

000697

30 / H B G

36

G E H E I M .

Amsterdamer Laboratorium der N.V. De
Bataafsche Petroleum Maatschappij

Monatsbericht April 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.	16-22
B	Analyse von Spaltdestillaten, Trennung von α , β , γ und Di-Olefinen.	8-14
C	Einfluss von Spaltbedingungen auf die Polymerisationsfähigkeit und Viskosität der Synthesecole.	
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.	2-6
IV	Voltolisierung.	
V	Papierleimung.	

APRIL 1942

I A - 16 -

I A. ANALYSE UND KENNZEICHNUNG VON FESTEN
PARAFFINKOHLENWASSERSTOFFEN.

(Dr. J. J. Leendertse)

UNTERSUCHUNGSTHEMA : DIE METHODIK DER BESTIMMUNG DES
ANILINPUNKTES VON KOHLENWASSERSTOFF-
MISCHUNGEN.EINLEITUNG :

Im Märzbericht (Seite I A 8 bis einschl. 11) beschrieben wir den Einfluss einer eingehenden Reinigung des Anilins auf die Ergebnisse bei der Bestimmung des Anilinpunktes von n-Heptan. Die Resultate dieser Untersuchung erweckten einigen Zweifel in Bezug auf die Zuverlässigkeit der Literaturdaten über den Anilinpunkt dieses Kohlenwasserstoffes. Jedenfalls ergab sich sichtlich, dass es besonders schwierig ist das Anilin einwandfrei zu reinigen und zu trocknen; die Schwierigkeiten waren derart, dass eine solche eingehende Reinigung und Trocknung nicht für regelmässige, praktische Anwendung in Betracht kommt.

Mit Rücksicht hierauf sind jetzt einige Messungen durchgeführt, die zum Zweck hatten die Möglichkeit einer "indirekten, relativen" Bestimmung des Anilinpunktes zu prüfen. Dabei beabsichtigten wir die gründliche Reinigung und Trocknung des Anilins durch eine einfach anzuwendende Reinigung zu ersetzen, mit anschliessender "Eichung" des so erhaltenen Anilinpräparats auf dem Anilinpunkt eines reinen Kohlenwasserstoffes.

Dieses Verfahren bringt jedoch u.a. die Anforderung mit sich, dass der Anilinpunkt des betreffenden reinen Kohlenwasserstoffes genau bekannt sein soll. Da n-Heptan aus verschiedenen Gründen als Standardkohlenwasserstoff empfehlenswert wäre, ist es eine unangenehme Tatsache, dass auf Grund unserer früheren Untersuchung unseren Zweifel über die Zuverlässigkeit der Literaturdaten über den Anilinpunkt dieses Kohlenwasserstoffes aussprechen müssen. Um in dieser Hinsicht noch nähere Angaben zu erhalten, wurde noch einmal zur Reinigung des Anilins übergegangen, jetzt aber unter Anwendung einer anderen Reinigungsmethode als im vorigen Bericht beschrieben.

ZUSAMMENFASSUNG DER UNTERSUCHUNG.

a) Der Gebrauch eines nicht ganz reinen Anilinpräparats, auch wenn man es auf einem reinen Kohlenwasserstoff "reicht", ist nur dann zulässig, wenn die Verunreinigungen des Anilins immer eine gleich grosse Abweichung im Anilinpunkt bewerkstelligen, unabhängig von der Zusammensetzung des Produktes, dessen Anilinpunkt bestimmt wird; bzw. dem Wert des Anilinpunktes an sich.

Um diesbezüglich über nähere Angaben verfügen zu können, wurde von einer Anzahl Oele, die in Zusammensetzung und Molekulargewicht verschieden sind, der Anilinpunkt mit Hilfe von drei unterschiedlichen Anilinpräparaten bestimmt. Davon war das erste durch einfache Destillation von auf NaOH getrocknetem Handelsanilin erhalten, wobei 15% Vorlauf entfernt und die folgenden 50% als zu verwendendes Präparat aufgefangen wurden; das zweite Anilinpräparat wurde aus dem ersten bereitet durch Zusatz von etwa 0,6% Wasser; auf gleiche Weise wurde das dritte Präparat bereitet, indem etwa 5% Nitrobenzol in das erstgenannte Präparat gelöst wurde. Die Steigerung, die der Anilinpunkt von n-Heptan durch den Wasserzusatz erfuhr, betrug $3,2^{\circ}\text{C}$, die Senkung infolge des Nitrobenzolzusatzes $2,3^{\circ}\text{C}$. Die Zusammensetzung der untersuchten Oele variierte von stark paraffinisch (mit wenig Aromat) zu überwiegend naphthenisch (ohne Aromat) und stark aromatisch.

Der Einfluss des Wasser- und Nitrobenzol-Zusatzes zum Anilin auf den Anilinpunkt der verschiedenen Oele zeigte sich wenn auch nicht ganz, doch aber genügend konstant für den gestellten Zweck. Die Resultate lassen erwarten, dass man auch im allgemeinen ohne Bedenken mit auf oben angeführte einfache Weise durch Destillation gereinigten Anilinpräparaten arbeiten kann, unter der Bedingung, dass die dabei anzuwendende Anilinpunktskorrektur nicht mehr als etwa $1,0^{\circ}\text{C}$ beträgt.

