuführen ist, wurde durch genaue Eichung unserer Thermometer nachgewiesen. Auch machte eine wiederholte-scharfe-Fraktionierung-der-obenerwähnten-Anilinfraktionen mit konstantem Brechungsindex den Unterschied nur noch grösser (Anilinpunkt von n-Heptan mit der dabei erhaltenen Hauptfraktion $69,3^\circ\text{C}$). Dass auch Veränderungen im

Heptan während dessen längerer Aufbewahrung nicht die Unterschiede verursachten, wurde durch Bestimmung des Brechungsindex, sowie durch scharfe Rektifikation mit anschliessender erneuter Anilinpunktsbestimmung nachgewiesen: Längere Trocknung des Heptans über festem NaOH verursachte eine weitere Senkung des Anilinpunktes um $0,4^{\circ}\text{C}$. Schliesslich bewirkte auch längere Trocknung unseres Anilinpräparates über festem NaOH noch einen weiteren Fall von $0,3^{\circ}$, so dass endlich für den Anilinpunkt reinen n-Heptans sogar ein Wert von $68,8^{\circ}\text{C}$ erreicht wurde. Auch diese Erfahrungen überzeugten uns davon, dass Spuren Feuchtigkeit sehr leicht zu grösseren Unterschieden führen können, die auch bei äusserst sorgfältiger Ausführung der Untersuchung kaum zu vermeiden sind.

Dass wir soviel Wert auf eine Uebereinstimmung zwischen dem Anilinpunkt von n-Heptan nach Wibaut c.s. und unseren Messungen legen, findet seinen Grund darin, dass der Wert von Wibaut c.s. durch mehrere andere Literaturwerte, von Forschern mit einem sehr guten Ruf auf dem Gebiete der Reinigung und Analyse von Kohlenwasserstoffen herrührend, bestätigt wird.

Doch glauben wir auf Grund der obenstehenden Angaben jedenfalls sagen zu dürfen, dass es eine Ungewissheit in Bezug auf die Zuverlässigkeit des in der Literatur als richtigst angenommenen Anilinpunktes von n-Heptan gibt; dies gilt umso mehr als es auch noch andere Literaturdaten gibt, die mehr unseren Ergebnissen entsprechen. Das Ungewissheitsmass im Anilinpunkt von n-Heptan ist gleichzeitig ein Mass für die Ungewissheit in den übrigen bekannten Anilinpunktsdaten.

Jedenfalls ist aus dem Vorstehenden zu schliessen, dass das Erhalten sehr genauer Anilinpunktswerte auf direktem Wege (d.h. durch die Bereitung absolut reinen und trocknen Anilins für jeden einzelnen Fall) äusserst schwierig ist. Für praktische Zwecke möchten wir denn auch einer "indirekten, relativen" Bestimmung des Anilinpunktes den Vorzug geben, in der Weise, dass man nach einer einfachen Reinigung des Anilins das so erhaltene Präparat auf den damit gefundenen Anilinpunkt eines allgemein zugänglichen reinen Kohlenwasserstoffes "eicht". Unsere Erfahrung hat uns gelehrt, dass es viel leichter ist ein Kohlenwasserstoffpräparat mit reproduzierbarem und konstantem Feuchtigkeitsgehalt zu bereiten als ein absolut reproduzierbares Anilinpräparat zu erhalten. Wir beabsichtigen denn auch, die Möglichkeit dieses "indirekten" Vorganges zu studieren.

-
- 2) M.M.Hicks-Bruun & J.H.Bruun, J.Res.Nat.Bureau Standards 8, 525 (1932); A.F.Shephard, A.L.Henne & T.Midgley, J.Am. Chem.Soc. 53, 1948 (1931); G.Edgar & G.Calingaert, J.Am.Chem.Soc. 51, 1540 (1929).

Schliesslich wurde die Weise von Aufbewahren des Anilins nach der Destillation näher betrachtet. Dazu wurde ein Teil unserer reinsten Anilinpräparate während 11 Tagen aufbewahrt, und zwar:

- a) über wasserfreiem Na_2SO_4
- b) über wasserfreiem CaSO_4
- c) über festem NaOH
- d) ohne Trockenmittel

(in allen Fällen in gut verschlossenen Flaschen mit eingeschliffenem Glasstöpsel, unter Stickstoff und im Dunkeln).

Dabei stieg der Heptan-Anilinpunkt der Präparate auf Na_2SO_4 und CaSO_4 um $0,2^\circ\text{C}$; das Präparat ohne Trockenmittel änderte sich nicht; das Präparat auf NaOH wies nach 11 Tagen einen um $0,3^\circ\text{C}$ niedrigeren Heptan-Anilinpunkt auf.

SCHLUSSFOLGERUNGEN.

