

00115230 / HBE  
48

GEHEIM.

Amsterdamer Laboratorium der N.V. De Bataafsche  
Petroleum Maatschappij

Monatsbericht über September 1943

UNTERSUCHUNGEN ARBEITSPLAN RHENANIA OSSAG  
MINERALOELWERKE A.G.

## S C H L Ü S S E L

=====

Seite

|     |   |  |         |
|-----|---|--|---------|
| I   | A | Analyse und Kennzeichnung von festen Paraffinkohlenwasserstoffen   |         |
|     | B | Analyse von Spaltdestillaten, Trennung von $\alpha$ , $\beta$ , $\gamma$ Di-Olefinen   |         |
|     | C | Einfluss von Spaltbedingungen auf die Polymerisationsfähigkeit und Viskosität der Synthesöle   |         |
|     | 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   | 146-159 |
| IV  |   | Vollolisierung   |         |
| V   |   | Papierleimung  | 77-78   |
| VI  |   | Die kontinuierliche Herstellung von Kalkseifenfetten   | 7       |
| VII |   | <u>SYNTHESE.</u>   |         |
|     | A | Analyse und Kennzeichnung der Grundstoffe für die Spaltung der Grundstoffe für die Polymerisation der Synthesöle   | 10-15   |
|     | B | <u>Spalten.</u><br>Einfluss der Grundstoffe und der Spaltbedingungen auf die Zusammensetzung und Polymerisationseignung der Spaltdestillate  |         |
|     | C | <u>Polymerisieren.</u><br>Einfluss der Polymerisationsbedingungen und der Zusätze von flüssigem Kohlenwasserstoff- oder Nichtkohlenwasserstoffmaterial auf dem Polymerisationsvorgang und die Eigenschaften der Polymerisate | 4-11    |

Seite

- D Ausscheidung unerwünschter Komponenten  
aus den Grundstoffen der Spaltung oder  
Polymerisation 1-3
- E Gaspolymerisation
- F Herstellung synthetischer Schmieröle  
auf anderem Wege als durch Spalten und  
Polymerisieren mit  $AlCl_3$

September 1943.

III. KONSTITUTION VON SCHMIERÖLEN.

(M.J. van der Zijden)

UNTERSUCHUNGSTHEMA: MESSVERFAHREN FÜR OXYDATIONSBESTÄNDIGKEIT UND KORROSION.Oxydationsbeständigkeit.

Im vergangenen Monat wurden neue Aluminiumschalen mit einem hohen Rande angefertigt. Gleichzeitig wurde eine Anzahl Gusseisenschalen in ganz einheitlicher Form hergestellt. Es stellte sich heraus, dass der höhere Rand an den neuen Schalen das Überkriechen von Öl zur Genüge verhindert.

Wir prüften weiter den Zusammenhang zwischen der Viskosität des Öles und dem Durchmesser der Kugelbahn. Der Kugelbahndurchmesser war gleichfalls, wie zu erwarten war, von der Grösse der Füllung abhängig. Bei einer Füllung von über 10 cm<sup>3</sup> war dieser Einfluss nur gering. Von einigen Ölen massen wir bei 25°C die nachfolgenden Durchmesser:

| <u>Öl</u>                        | <u>Durchmesser Kugelbahn</u> |
|----------------------------------|------------------------------|
| J 2                              | 81 mm                        |
| Double Shell                     | 71 mm                        |
| 1 Tl. J 2 + 3 Tl. Synth.Br.Stock | 51 mm                        |
| Synth.Bright Stock               | 27 mm                        |

Wir müssen von diesen Ölen noch die Viskosität bei 25°C bestimmen.

Korrosion.

Wir untersuchten eine Anzahl Öle mit dem Lagerkorrosionsapparat (siehe Seite III-20) bei 1400 Touren, einer Belastung von 17,5 kg/und einer Temperatur von 130°C. /etwa 4,4kg/cm<sup>2</sup>

|                      | <u>Korrosion in mg/4cm<sup>2</sup></u> |
|----------------------|--|
| Double Shell (Penne) | < 1, < 1                               |
| Penna Bright Stock   | < 1, < 1                               |
| CY 2                 | < 1, < 1                               |
| BE3                  | < 1, < 1                               |
| Rectiflow heavy      | < 1, < 1                               |
| B.Papan Öl E 50 = 10 | < 1, < 1                               |
| Synth. Öl E 50 = 18  | 6, 6                                   |
| Synth.Bright Stock   | 7, 13                                  |
| Weissöl P 36         | 100, 83, 77, 79                        |
| Paraffin             | 35, 60, 35, 57                         |
| Rizinusöl            | 100, 70                                |
| Schmalzöl            | 175, 100                               |
| 88% Rectiflow Öl +   |  |
| 12% Voltol           | 2, 1, 2, 1                             |

Es stellt sich heraus, dass fette Öle, stark ausraffinierte Öle und synthetische Öle unter den Versuchsbedingungen deutlich korrosiv auf Cd-Ni sind. Während einer dreistündigen Korrosionsprobe bei 130°C tritt auch eine ziemlich starke Alterung des Oles auf. Diejenigen Öle, welche korrosiv sind, hatten nach der Probe nämlich eine merkliche Säurezahl.