b) Eine zweite Frage war, welcher Kohlenwasserstoff als Standard für die "Reichung" des Anilins zu empfehlen sei. Unsere Wahl fiel auf n-Heptan; der Anilinpunkt dieses Kohlenwasserstoffes liegt bei einer geeigneten Temperatur; n-Heptan ist verhältnismässig leicht in reinem Zustande herzustellen, für die physikalischen Konstanten (n_D^{20} , d_{20}^{20} , Siedepunkt, Erstarrungspunkt) sind in der Literatur genügend genaue und zuverlässige Werte erwähnt. Infolge der Anwendung von n-Heptan als primären Standard bei den Oktanzahlmessungen sind sogar sehr reine Präparate im Handel erhältlich, die unmittelbar für unseren Zweck dienen können. Wir verfügten auf diese Weise über das von der Californian Chemical Co. als primären Oktanzahl-Standard verhandelte n-Heptan, wovon

einige physikalische Konstanten vom National Bureau of Standards in Washington bestimmt wurden : n_D^{20} : 1,38775,
 $d_{20/4}$: 0,68366, Siedepunkt/760 mm : 98,39°C, Erstarrungspunkt : -90,66°C

Bei der Beantwortung der Frage welcher Wert für den Anilinpunkt von n-Heptan bei der Eichung des Anilins anzunehmen ist, stossen wir jedoch auf Schwierigkeiten : obwohl mehrere anerkannte Autoren einen Anilinpunkt von 70,0 - 70,1°C erwähnen, fanden wir nach gründlicher Reinigung des Anilins einen Wert, der mehr als 1°C niedriger lag. Obwohl wir nicht garantieren können, dass unser Anilin absolut rein war, ist es jedoch sehr unwahrscheinlich, dass dieser ziemlich grosse Anilinpunktsunterschied nur auf Unreinheit oder ungenügende Trocknung zurückzuführen wäre (vgl. vorigen Monatsbericht).

Um in dieser Hinsicht noch nähere Angaben zu erhalten, reinigten wir noch eine neue Menge Anilin, jetzt aber auf anderem Wege als früher. Unsere Reinigungsmethode bestand in grossen Zügen aus dem Präzipitieren von Handelsanilin als Anilinoxalat (mit Hilfe einer gesättigten Lösung von Oxalsäure in Äthylalkohol), abfiltrieren des Präzipitates und Auswaschen mit Äthylalkohol, Umkristallisierung des Oxalats und Regeneration des Anilins aus dem gereinigten Oxalat durch Dampfdestillation unter tropfenweisem Zusetzen einer konzentrierten NaOH-Lösung. Das erhaltene Produkt wurde darauf nach einer Trocknung fraktioniert, und danach die Hauptfraktion einige Tage über NaOH getrocknet. Der Anilinpunkt reinen (nicht eigens vorgetrockneten) n-Heptans betrug bei Anwendung dieses Präparates 69,4°C, so dass sich auch hier eine Abweichung vom Literaturwert vorfand. Da auch in diesem Falle noch keine absolute Reinheit des Anilins erreicht worden war (wie z.B. aus einer schwachen Neigung der Erstarrungskurve ersichtlich) soll die endgültige Antwort auf die Frage nach dem Anilinpunkt von n-Heptan augenblicklich unterbleiben. Angesichts der gemachten Erfahrungen gelangten wir zu der Überzeugung, dass die Erledigung dieser Frage, d.h. die absolut zuverlässige Reinigung des Anilins, soviel Zeit und Mühe fordern würde, dass es jetzt nicht zu verantworten wäre, sich in dieser Richtung weiter zu bemühen. Mehr angebracht erscheint es uns, unter den gegebenen Verhältnissen 70,0°C für den Anilinpunkt von n-Heptan als Eichwert für unser Anilin anzunehmen. Wir wählten gerade diesen Wert, da wir aus der Literatur den Eindruck gewannen, dass meistens mit Anilinpräparaten gearbeitet wird, die einen Heptan-Anilinpunkt von etwa 70°C ergeben (so sind z.B. die meisten reinen Kohlenwasserstoffe mit derartigen Präparaten gemessen worden); sobald der Heptan-Anilinpunkt definitiv bekannt sein wird, können alle Messungen und Graphiken, die auf der Basis von 70,0°C erhalten worden sind, mittels einer konstanten Korrektur auf den richtigen Wert reduziert werden.

SCHLUSSFOLGERUNG.

Die verrichteten Messungen zur Prüfung ob bei der Anilinbereitung eine einfache Reinigung mit anschliessender "Eichung" des Anilins durch Bestimmung des Anilinpunktes eines reinen Kohlenwasserstoffes genügt, ergaben befriedigende Resultate.

Als reinen Kohlenwasserstoff wird zu diesem Zwecke n-Heptan vorgeschlagen; vorläufig wird der gangbare Literaturwert für den Anilinpunkt dieses Kohlenwasserstoffes 70,0°C als Eichwert (Volumenverhältnis Heptan : Anilin = 1 : 1) eingehalten.

GEPLANTE WEITERE UNTERSUCHUNG.

Es soll überprüft werden, inwieweit es empfehlenswert wäre bei Anwendung der Ringanalyse den Anilinpunkt bei einem Volumenverhältnis Oel : Anilin = 1:1 durch die "maximale Lösungstemperatur" von Oel und Anilin oder aber durch die "wirkliche kritische Lösungstemperatur" zu ersetzen.

APRIL 1942.

I A - 20

I A. ANALYSE UND KENNZEICHNUNG VON FESTEN PARAFFINKOHLENWASSERSTOFFEN.

(Dr. J. J. Leendertse)

UNTERSUCHUNGSTHEMA : DIE GENAUE ELEMENTARANALYSE VON KOHLENWASSERSTOFFMISCHUNGEN.

(Fortsetzung von Seite I A 15)

EINLEITUNG.

Der vorige Monatsbericht über obengenanntes Thema enthält die wichtigsten Punkte betreffend die entworfene Apparatur und Arbeitsweise zur Bestimmung des Wasserstoff- und Kohlenstoffgehaltes mit einer Genauigkeit von etwa $\pm 0,02 - 0,03\%$.