Obwohl grosse Sorgfalt auf die Reinigung und Trocknung des Anilins verwendet wurde, bleibt ein wesentlicher Unterschied zwischen den bedeutendsten Literaturdaten über den Anilinpunkt von n-Heptan und unseren Ergebnissen bestehen. Die gemachten Erfahrungen lassen jedoch Zweifel an der Zuverlässigkeit dieser Literaturdaten aufkommen und rechtfertigen die Vermutung, dass im allgemeinen der schwierigen völligen Feuchtigkeitsentfernung aus dem Anilin zu wenig Aufmerksamkeit gewidmet worden ist. Jedenfalls ist zur Genüge bewiesen worden, dass es äusserst schwierig ist das Anilin einwandfrei zu reinigen und zu trocknen, und dass dies übrigens für praktische Zwecke auch kaum in Frage kommt.

GEPLANTE WEITERE UNTERSUCHUNG.

Wir beabsichtigen, in der nächsten Zukunft die Ausarbeitung einer "indirekten" Methode zur genauen Bestimmung des Anilinpunktes vorzunehmen.

MAERZ 1942.

IA -- 12.

IA. ANALYSE UND KENNZEICHNUNG VON FESTEN
PARAFFINKOHLENWASSERSTOFFEN.

(Dr. J. J. Leandertse)

UNTERSUCHUNGSTHEMA : DIE GENAUE ELEMENTARANALYSE VON
KOHLENWASSERSTOFFMISCHUNGEN.EINLEITUNG.

Zu den vor allem erforderlichen Hilfsmitteln, die zur Verbesserung der Ringanalysenmethodik im allgemeinen, sowie zur Anpassung der Ringanalyse an den besonderen Eigenschaften fester Paraffine, zur Verfügung stehen sollen, gehört die sehr genaue Elementaranalyse von Kohlenwasserstoffmischungen.

Einerseits brauchen wir diese bei der Prüfung der Analysenmethodik für vollkommen gesättigte Kohlenwasserstoffmischungen zur genauen Kontrolle des Zusammenhangs zwischen spezifischer Refraktion und Wasserstoff- und Kohlenstoffgehalt, bzw. der damit zusammenhängenden Ringanzahl pro Molekül, oder des Prozentsatzes Naphthen und Paraffin.

Andererseits ist eine genaue Elementaranalyse aromatischer Verbindungen im Vergleich zu der Elementaranalyse der durch vollständige Hydrierung daraus erhaltenen Produkte erforderlich um die bei der Ringanalyse üblichen empirischen Faktoren zur Berechnung des Gehaltes an Aromaten, Naphthenen und Paraffinen aus der spezifischen Refraktion, dem Molekulargewicht und dem Anilinpunkt überprüfen (und eventuell berichtigen) zu können.

Um einen Eindruck der verlangten Genauigkeit zu geben, sei erwähnt, dass ein Unterschied von etwa 0.02% im Wasserstoffgehalt für gesättigte Kohlenwasserstoffmischungen einer Differenz von 1% im Naphthengehalt entspricht.

In der Literatur haben bereits einige Autoren derartige Genauigkeiten erwähnt. Wir entschlossen uns daher, die zur Verfügung stehenden Literaturdaten und Erfahrungen, insofern sie unseren Zwecken dienen könnten, zu sammeln, in der Absicht, schliesslich eine Apparatur und Arbeitsweise zu entwerfen, die redlicherweise erwarten liessen, dass sie uns in die Lage versetzen würden die verlangte Genauigkeit von ± 0.02 - $\pm 0.03\%$ im Wasserstoffgehalt zu erzielen. Beim Entwurf dieser Apparatur und Arbeitsweise wurden die Ergebnisse einiger vorbereitenden Versuche benutzt.

ZUSAMMENFASSUNG DER VERRICHTETEN ARBEIT.

Nach der bereits erwähnten Literaturnachforschung nahmen wir einige vorbereitende Versuche und Messungen vor. Darauf machten wir einen Entwurf für eine geeignete Apparatur und Arbeitsweise um schliesslich die eigentliche experimentelle Arbeit, die Konstruktion der Apparatur, auszuführen. Bei dieser Arbeit lag die Absicht vor, die Untersuchung vorläufig nur auf Kohlenwasserstoffmischungen, die keinen Schwefel oder Stickstoff (oder eventuell Halogen) enthalten, zu beschränken.

Abb.1 stellt eine schematische Uebersicht der aufgestellten Apparatur dar, während in Abb.2 einige Details der zur Absorption des bei der Verbrennung gebildeten Wassers und Kohlendioxyds benutzten Gefässe zusammengestellt sind.