Die zu diesem Zweck in Bereitschaft gebrachte Apparatur wurde im vorigen Bericht schematisch dargestellt.

Einer der wesentlichen Teile einer genauen Bestimmung des Kohlenstoff- und Wasserstoffgehaltes ist die genaue Wägung der Absorptionsröhrchen bzw. der Menge zu verbrennender Substanz. Es lag denn auch auf der Hand, uns vor der Ingebrauchnahme der aufgestellten Apparatur einer genügenden Genauigkeit unserer Wägungen zu sichern. Mit Rücksicht hierauf entschlossen wir uns zunächst zu

- a) einer genauen Eichung der gebrauchten Gewichte;
- b) einer Kontrolle der zu benutzenden analytischen Waage, und
- c) der Feststellung der richtigen Behandlungsweise der Absorptionsgefäße vor derer Wägung, letzteres mit Rücksicht auf die Feuchtigkeits- und Fett-Häutchen an der Glasoberfläche, usw.

ZUSAMMENFASSUNG DER UNTERSUCHUNG.

Unsere Wägungen sind einerseits dadurch beschränkt, dass uns momentan für die Untersuchung nur eine gute analytische Waage des gewöhnlichen Typus zur Verfügung steht, andererseits dadurch, dass zur Erzielung einwandfreier Resultate eine sehr langsame Verbrennung erforderlich ist, die nicht mehr als 200-300 mg zu verbrennende Substanz zulässt, da sonst die Verbrennungsdauer viele Stunden betragen würde.

Aus den nachstehenden Zahlen dürfte ein Eindruck der erforderlichen Wäagegenauigkeit zu gewinnen sein: Ein Wäagefehler von 0,1 mg beim Abwägen der zu verbrennenden Substanz (200 mg) bedeutet bereits einen Fehler von 0,05% im gesamten C- + H-Gehalt; ausgehend von 200 mg verbrannter Substanz entspricht ein Fehler von 0,1 mg im Gewicht der Absorptionsgefäße für Wasser, einer Differenz von etwa 0,005% im end-

gültigen H-Ergebnis; für ein CO_2 -Absorptionsröhrchen bedeutet dies pro 0,1 mg etwa 0,01% Kohlenstoff. Dabei soll man dann noch berücksichtigen, dass das gebildete Wasser über 2 bis 3 Gefässe, das CO_2 über 2 Gefässe, die jedes an sich zu wägen sind, verteilt ist. Jedenfalls ist also zu fordern, dass die Genauigkeit der Wägung der Absorptionsgefässe $\pm 0,1$ mg beträgt; beim Abwägen der Substanz soll man (durch Anwendung von Umkehrpunkten) die Genauigkeit noch weiter steigern. Von wesentlicher Bedeutung sind in diesem Zusammenhang die Zuverlässigkeit von Waage und Gewichten, sowie die Behandlung der Absorptionsgefässe, z.B. mit Rücksicht auf die Fett- und Feuchtigkeits-Häutchen, beim letzteren Punkt noch abgesehen vom Einfluss der Veränderungen in Temperatur, Barometerstand und Feuchtigkeitsgrad der Umgebungsluft während der Wägungen.

a) Die Eichung der Gewichte.

Die Eichung der Gewichte ist von zwei Personen einzeln durch Vergleich der Stücke mit den entsprechenden Stücken eines Standardgewichtensatzes (P.T.R.-Eichung) vorgenommen worden, wobei alle üblichen Vorkehrungen getroffen wurden. Der Vergleich der Gewichte erfolgte mit Hilfe einer Mikrowaage.

b) Die Zuverlässigkeit und Empfindlichkeit der analytischen Waage.

Um einen Eindruck der Zuverlässigkeit unserer Waage zu gewinnen, wurden zwei Gewichte von 50 g. viele Male an verschiedenen Zeitpunkten und unter sehr verschiedenartigen Umständen von Temperatur und Feuchtigkeitsgrad verglichen. Auch wurde fortwährend die Nullpunkteinstellung der Waage vor und nach diesen und anderen Wägungen verglichen, und das Konstantsein dieser Einstellung an sehr verschiedenen Zeitpunkten kontrolliert. Gleichfalls wurde der Schalenwert wiederholt mit wechselnden Belastungen bestimmt. Aus diesen Kontrollmessungen ist zu schliessen, dass eine Wägenauigkeit bis zu 0,03 - 0,05 mg zu erzielen ist.

c) Die Wägung der zu verbrennenden Substanz und der Absorptionsröhrchen.

Es bedurfte einer umfangreichen Serie Versuche, bevor es uns gelang eine Wägenauigkeit von etwa 0,1 mg beim Wägen der Absorptionsröhrchen zu erzielen. Die Schwierigkeit lag dabei hauptsächlich in der Anwendung einer richtigen Vorbehandlung der Gefässe, bevor diese einer Wägung unterworfen werden. Unsere Untersuchung hat gelehrt, dass besonders zu beachten sind:

- 1) die reproduzierbare Einstellung des Feuchtigkeitshäutchens an der Glasoberfläche der Absorptionsröhrchen;
- 2) die reproduzierbare Entfernung von Spuren Fett, die während der Handhabung bei der Analyse die Glasoberfläche verunreinigt haben;

- 3) die Vermeidung elektrostatischer Ladungen an der Glasoberfläche.

Ausser diesen Punkten üben selbstverständlich auch Unterschiede in Barometerstand, Temperatur und Feuchtigkeit einen bedeutenden Einfluss aus; wir möchten diese jedoch am liebsten später bei Besprechung der Berechnungsmethode des C- und H-Gehaltes aus den Ergebnissen der Wägungen behandeln.

Wie aus unseren Versuchen deutlich hervorging, können die unter 1) bis einschl. 3) genannten Punkte leicht Anlass zu Fehlern mehrerer Zehntel mg geben.

Es wurden von uns verschiedene Methoden zur Behandlung der Röhrchen untersucht. Schliesslich konnte auf Grund der dabei gemachten Erfahrungen eine Wägemethode aufgestellt werden, die bis heute sehr befriedigende Resultate ergeben hat. Wie zu erwarten, fordert diese endgültige Behandlungsmethode ziemlich grosse Sorgfalt. Sie besteht hauptsächlich darin, dass man die Gefässe gründlich mit einem reinen, mit Aether angefeucht Tuch reinigt und danach mit einem trocknen Tuch abreibt. Darauf werden die Gefässe zur Entfernung von elektrischen Ladungen während $1\frac{1}{2}$ bis 2 Stunden auf einem Kupferständer in einen Exsikkator über Wasser gehängt, danach eine halbe Stunde in den Waagschrank gestellt und schliesslich gewogen. Die Einzelheiten dieser Behandlungsmethode werden im endgültigen Bericht über dieses Thema erwähnt werden.

Geplante weitere Untersuchung.

1° Ausarbeiten der Berechnungsmethode des C- und H-Gehaltes in Bezug auf die anzubringenden Korrekturen und Bestimmung der Volumenzunahme der Absorptionsmittel bei der Absorption von H_2O und CO_2 .

2° Studium der Vor- und Nachteile der Füllung der Absorptionsröhrchen mit Wasserstoff nach Ausführung der Analyse.

3° Ausführung einer umfangreichen Serie Versuchsanalysen mit einem Kohlenwasserstoff unverdächtigter Reinheit.

APRIL 1942.

I B -8-

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

(Ir. J. Verheus)

UNTERSUCHUNGSTHEMA : DIE OXYDATIONSGESCHWINDIGKEIT UNGESÄTTIG-
TER KOHLENWASSERSTOFFE MIT PERESSIGSÄURE.

1) Die Bereitung der Peressigsäure.

EINLEITUNG.

Von den zu unserem Zweck vielleicht geeigneten Herstellungsweisen (vgl. Märzbericht Seite I B 2-3 & I B 5) kamen u.E. die Verfahren von Stuurman 1) und von Boeseken & Greup 2) für eine nähere Betrachtung in Frage.

Bei der ersten Methode geht man aus von einer mit konzentrierter Schwefelsäure versetzten wässrigen H_2O_2 -Lösung, der in kleinen Mengen soviel Essigsäureanhydrid zugesetzt wird als nötig ist um alles Wasser und H_2O_2 in Essigsäure und Peressigsäure umzusetzen. Der Zusatz von Essigsäureanhydrid erfolgt bei Portionen, um Bildung des sehr explosiven Acetylperoxyds zu vermeiden. Bei der Vakuumdestillation des Reaktionsproduktes darf nur solange eingedampft werden bis der Rückstand 20% der Partie beträgt, da das Acetylperoxyd sich im Rückstand anhäuft und die Explosionsgefahr dann zu gross wird.

Dieses Rezept macht einen guten Eindruck, da es die Explosionsgefahr bis auf ein Minimum beschränkt. Leider werden über die Destillation keine weiteren Angaben gemacht.

Nach der Vorschrift von Boeseken & Greup wird statt Schwefelsäure p.Toluensulfosäure verwendet. Dieses Verfahren hat jedoch den Nachteil, dass man innerhalb eines sehr engen Temperaturbereiches (etwa $45^\circ C$) arbeiten muss.

Mit Rücksicht auf diese Tatsache entschlossen wir uns, dem Verfahren von Stuurman zu folgen, die Destillation jedoch nach unseren eigenen Einsichten vorzunehmen.

 1) Diss. Delft 1936; Proc.Acad.Wetenschappen
 Amsterdam 39, 1-10 (1936)
 Rec.trav.chim. 56, 1034-38 (1937)

2) Rec.trav.chim. 58, 528 (1939)

ZUSAMMENFASSUNG DER UNTERSUCHUNG.

Wir führten einige Bereitungen der Peressigsäure nach der Methode Stuurman aus. Dabei stellten wir fest, dass die Menge Acetylperoxyd höher ausfiel, je nachdem eine höhere Temperatur bei der Reaktion eingehalten wurde. Auf Grund unserer heutigen Erfahrung erscheint es uns denn auch besser bei etwa 30°C statt bei 35-40°C, wie von Stuurman angegeben, zu arbeiten. Weiter bestimmten wir den Acetylperoxydgehalt der rohen Peressigsäuremischungen, nachdem wir dieselben einige Tage hatten stehen gelassen. Es stellte sich dabei heraus, dass dieser Gehalt sich gesteigert hatte - was mit den Beobachtungen von Stuurman in Widerspruch steht - während die Menge Peressigsäure abgenommen hatte. Es zeigt sich also, dass es empfehlenswert ist, die Destillation unmittelbar nach der Bereitung vorzunehmen.

Wir führten die Destillation in einem einfachen Glasapparat bei etwa 3 mm Druck aus. Der Siedepunkt der Peressigsäuremischung liegt dann ungefähr bei Zimmertemperatur. Die bei der Destillation erhaltenen Fraktionen, und ein bei -80°C aufgefangener Kondensat zeigten nicht wesentlich verschiedene Gehalte an Peressigsäure (durchschnittlich etwa 15%). Der höchste Gehalt wurde im Kondensat und in der ersten Destillationsfraktion gefunden, was auf eine verhältnismässig grössere Flüchtigkeit der Peressigsäure deutet.

SCHLUSSFOLGERUNG.