Einige der wichtigsten Einzelheiten über die gewählte Form der Apparatur und die gewählten Versuchsbedingungen werden nachstehend aufgeführt :

1. Die Verbrennungen werden mit 200 - 300 mg Substanz ausgeführt. In diesem Falle genügt für die Wiegunge noch gerade eine gute analytische Waage des üblichen Typus.
2. Die Verbrennung wird in einem Strom reiner Luft konstanter Geschwindigkeit ausgeführt. (Bei Anwendung von Sauerstoff ist die Gefahr vor unvollständiger Verbrennung zwar geringer, dagegen nimmt jedoch die Gefahr vor Explosionen im Verbrennungsrohr stark zu.)
3. Zur Vermeidung von Fehlern durch eventuelle Verunreinigungen der Luft mit Kohlenwasserstoffen, Wasser, CO_2 , usw. wird die Luft vorgereinigt unter Umständen, die denen in der Verbrennungsapparatur während der Verbrennung entsprechen.
4. Als Füllung des Verbrennungsrohres wird bei Kohlenwasserstoffmischungen, die keinen Schwefel oder Stickstoff enthalten, Kupferoxyd gewählt.
5. Zur Gewährleistung einer gleichmässigen, gut regulier- und kontrollierbaren Heizung der Apparaturteile erfolgt diese ganz elektrisch; dabei werden aufklappbare Öfen derartiger Konstruktion benutzt, dass die Temperatur über die ganze Länge des Ofenrohres nahezu konstant ist.
6. Um eine vollständige Verbrennung der Muster zu sichern soll die Temperatur im Verbrennungsöfen bis zu etwa 850°C gesteigert werden. Ausserdem soll die Verdampfung der zu verbrennenden Substanz sehr langsam erfolgen (z.B. 3 Stunden für 200 mg Substanz).

7. Zur Absorption des Wassers wird anhydrisches Magnesiumperchlorat, und nachträglich P_2O_5 , angewandt; für die Absorption von CO_2 benutzen wir Natronasbest, gleichfalls in Verbindung mit P_2O_5 . Um den Schwierigkeiten, die beim Zusatz grosser Mengen Wasser an $MgClO$ auftreten, vorzubeugen, wird die grösste Wassermenge vorher in einen besonders dazu entworfenen Apparat kondensiert. Es besteht die Gefahr, dass bei der Kondensation des Wassers während der Verbrennung wesentliche Mengen CO_2 in den Kondensat auflösen. Um dadurch entstehenden Fehlern vorzubeugen wird das Wasser während der Verbrennungsperiode in einer "Vorkondensationsvorrichtung" zur Kondensation gebracht; nach Ablauf der Verbrennung wird es wieder verdampft und in das eigentliche Kondensationsgefäss niedergeschlagen (während dieser Behandlung wird trockne reine Luft übergeleitet; die Apparatur soll vollständig montiert sein).
8. Das Wiegen und Behandeln der Absorptionsgefässe soll derart erfolgen, dass eine Genauigkeit der Gewichte bis auf ± 0.1 mg. gesichert ist. Alle Gewichte bzw. Gewichtsunterschiede sollen auf Vakuum umgerechnet werden, unter Berücksichtigung der Temperatur, des Barometerstandes und des Feuchtigkeitsgrades der Luft. Auch soll man bei der Berechnung der Gewichtszunahme der Absorptionsgefässe die Volumenzunahme der Absorptionsmittel bei der Absorption von H_2O und CO_2 berücksichtigen. Zur Vermeidung von Fehlern in der Gewichtsänderung der Absorptionsgefässe infolge Unterschiede im aufwärtschen Druck der Luft und im Gewicht der Feuchtigkeitshäutchen an der Glaswand, machen wir immer Gebrauch von Taagefässen mit gleichem Volumen und gleicher äusserer Glasoberfläche. Eine wesentliche Fehlerquelle wäre ausgeschaltet, wenn in einem Raum mit konstanter Temperatur und konstantem Feuchtigkeitsgrad gearbeitet werden könnte. Noch zu prüfen ist, ob der Vorteil der kleineren Korrekturen infolge Füllung der Absorptionsröhrchen nach der Analyse mit Wasserstoff die Nachteile dieser Behandlung ausgleicht.
9. Schliesslich sei noch auf die Konstruktion des Verbrennungsrohres hingewiesen, die es ermöglicht, ohne Unterbrechung des Luftstromes und mit einer Minimumgefahr vor Einbringung von Luft und CO_2 aus der Atmosphäre das Schiffchen mit der zu verbrennenden Substanz in das Verbrennungsrohr einzuführen. Durch Benutzung von Verbindungsröhrchen mit zwei inneren Schliffen wurde der Gebrauch von inneren Schliffen an den Absorptionsröhrchen selbst, was der Erzielung eines konstanten Gewichtes im Wege stehen kann, völlig vermieden.