Die von Stuurman gegebene Vorschrift zur Herstellung von Peressigsäure genügt wahrscheinlich den von uns zu stellenden Anforderungen, vorausgesetzt, dass die Temperatur während des Zusatzes des Essigsäureanhydrids niedriger gehalten wird als der Autor angibt (30°C). Die Destillation, die vorzugsweise möglichst bald nach der Beendigung der Reaktion vorzunehmen ist, kann in einem einfachen Apparat durchgeführt werden.

GEPLANTE WEITERE UNTERSUCHUNG.

- 1) Anbringen einiger Änderungen in den Abmessungen der Destillationsapparatur, wodurch eine etwas bessere Kondensation und eine schärfere Trennung erzielt werden können.
- 2) Weitere Untersuchung der Zusammensetzung der erhaltenen Produkte; quantitative Bestimmung der vorhandenen Perverbindungen (Peressigsäure, Acetylperoxyd, H_2O_2). Wir nahmen bereits einige H_2O_2 -Bestimmungen in den Destillationsfraktionen nach Smit 1) und Bayer-Villiger 2) vor. Dabei traten jedoch Unregelmässigkeiten auf, die uns dazu veranlassen diese Frage einer näheren Betrachtung zu unterziehen.

2) Vorbereitungen zur Messung der Oxydationsgeschwindigkeit ungesättigter Kohlenwasserstoffe mit Peressigsäure.

EINLEITUNG.

Um möglichst bald einen Eindruck zu gewinnen über die Verwendbarkeit von Oxydationsgeschwindigkeitsmessungen zur Kennzeichnung von Olefinmischungen, entschlossen wir uns Versuche mit den von uns bereiteten Heptenisomeren anzustellen.

Es kam uns jedoch erwünscht vor, zunächst einige Blankoversuche zur Ueberprüfung der Beständigkeit und Reinheit der von uns verwendeten Reagenzien vorzunehmen, und zwar unter ähnlichen Bedingungen, wie sie bei den Oxydationsversuchen vorkommen. Auch beschlossen wir, zur Erzielung eines guten Anschlusses an die Arbeit von Stuurman, unsere Versuche mit Eisessig als Verdünnungsmittel und bei einer Temperatur (vorläufig) von 25°C durchzuführen.

ZUSAMMENFASSUNG DER UNTERSUCHUNG.

Wir führten eine Anzahl Blankoversuche mit Peressigsäure-reagenz in einem Milieu von chemisch reinem Eisessig als Verdünnungsmittel aus. Der Gehalt an aktivem Sauerstoff fiel in den ersten Stunden ziemlich schnell, nahm danach jedoch langsamer ab. Daraus schlossen wir, dass der Eisessig eine durch Peressigsäure oxydierbare Substanz enthielt. Bei Gebrauch von destilliertem Eisessig (5% Vor- und Nachlauf wurden abgesondert) stellte sich heraus, dass die Abnahme des aktiven Sauerstoffgehaltes viel langsamer erfolgte. Die Ergebnisse mit wohl und nicht geschwärztem Reaktionskolben waren gleich, so dass eine etwaige Selbstzersetzung der Peressigsäure infolge des in den Kolben fallenden Lichtes nicht auftrat. Beim Vergleich des Gehaltes an aktivem Sauerstoff für verschiedene bei der Destillation erhaltene Fraktionen, fanden wir die stärkste Abnahme bei der ersten Fraktion, die jedoch geringer war als die Abnahme bei Gebrauch des nichtdestillierten Produktes. Dies deutet auf die Anwesenheit eines flüchtigen oxydierbaren Stoffes im "chemisch reinen" Eisessig. Bei der dritten und der letzten Fraktion des Eisessigs war die Abnahme des Gehaltes an aktivem Sauerstoff praktisch nihil.

Auf Grund obenstehender Angaben vermuten wir, dass der "chemisch-reine" Eisessig etwas Acetaldehyd enthält (schätzungsweise angesichts der Oxydationsversuche etwa 0,02%).

SCHLUSSFOLGERUNG.

Zur Erzielung eines guten Blankoversuches ist der Eisessig zu destillieren, höchstwahrscheinlich zur Entfernung kleiner Mengen Verunreinigung (Acetaldehyd). Es ist nicht nötig dunkelgefärbte Reaktionskolben zu benutzen, da das in den Kolben tretende Licht die Ergebnisse der Blankoversuche nicht beeinflusst.

I B -11-

GEPLANTE WEITERE UNTERSUCHUNG.

Da wir nunmehr unter Berücksichtigung der obenangeführten Angaben gute Blankoversuche erhalten können, haben wir mit der eigentlichen Untersuchung nach der Oxydationsgeschwindigkeit verschiedener Olefine angefangen. Diese Versuche sind augenblicklich in vollem Gange und wir hoffen im nächsten Bericht bereits eine Uebersicht der erhaltenen Resultate geben zu können.

APRIL 1949.

I B -12-

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

(Ir. J. Verheus)

UNTERSUCHUNGSTHEMA: DIE OXYDATIONSGESCHWINDIGKEIT UNGESÄTTIG- TER KOHLENWASSERSTOFFE MIT PERESSIGSAURE.

Die Bereitung der Kohlenwasserstoffe. (Fortsetzung von Seite
I B 5-7)

ZUSAMMENFASSUNG DER UNTERSUCHUNG.

Wie im vorigen Monatsbericht mitgeteilt, haben wir mit der Bereitung von n-Hepten-2 und n-Hepten-3 angefangen. Um schnell über einige verhältnismässig reine Proben verfügen zu können, haben wir zuerst nicht die ganze ziemlich umständliche Synthese gemacht, sondern durch Rektifikation einiger verfügbaren Muster der beiden Kohlenwasserstoffe eine Reinigung ausgeführt.

Die vorliegenden Muster waren durch Dehydratieren erhalten worden und zwar das n-Hepten-2 aus n-Heptanol-2 und das n-Hepten-3 aus n-Heptanol-4. Bei einer solchen Dehydratierung kann man auf jeden Fall erwarten, dass ein Gemisch der Stereoisomeren cis- und trans-Modifikationen entsteht ungeachtet der Tatsache, dass auch eine Wanderung der Doppelbindung von vornherein nicht ganz ausgeschlossen ist. Es sei weiter darauf hingewiesen, dass während n-Heptanol-4 bei der Dehydratierung primär immer n-Hepten-3 gibt, man bei n-Heptanol-2 sowohl n-Hepten-2 als n-Hepten-1 erwarten könnte. Unserer Erfahrung gemäss findet man jedoch letztere Substanz nur in sehr geringer Menge.

Auf Grund der Daten aus der Literatur kann man sich nun überlegen inwieweit eine Trennung der verschiedenen Isomeren möglich ist durch Rektifikation. Man findet für die Siedepunkte folgende Werte:

n-Hepten-1	93,5°C
n-Hepten-2 (cis + trans)	98 - 99°C
n-Hepten-3 (cis + trans)	95 - 96°C

Da wir die Destillation in einer Kolonne mit etwa 20 bis 25 theoretischen Böden ausführen, lässt sich folgern, dass in keinem Falle eine vollständige Trennung der cis- und trans-Modifikationen zu erwarten ist, höchstens kann man hoffen eine Anreicherung der cis- oder trans-Komponenten zu erreichen. Was die Trennung der Bandisomeren betrifft, ist die Lage weit günstiger; n-Hepten-1 und n-Hepten-2 können sicher getrennt werden und da wir (wie oben ausgeführt) keine Veranlassung haben eine starke Verunreinigung des n-Hepten-3 mit den anderen Bandisomeren zu erwarten, dürfte auch dieses Präparat durch Rektifikation weitgehend rein zu bekommen sein.

Die Rektifikation wurde in jedem Falle ausgeführt nachdem die Peroxyde entfernt waren. Es wurden in jedem Fall etwa 15 bis 20 Fraktionen erhalten, deren Cottrell Siedepunkte bestimmt wurden und die dann später teilweise vereinigt wurden.

So erhielten wir aus jedem Muster:

- a) Vorlauf
- b) "trans"-Fraktion
- c) Hauptprodukt
- d) "cis"-Fraktion
- e) Nachlauf.

Angenommen wurde, dass in jedem Falle die trans-Modifikation den niedrigsten Siedepunkt besass und die niedrigste Dichte. Genaue Daten über diese Konstanten für die reinen Stereoisomeren gibt es zwar in der Literatur nicht, aber für n-Hepten-2 deuten die von B.Gredy *) angegebenen Werte darauf hin. Dieser Autor bestimmte gleichfalls Ramanspektren der mehr oder weniger reinen cis- und trans- Präparate, die er in Händen hatte.

Es sei ausdrücklich darauf hingewiesen, dass unsere "cis"- und "trans"-Fraktionen Gemische beider Isomeren sind und dass es nur in der Absicht lag Fraktionen zu erhalten, die, was die Lage der Doppelbindung anbelangt, identisch, was das Verhältnis der darin vorkommenden Stereoisomeren betrifft jedoch verschieden sein würden.

Eine Übersicht der physikalischen Konstanten der schliesslich erhaltenen Produkte geben die folgenden Tabellen:

n-Hepten-2

Dest. 42 - 1252

	"trans"-Fraktion	Hauptprodukt	"cis"-Fraktion
Siedepunkt 760 mm °C	96,62	97,06-98,10	98,10
n_D^{20}	1,4050	1,4054	1,4058
d_4^{20}	0,7017	0,7029	0,7041

n-Hepten-3

(zwei Muster wurden destilliert)

	Dest. 42-1248 R			Dest. 42-1249 R		
	"trans"-Fraktion	Hauptprodukt	"cis"-Fraktion	"trans"-Fraktion	Hauptprodukt	"cis"-Fraktion
Siedepunkt 760 mm °C	95,85	95,85-96,04	96,20	95,74	95,80-96,16	96,24
n_D^{20}	1,4059	1,4054	1,4056	1,4057	1,4056	1,4056
d_4^{20}	0,7049	0,7007	0,7014	0,7026	0,7017	0,7015

*) B.Gredy, Bull. Soc. Chim. 2, 1029 (1935)

Wir dürfen also schliessen, dass die Bereitung von reinem n-Hepten-2 und n-Hepten-3 höchstwahrscheinlich insofern gelungen ist, dass die eventuell anwesenden Bandisomeren entfernt worden sind. Die erhaltenen Produkte sind jedoch Gemische der cis- und trans-Verbindung in einstweilen unbekannten Verhältnissen. Eine nähere Untersuchung nach den Mengen dieser Stereoisomeren wird erst dann nötig sein, wenn sich herausgestellt hat, dass diese bei Oxydation mit Peressigsäure eine verschiedene Reaktionsgeschwindigkeit besitzen. Dies wird sich z.B. bei der Untersuchung nach der Oxydationsgeschwindigkeit der Hauptprodukte und der cis- und trans-Fractionen von n-Hepten-2 und n-Hepten-3 ergeben müssen.

Um auch über ein Präparat von n-Hepten-2 verfügen zu können, in dem das n-Hepten-3 mit Sicherheit als abwesend betrachtet werden kann, ist es erwünscht, dass ein Muster n-Hepten-2 auf eine Weise bereitet werde, bei der die Dehydratierung von n-Heptanol-2 vermieden wird, z.B. nach F.J.Soday & C.E.Boord +).

Ebenso wäre es wünschenswert, noch ein Präparat von n-Hepten-3 aus n-Heptanol-4 zu bereiten und dabei mit der grössten Sorgfalt zu dehydratieren zur Vermeidung von Verschiebung der Doppelbindung.