Obenstehende Punkte werden zusammen mit den in den Abbildungen 1 und 2 gemachten Angaben zu einem guten Verständnis der genannten Abbildungen genügen.

GEPLANTE WEITERE UNTERSUCHUNG :

Für weitere Untersuchung sind zunächst die nachstehenden Punkte zu berücksichtigen :

- 1°. Eichung unserer Gewichte.
- 2°. Kontrolle unserer Waage.
- 3°. Kontrolle auf die Reproduzierbarkeit und Zuverlässigkeit der Wiegung der Absorptionsgefässe, auch mit Rücksicht auf die Behandlungsweise dieser Gefässe während der Analyse (Anbringen und Entfernen von Spuren Fett, elektrische Ladungen, usw.).
- 4°. Ausarbeitung der Berechnungsmethode im Zusammenhang mit den anzubringenden Korrekturen, und Bestimmung der Volumenzunahme der Absorptionsmittel bei der Absorption von H_2O und CO_2 .
- 5°. Studium der Vor- und Nachteile der Füllung der Absorptionsröhrchen mit Wasserstoff nach Ausführung der Analyse.
- 6°. Ausführung einer grösseren Serie Versuchsanalysen mit einem Kohlenwasserstoff einwandfreier Reinheit.

ABBILDUNG I.