Für die Mehrzahl unserer Versuche werden aber die obenbeschriebenen Hauptprodukte sich wahrscheinlich gut bewähren.

GEPLANTE WEITERE UNTERSUCHUNG.

Um einige Standardpräparate von n-Hepten-1 und n-Hepten-3 zu erhalten, deren Reinheit, was die Abwesenheit von Bandisomeren betrifft, möglichst hoch gesteigert ist, sind wir dazu übergegangen, die Alkohole n-Heptanol-1 und n-Heptanol-4 in einem hohen Reinheitsgrad zu bereiten. Ueber diese Arbeiten, sowie über die Synthese eines Präparates von n-Hepten-2, das auch dem obenerwähnten Anspruch genügt, hoffen wir nächstes Mal zu berichten.

+) F.J.Soday & C.E.Boord, J.Am.Chem.Soc. 55, 3293 (1933)

APRIL 1942

III - 2 -

III. KONSTITUTION VON SCHMIERÖLEN.(ALLGEMEIN)

(Dr. A. Schaafsma)

Im Anschluss an die Vorbesprechungen, von denen in unserem Monatsbericht über März die Rede war, möchten wir jetzt das Schema für die experimentelle Arbeit näher besprechen und angeben wie wir zu diesem Schema gekommen sind.

Man kann sich erstens fragen, welches Resultat wir von einer eingehenden Untersuchung über die Konstitution von Schmierölen eigentlich erwarten könnten. Darauf wäre zu antworten, dass man hoffen dürfte, ausfindig zu machen welche Typen von Molekülen besonders günstige Eigenschaften für Schmierungszwecke besitzen.

Der nächste Schritt würde dann sein, diese erwünschten Molekültypen entweder aus natürlichem Erdöl abzusondern oder zu synthetisieren, um die gewonnene Erfahrung praktisch verwerten zu können und so bessere Resultate zu erzielen. Derartige besondere Produkte werden jedoch immer verhältnismässig teuer sein und es lässt sich somit schliessen, dass nur bestimmte Anwendungsgebiete, wo an sich schon Bedarf an einem besseren Schmiermittel vorliegt und die ein verhältnismässig grosses Absatzgebiet bedeuten, in Frage kämen.

Mit den Herren der Prüfstelle Delft haben wir die verschiedenen Anwendungsgebiete der Schmieröle in dieser Hinsicht kritisch geprüft und sind dabei zu der Schlussfolgerung gekommen, dass Schmieröl für Benzinmotoren (insbesondere Flugzeugmotoren), Dampfzylinder und grosse Dieselmotoren für unsere Untersuchung den weitaus wichtigsten Gegenstand bilden würde.

Man kann nun fragen, welche die wichtigsten Anforderungen sind, die bei diesen Anwendungen an das Schmiermittel gestellt werden, um dann daraus zu schliessen, welche Eigenschaften zur Prüfung bei unserer Untersuchung in Betracht kämen. Man findet dann, dass folgende Punkte von wesentlicher Bedeutung sind :

- 1) verhältnismässig niedriger Erstarrungspunkt
- 2) flache Temperatur-Viskositätskurve
- 3) geringe Flüchtigkeit (d.h. in erster Näherung möglichst hohes Molekulargewicht bei gegebener Viskosität)
- 4) hohe Oxydationsbeständigkeit; günstiges rheologisches Benehmen der Oxydationsprodukte; schlammtragende Wirkung
- 5) geringe Korrosion auf Bleibronze und Eisen
- 6) gute Ausbreitung über Metalloberflächen.

Als nächsten Schritt wären somit jetzt Messverfahren für diese verschiedenen Eigenschaften anzugeben; zuvor wäre es jedoch erwünscht, einmal zu überlegen, welche Arten von Substanzen Gegenstand der Untersuchung sein würden, da in dieser Wahl bereits gewisse Konsequenzen für die zu entwickelnden Messverfahren enthalten sind.

Die Substanzen, die wir zu untersuchen beabsichtigen, können in vier Gruppen geordnet werden :

- I. Technische Schmieröle von aus der Praxis bekannter Qualität, deren Untersuchung gewissermassen dazu dienen würde, unsere Messverfahren auf Korrelation mit der Praxis zu prüfen.
- II. Bestimmte Bestandteile von natürlichem Schmieröl, die durch verschiedene Verfahren (wie z.B. die von der Rhenania angegebenen, nämlich Chromatographie, Destillation und Extraktion) daraus hergestellt worden sind.
- III. Reine Kohlenwasserstoffe von verschiedenen Typen und genau bekannter Struktur. Die Untersuchung dieser Substanzen dürfte über den Einfluss des Molekültypus auf die Schmierwirkung eingehende Auskunft erstatten.
- IV. Synthetische Produkte, wovon man zwar nicht sagen kann, dass der Molekültypus genau in allen Einzelheiten bekannt ist, aber von denen doch die allgemeine Kennzeichnung der Molekülart auf Grund des Syntheseverfahrens gegeben ist.

Es ist klar, dass die dritte Gruppe, die übrigens für das Ziel der Untersuchung überaus wichtig ist, eine erhebliche Einschränkung der zu wählenden Messverfahren verursacht. Die reinen hochmolekularen Kohlenwasserstoffe werden immer in nur sehr beschränkter Quantität zur Verfügung stehen und somit sollen die Messverfahren für die obgenannten sechs Punkte so ausgearbeitet werden, dass mit ganz kleinen Mengen Öl gearbeitet werden kann; es sollen gewissermassen semi-Mikroverfahren entwickelt werden.

Überblicken wir jetzt, welche Teile der Untersuchung zuerst angefasst werden sollen, gerade weil sie eine verhältnismässig lange Entwicklungszeit fordern werden, so finden wir, dass zunächst die Synthese der reinen Kohlenwasserstoffe (III) und die Entwicklung der Messverfahren für Temperatur-Viskositäts-Verhalten (2), Oxydationsbeständigkeit (4), Korrosion (5) und Ausbreitung über Metalloberflächen (6) in Betracht kommen.

Dementsprechend sind verschiedene Herren bereits mit der Durchführung dieser Teile der Arbeit betraut worden und haben auch schon damit angefangen, nämlich Herr Dr. Verberg mit der Kohlenwasserstoffsynthese, Herr Dr. Nederbragt mit den Viskositätsstudien und Herr van der Zijden mit den Untersuchungen über Oxydationsbeständigkeit, Korrosion und Ausbreitung über Metalloberflächen.

Selbstverständlich werden wir allmählich auch die anderen Punkte in Angriff nehmen und versuchen, die Entwicklung der ganzen Untersuchung möglichst harmonisch zu gestalten.

III. KONSTITUTION VON SCHMIEROELEN.

III - 5 -

(Dr. G. Verberg)

UNTERSUCHUNGSTHEMA : SYNTHESE VON REINEN KOHLENWASSERSTOFFEN.

EINLEITUNG :

Bei der Wahl der zu synthetisierenden reinen Kohlenwasserstoffe kann man vom Standpunkte der Gesamtuntersuchung aus auf zwei ganz verschiedene Weisen vorgehen.

a) Man kann von unseren Kenntnissen des natürlichen Schmieröls ausgehen, aus denen sich ergibt, dass man es zwar mit einem sehr komplizierten Gemisch zu tun hat, aber auch auf Grund der Ringanalysendaten sagen kann, dass darin bestimmte Strukturelemente vorkommen (mehr oder weniger verzweigte Kohlenstoffketten verschiedener Länge, aromatische und naphthenische Ringsysteme).

Zwar wissen wir nicht wie diese Elemente in den wirklich vorkommenden Molekülen zusammengefügt sind, aber wir kennen dagegen wohl die Grösse des mittleren Molekulargewichtes.

Man kann sich nun als Ziel setzen, bestimmte charakteristische Moleküle des richtigen Molekulargewichts zu synthetisieren, in denen die genannten Strukturelemente in genau bekannter, verschiedener Weise zusammengefügt sind.

b) Man kann, falls man auf Grund irgendwelcher Betrachtungen über die Schmierung eine Vorstellung von günstigen Molekültypen für Schmierungszwecke hat, versuchen gerade diese Typen durch Synthese herzustellen.

Augenblicklich werden wir zwar anscheinend hauptsächlich in der erstgenannten Art vorgehen, werden jedoch die zweite Methode dabei nicht unberücksichtigt lassen. So werden wir zum Beispiel ohne weiteres diejenigen Arten von Molekülen ausschalten, wovon auf Grund der Erfahrung bekannt ist, dass sie wenig günstige Eigenschaften haben, wie z.B. sehr stark verzweigte Aliphate oder hoch aromatische Produkte. Im allgemeinen werden wir uns an erster Stelle auf mehr oder weniger gestreckte Moleküle beschränken.

Um die auch dann an sich noch äusserst grosse denkbare Zahl der Möglichkeiten für Synthese einzuschränken, ist es gut, sich folgendes zu überlegen :

- 1) Wir müssen Substanzen herstellen, deren Struktur, wo möglich, sicher bekannt ist und die wirklich ordentlich rein sind.
- 2) Wir müssen von jedem Präparat vorzugsweise etwa 100-200 g herstellen.

- 3) Es wäre gerade für Vergleichszwecke wünschenswert, die verschiedenen Präparate so zu wählen, dass alle eine gleich grosse Anzahl C-Atome im Molekül hätten.

Diese drei Anforderungen wirken sehr stark einschränkend, da nunmehr ^{nur} diejenigen Synthesemethoden in Betracht kommen, für die unzweideutig die Struktur der resultierenden Produkte feststeht und die eine nicht zu kleine Ausbeute zeigen. Weiter ist es bei der Synthese hochmolekularer Produkte angebracht, von Basissubstanzen mit nicht zu niedrigem Molekulargewicht auszugehen. Diese Ausgangsmaterialien sollen dann aber entweder rein vorhanden sein, oder sich ziemlich gut reinigen lassen. Die an sich schon nicht sehr grosse Zahl von Handelsprodukten, die dieser Anforderung genügen, dürfte durch die heutige Sachlage noch erheblich eingeschränkt worden sein.

Auf Grund eines eingehenden Studiums der Literatur, wobei die ebenerwähnten Ueberlegungen mit in Betracht gezogen wurden, schlossen wir, dass es am günstigsten wäre, die Zahl der Kohlenwasserstoffatome auf 36 zu wählen und zu versuchen folgende C₃₆ Kohlenwasserstoffe herzustellen :

ein aliphatischer Kohlenwasserstoff mit gerader C-Kette

zwei aliphatische Kohlenwasserstoffe mit verzweigter C-Kette und sehr verschiedenem Verzweigungsgrad

zwei gemischt aliphatisch-aromatische Kohlenwasserstoffe mit einem Ring, bzw. zwei Ringen

zwei gemischt aliphatisch-hydroaromatische Kohlenwasserstoffe mit einem Ring bzw. zwei Ringen.

Mit der Beschaffung und Herstellung oder Reinigung der Ausgangsmaterialien für diese Synthesen waren wir im vergangenen Monat beschäftigt. Im nächsten Monatsbericht hoffen wir näher auf die von uns vorgesehenen Synthesemethoden eingehen zu können, da wir dann genauer über die Möglichkeit, bestimmte Ausgangsprodukte zu erhalten, unterrichtet sein werden.