APPARAT ZUR BESTIMMUNG DES C-UND H-GEHALTES IN ORGANISCHEN VERBINDUNGEN

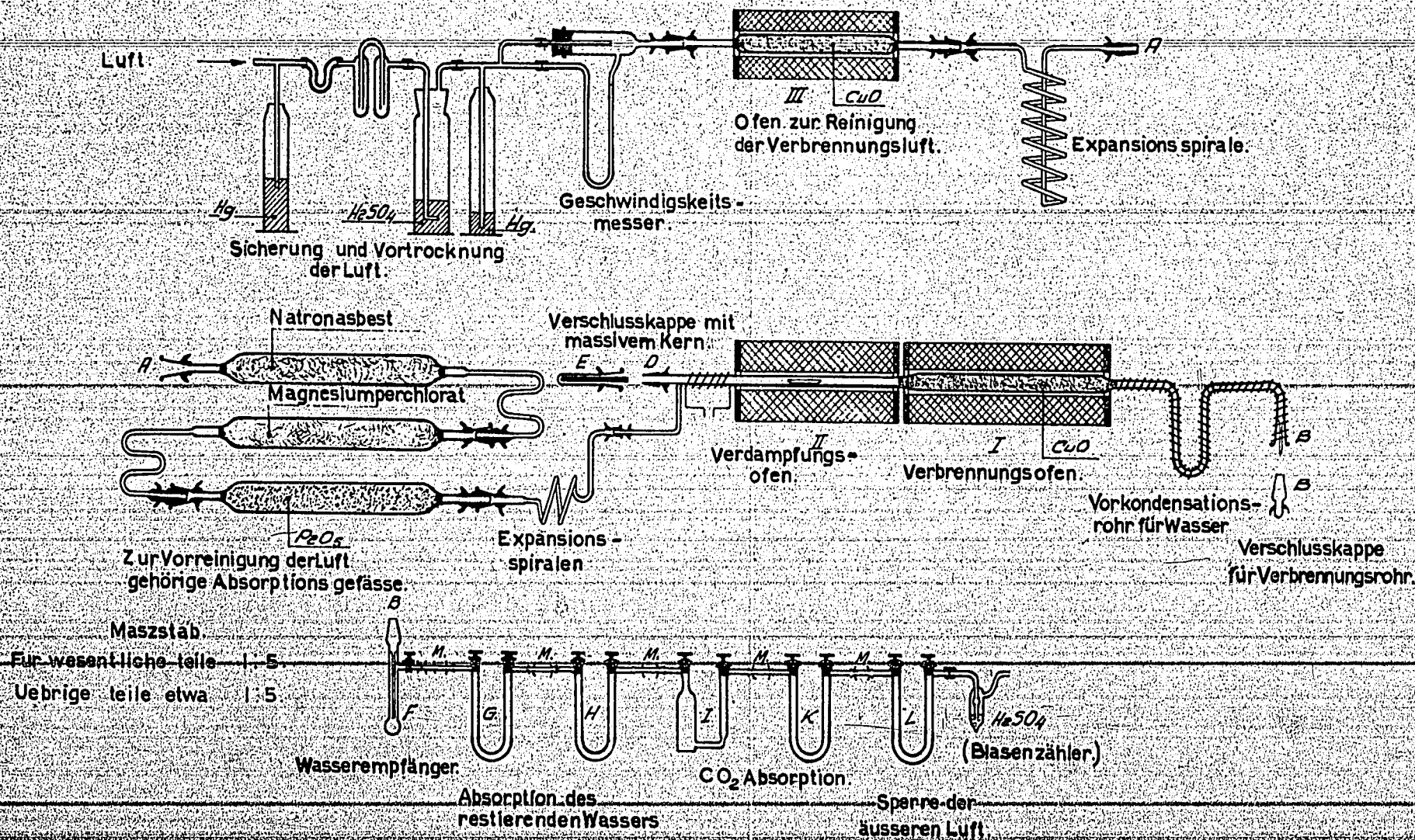


ABBILDUNG 2

ABSORPTIONSGEFÄSSE FÜR C-UND H- BESTIMMUNG IN ORGANISCHEN VERBINDUNGEN.
(NATÜRLICHE GRÖSSE.)

Anschluss an
Verbrennungsrohr

Anschluss an I.Gefäss
mit $MgClO_4$

Verbindungsrohr
der Absorptionsgefässe

F
Wasserempfänger

G-H-K
Absorptionsgefäss für Wasser.

Absorptionsgefäss für CO_2

Glaswolle

P_2O_5

Magnesiumperchlorat

Natronasbest

J

MAERZ 1942.

IB - 1.

IB. ANALYSE VON SPALTDESTILLATEN; TRENNUNG VON
 α , β , γ -OLEFINEN UND DI-OLEFINEN.

(Ir. J. Verheus)

EINLEITUNG.

Für diese Untersuchung wurden uns zwar seitens der Rhenania noch keine Unterlagen und Muster von Spaltdestillaten zur Verfügung gestellt, aber im grossen ganzen ist aus den Vorbesprechungen das Ziel der Arbeit klar. Die Rhenania möchte über eine verhältnismässig einfache Method verfügen, nach der ihre Grundstoffe zur Herstellung synthetischen Schmieröls zu kennzeichnen wären, und zwar nach Art und Menge der darin befindlichen Olefine.

Um eine gute Grundlage für eine solche Methode zu erhalten, ist es u.E. notwendig, vor allem ein gründliches Studium der Zusammensetzung einiger repräsentativer Spaltdestillate vorzunehmen. Danach kann man eine verhältnismässig schnelle und den praktischen Bedürfnissen entsprechende Methode entwickeln; da man das zu untersuchende Material dann gründlich kennt, weiss man auch genau wo etwaige Schwierigkeiten stecken können.

Bevor wir über das Untersuchungsthema dieses Monats näher berichten, geben wir in diesem Monatsbericht eine schematische Uebersicht

- 1) des Weges, dem wir bei der Analyse von Spaltdestillaten im allgemeinen zu folgen beabsichtigen;
- 2) der Methoden, mit denen wir zu einer Unterscheidung von α , β , γ -Olefinen zu kommen hoffen.

Zu 1). Analyse von Spaltdestillaten im allgemeinen.

A. Analytische Rektifikation.

Lage der Destillationskurve; Abtrennung der repräsentativen Fraktionen.

B. Bestimmung der Gruppenzusammensetzung in den repräsentativen Fraktionen.

Bestimmung des Gehaltes an Paraffinen, Naphthenen, Aromaten und ungesättigten Verbindungen; hierbei kann man verschiedene Schwierigkeiten erwarten, die kritisch betrachtet und gelöst werden sollen.

C. Untersuchung auf S-, N- und O-Verbindungen der repräsentativen Fraktionen.

Einigermassen bedeutende Mengen dieser Verbindungen stören bei der Analyse nach D.; eventuelle Entfernung der S-, N- und O-Derivate.

D. Untersuchung der ungesättigten Verbindungen in den repräsentativen Fraktionen.

- a. Diolefine und Acetylderivate. Qualitative Untersuchung, vielleicht quantitative Bestimmung, eventuell selektive Entfernung.
- b. Orientierung betreffend das wohl oder nicht Zyklischsein der ungesättigten Verbindungen; Verhältnis Naphthene : Paraffine vor und nach selektiver Hydrierung.
- c. Nähere Untersuchung der Mono-Olefine. Versuche zur Isolierung der Olefine mit Hilfe der Dihalogenide oder Additionsverbindungen. Studium der Skelettisomere und Stelle der Doppelbindung. Wahrscheinlich ist letzteres nur dann gut ausführbar, wenn überwiegend ein Typ Skelett vorkommt, was übrigens durchaus nicht ausgeschlossen ist.

Zu 2). Unterscheidung von α , β , γ -Olefinen.

Da dieser Punkt uns eine der schwierigsten Fragen aus der oben aufgeführten Untersuchung von Spaltdestillaten erscheint, betrachten wir ihn noch besonders. Ueberlegen wir, auf welche Grundsätze eine Bestimmungs- oder eventuell Trennungsmethode zu basieren wäre, so sehen wir die nachfolgenden Möglichkeiten :

- a) Die selektive Bildung von Additionsverbindungen durch bestimmte Type Olefine;
- b) Die Differenzen in physikalischen und chemischen Eigenschaften von Dihalogeniden oder Dienen, aus den verschiedenen Typen von Olefinen bereitet.
- c) Die Differenzen in Oxydationsgeschwindigkeit für die verschiedenen Type Olefine bei Behandlung mit Peressigsäure.
- d) Abtrennung von bestimmten Komponenten durch Kristallisation bei niedrigen Temperaturen;
- e) Identifizierung mit Hilfe der Raman-Spektren.

Wir haben uns diese verschiedenen Möglichkeiten näher angesehen und uns dabei vor Augen gehalten, dass schliesslich eine ziemlich schnelle und einfache Methode als Ziel zu setzen ist. Am meisten angebracht erscheint es dann noch, zu versuchen die unter c) genannte Methode auszuarbeiten, fortbauend auf der Arbeit von Stuurman ¹⁾, der fand, dass die Geschwindigkeit der Oxydation von Olefinen mit Peressigsäure

¹⁾ Diss. Delft, 1936; Proc. Akad. Wetenschappen Amsterdam 39, 1-10 (1936).

Rec. trav. chim. 56, 1034-38 (1937).

u.a. stark von der Stelle der Doppelbildung abhängt. Zum Beispiel:

Kohlenwasserstoff $k \times 10^3$ (bei 25,8°C)

n.Penten-1	4,3
n.Hexen-1	4,9
n.Hepten-1	5,5
n.Penten-2	94
n.Hexen-2	99
n.Hexen-3	129

Daneben hat der Typ des Kohlenstoffskeletts bestimmt grossen Einfluss, aber darüber sowie über das Verhalten von zyklischen und Di-Olefinen gibt es zu wenig Daten um jetzt schon allgemeine Schlussfolgerungen zu rechtfertigen. Es erscheint jedoch zweifellos der Mühe wert, zu prüfen inwieweit die Bestimmung einer Oxydationsgeschwindigkeitskurve Aufschluss über die Lage der Doppelbindung in Olefinmischungen geben kann. In dieser Richtung haben wir denn auch zunächst mit experimenteller Arbeit angefangen.

MAERZ 1942.

IB - 4.

IB. ANALYSE VON SPALTDESTILLATEN: TRENNUNG
VON α , β , γ -OLEFINEN UND DI-OLEFINEN.

(Ir.J.Verheus)

UNTERSUCHUNGSTHEMA : DIE OXYDATIONSGESCHWINDIGKEIT UNGE-
SÄTTIGTER KOHLENWASSERSTOFFE MIT
PERESSIGSÄURE.EINLEITUNG.

Zur Orientierung über die Zusammensetzung von Mischungen von Bandisomeren durch Bestimmung der Oxydationsgeschwindigkeit mit Peressigsäure ist es notwendig, dass wir eine Anzahl Oxydationsversuche mit reinen Olefinen verschiedenen Types und mit daraus bereiteten Mischungen ausführen.

Stuurman (vgl.Seite IB-2) hat seine Oxydationsuntersuchungen in Eisessigmilieu und bei etwa 25°C, bisweilen auch bei etwa 40°C, ausgeführt. Obwohl es tatsächlich möglich ist, in einem anderen Reaktionsmedium zu arbeiten (z.B.Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff) und da vorläufig nicht festzustellen ist, welche Temperatur als die geeignetste zu betrachten wäre, kommt es uns wünschenswert vor, unsere Reaktionsbedingungen anfänglich derart zu wählen, dass Anschluss an die Mehrzahl der von Stuurman ausgeführten Experimente erhalten wird.

ZUSAMMENFASSUNG DER UNTERSUCHUNG.

Die Arbeit dieses Monats beschränkte sich auf die vorbereitenden Arbeiten betr. die Bereitung der benötigten Peressigsäure und die Einrichtung einiger für die Oxydationsversuche benötigter Apparate, während auch eine Menge eines ungesättigten Kohlenwasserstoffes in sehr reinem Zustande (n.Hepten-1) bereitet wurde. Unten lassen wir einige Einzelheiten über diese Punkte, sowie den bei der Untersuchung verfolgten Gedankengang, folgen.

1. Die Bereitung der Peressigsäure.

Die für unsere Versuche benötigte Peressigsäure soll den nachfolgenden Anforderungen genügen :

- a) die Konzentrationen anderer Oxydationsmittel, die bei der Bereitung benutzt werden (H_2O_2) oder als Nebenprodukt entstehen (Acetylperoxyd), sollen möglichst niedrig sein.
- b) die Wassermenge soll bis zu minimalen Mengen beschränkt werden, da die Anwesenheit von Wasser die Löslichkeit von Kohlenwasserstoffen im Reagens verringert.

- c) das Reagens soll möglichst stabil sein.
- d) an die Konzentration der Peressigsäure sind weniger hohe Anforderungen zu stellen, obwohl man im Zusammenhang mit c) an eine Höchstgrenze gebunden ist und aus praktischen Gründen nicht mit zu niedrigen Konzentrationen arbeiten werden will. Stuurman nennt etwa 20% als geeignet.

Die Wahl aus der sehr grossen Anzahl in der Literatur beschriebener Herstellungsverfahren wird durch b) praktisch auf diejenigen beschränkt, bei denen man von Essigsäureanhydrid und einer mehr oder weniger konzentrierten wässrigen H_2O_2 -Lösung ausgeht. Auch wenn man diese Beschränkung berücksichtigt, bleiben noch verschiedene Herstellungsmethoden übrig, die in Bezug auf den gebrauchten Katalysator, die Konzentration der H_2O_2 -Lösung, die Reaktionsbedingungen, usw. Differenzen aufweisen. Es ist nicht leicht, zu beurteilen welche dieser Methoden den von uns zu stellenden Anforderungen am besten genügt, n. in Bezug auf die Herstellung eines Produktes gemäss den Anforderungen a) bis einschl. d), eine gute Reproduzierbarkeit und eine möglichst geringe Explosionsgefahr. Letztere ist namentlich bei der Destillation des rohen Reaktionsproduktes ziemlich gross; die Destillation ist jedoch unumgänglich wenn man ein Reagens von gehöriger Stabilität erhalten will.

Aus obigen Gründen werden wir vielleicht verschiedene Methoden ausprobieren müssen um ein befriedigendes Resultat zu erhalten. Es hat sich schon herausgestellt, dass die Stuurman'sche Methode sich nicht in jeder Hinsicht bewährt und wir sind auf der Suche, ob wir vielleicht durch einige Abänderungen die betreffenden Nachteile beheben können.

2. Die Bereitung der Kohlenwasserstoffe.

Für unsere Untersuchung müssen wir über eine Anzahl ungesättigter Kohlenwasserstoffe verschiedenen Types verfügen können. Bei den mit deren Bereitung verbundenen Arbeiten sind die folgenden Punkte zu berücksichtigen:

a) Da wir, was die Wahl der repräsentativen Fraktionen anbelangt, noch keinen Vorzug haben, so erscheint es uns angebracht mit ungesättigten Kohlenwasserstoffen, die 6 oder 7 C-Atome pro Molekül besitzen, anzufangen. In diesen Gruppen finden wir bereits Vertreter der wichtigsten Strukturtype vor, während die Synthese weniger umständlich ist als bei den höhermolekularen ungesättigten Kohlenwasserstoffen.

b) Was die Strukturtype anbelangt, haben wir mit der Synthese von n.Hepten-1, n.Hepten-2 und n.Hepten-3 angefangen und zwar in direktem Zusammenhang mit der Fragestellung der Untersuchung. Anschliessend müssen vielleicht auch Verbindungen mit verzweigtem und zyklischem Kohlenstoffskelett be-

reitet werden, sowie Diene mit und ohne Konjugation der Doppelbindungen, usw. Ob wir zur Synthese dieser Verbindungstypen schreiten werden, wird von den mit Bandisomeren des n-Heptens zu erzielenden Ergebnissen abhängig sein, während die definitive Wahl dann wahrscheinlich durch die Analysenresultate der Spaltdestillatmuster beeinflusst wird.

c) An die Reinheit der Präparate sind gleichfalls gewisse Anforderungen zu stellen. Im Zusammenhang mit der Genauigkeit und Reproduzierbarkeit der Oxydationsgeschwindigkeitsmessungen wird von Stuurman eine Reinheit von 97% als genügend erachtet, unter der Bedingung, dass die Verunreinigungen die Oxydationsreaktion nicht katalytisch oder auf irgendwelche andere Weise beeinflussen. Mit der uns zur Verfügung stehenden Destillationsapparatur werden wir im allgemeinen eine viel höhere Reinheit als 97% erreichen können. Es ist übrigens wahrscheinlich, dass mehrere der von Stuurman untersuchten Präparate aus einer Mischung von Cis- und Trans-Isomeren bestanden haben. Diese Stereo-Isomere sind im allgemeinen durch Rektifikation sehr schwer zu trennen, so dass wir bei der Bereitung von n-Hepten-2 und n-Hepten-3 mit einer Mischung der Isomere zu arbeiten haben werden. Das Konstantsein der von Stuurman gefundenen Geschwindigkeitskonstante während des Verlaufs der Oxydation verschiedener β und γ -Olefine lässt schliessen, dass die Cis- und Trans-Verbindungen sich wahrscheinlich in Bezug auf die Oxydationsreaktion ganz identisch verhalten. Wir werden dies erproben, indem wir probeweise den Reaktionsverlauf von Präparaten, in denen die Stereo-Isomere in verschiedenen Verhältnissen vorkommen, prüfen.

d) Was die Menge der zu bereitenden Präparate betrifft, halten wir etwa 100 g für erwünscht. Zwar können die Oxydationsversuche mit verhältnismässig kleinen Mengen ausgeführt werden (einige g pro Versuch), aber für die weitere Entwicklung der Untersuchung wird es nützlich sein, dass wir über einigen Vorrat der zur Ausarbeitung der Analysenmethoden wichtigen Präparate verfügen.

Im Zeitraum, über den jetzt berichtet wird, bereiten wir 140 g n-Hepten-1 durch sorgfältige Rektifikation einer Anzahl unreiner Muster dieses Kohlenwasserstoffes (insgesamt 250 g). Wir bestimmten von unserem Präparat die folgenden Konstanten:

Siedepunkt, $^{\circ}\text{C}$	93,6 (93,1)
n_D^{20}	1,4002 (1,3999)
d_4^{20}	0,6976 (0,6976)

Die eingeklammerten Werte sind von Egloff (Physical Constants of Hydrocarbons I, Seite 200) angegeben.

Der von ihm angeführte Siedepunkt ist höchstwahrscheinlich zu niedrig. Rezente Literaturwerte deuten auf eine Lage des Siedepunktes zwischen 93,4 und 93,7 $^{\circ}\text{C}$.

Weiter ist die Reinigung einiger Muster n.Hepten-3 (Mischungen von Cis- und Trans-Verbindungen) im Gange.

3. Die Einrichtung einiger Hilfsapparate für die Oxydationsversuche.

Dazu gehören zunächst ein geeigneter Thermostat und die benötigten Titrationsapparate und -flüssigkeiten. Das Ganze ist im vorstrichenen Zeitraum in Ordnung gebracht. Der Thermostat ist derart eingerichtet, dass eine Temperatur von $25,00 \pm 0,05^\circ\text{C}$ gewährleistet ist. Aus der von Stuurman gefundenen Temperaturabhängigkeit von der Oxydationsgeschwindigkeit bei verschiedenen Olefinen, und der allgemeinen Reproduzierbarkeit seiner Messungen ist zu schliessen, dass die obenaufgeführte Genauigkeit der Temperatureinstellung reichlich genügt.

GEPLANTE WEITERE UNTERSUCHUNG.

Wir beabsichtigen in nächster Zukunft die oben aufgeführten Punkte weiter auszuarbeiten und, sobald uns die erforderlichen Reagenzien (Peressigsäure und eine Anzahl Mono-Olefine : ausser n.Hepten-1 auch n.Hepten-2 und n.Hepten-3) in genügender Menge zur Verfügung stehen, mit den Reaktionsgeschwindigkeitsmessungen anzufangen.

MAERZ 1942.

III .. 1.

III. KONSTITUTION VON SCHMIEROELEN
(ALLGEMEIN)

(Dr. A. Schaafsma)

Die mit dieser Untersuchung betraute Arbeitsgruppe fing im Monat März 1942 ihre Arbeit an. Zunächst war ein Schema für die Untersuchung zu entwerfen und festzusetzen, in welche Richtungen sie sich am besten bewegen könnte. Dazu wurde an erster Stelle mit verschiedenen Sachverständigen auf dem Gebiete der Schmieröluntersuchung im Amsterdamer Laboratorium Fühlung genommen. Weiter wurde mit einigen Herrn der Prüfstelle ("Proefstation Delft") der B.P.M., wo man besonders mit allen mit Schmierproblemen zusammenhängenden praktischen Fragen vertraut ist, Rücksprache gehalten.

Die auf diese Weisen erhaltenen Daten wurden gegenseitig verglichen, und an Hand derer wurde ein vorläufiges Schema für die Untersuchung aufgesetzt.

Schliesslich wurde geprüft, wie die Punkte dieses Schemas am besten experimentell im Rahmen der betreffenden Arbeitsgruppe durchzuführen wären und in welcher Reihenfolge mit den verschiedenen Unterteilen angefangen werden sollte.

Das endgültige Schema für den Plan der experimentellen Arbeit, wovon inzwischen einige Punkte bereits in Angriff genommen sind, werden wir im nächsten Monatsbericht näher besprechen.