Säurezahl nach  
der Probe

|                     |     |
|---------------------|-----|
| Weissöl P 36        | 8,5 |
| Paraffin            | 5,3 |
| Synth. Öl E 50 = 18 | 0,5 |
| Synth. Bright Stock | 0,5 |
| Rizinusöl           | 5,2 |
| 83% Rectiflow Öl +  |     |
| 12% Voltol          | 0,5 |

GEPLANTE WEITERE UNTERSUCHUNG:

Wir können nunmehr die Stoffe, welche für den Schmieröluntersuchungsplan synthetisiert worden, auf Korrosion prüfen.

September 1943.

III. KONSTITUTION VON SCHMÄLERÖLEN.

(Dr. G. F. Nederbragt)

UNTERSUCHUNGSTHEMA: DAS CHROMATOGRAPHIEREN VON MINERALÖLEN.EINLEITUNG:

In früheren Versuchen wurde die Aktivität verschiedener Erden verglichen, indem geprüft wurde wieviel Oktadecylbenzen diese Erden aus einer Lösung in aromatfreiem Benzin adsorbieren. Dabei wurde immer von Lösungen mit 0,020 g Oktadecylbenzen per cm<sup>3</sup> ausgegangen. Jetzt wurde für eine einzige Erde, nämlich Floridin, geprüft wie die Menge adsorbiertes Oktadecylbenzen mit der Konzentration dieses Stoffes in der Lösung zusammenhängt, d.h. es wurden einige Punkte der Adsorptionsisotherme von 20°C bestimmt. Vorher war jedoch das bei den früheren Versuchen verbrauchte Oktadecylbenzen aus den Erden zurückzugewinnen und zu reinigen.

ZUSAMMENFASSUNG DER UNTERSUCHUNG:

Durch Soxlet-Extraktion mit aromatfreiem Benzin wurde das Oktadecylbenzen einigermassen verunreinigt aus den Erden zurückgewonnen. Es ist nicht unmöglich, dass die Verunreinigungen durch Polymerisation entstanden sind. Durch wiederholte Umkristallisierung aus Benzol-Butanon bei etwa -30°C wurde ein gereinigtes Produkt erhalten. Damit wurden einige Punkte der Adsorptionsisotherme von 20°C bestimmt. Als Lösungsmittel wurde dabei Isooktan verwendet. Es wurden Lösungen mit den in der ersten Spalte von untenstehender Tabelle genannten Konzentrationen hergestellt. Von den beiden ersten Lösungen wurden 20 cm<sup>3</sup> mit 5 g Erde, von den übrigen Lösungen 40 cm<sup>3</sup> mit 10 g Erde geschüttelt. Die Erde war bei 300°C aktiviertes Floridin.

Von den Lösungen, die nach dem Schütteln der Erden abfiltriert werden konnten, wurden die Oktadecylbenzen-Konzentrationen durch Eindampfen und Wägen bestimmt.

Dass die auf diese Weise gefundenen Konzentrationen richtig sind, ging hervor aus der Untersuchung von zwei der Lösungen vor Erdebehandlung; für die Lösung mit 0,0400 g per cm<sup>3</sup> wurde 0,0398 g per cm<sup>3</sup> gefunden und für die Lösung mit 0,0050 g per cm<sup>3</sup> gerade 0,0050 g per cm<sup>3</sup>.

Oktadecylbenzen in LösungOktadecylbenzenvor Erde-  
behandlung  
g/cm<sup>3</sup>nach Erde-  
behandlung  
g/cm<sup>3</sup>adsorbiert  
pro Gramm  
Erde

0,0800

0,0700

0,040

0,0400

0,0308

0,037

0,0200

0,0102

0,039

0,0100

0,0045

0,022

0,0050

0,0038

0,017

Aus den Konzentrationen der Lösungen vor und nach Erdebehandlung konnten die Mengen an der Erde adsorbiertes Oktadecylbenzen berechnet werden. Bei der Rückgewinnung des Oktadecylbensens nach Ablauf dieser Versuche wurde die Ausbeute bestimmt. Lange nicht alles Oktadecylbenzen war zurückgewonnen, ein Teil scheint von der Erde hartnäckig festgehalten zu werden.

GEPLANTE WEITERE UNTERSUCHUNG:

Es soll näher geprüft werden in welcher Masse an einer aktiven Erde wie Floridin adsorbiertes Oktadecylbenzen Verwandlungen unterliegt.

September 1943.

III. KONSTITUTION VON SCHMIERÖLEN.

(Dr. G. W. Niederbragt)

UNTERSUCHUNGSTHEMA: BESTIMMUNG VON VISKOSITÄTEN BIS ZU ETWA 350°C.EINLEITUNG:

Die Viskositäten einiger Ester von Stearinsäure und Palmitinsäure wurden bestimmt. Diese Ester waren durch Dr. Verberg durch Reaktion der reinen Säure mit dem reinen Alkohol bereitet; die Reinigung erfolgte durch mehrmalige Umkristallisierung, wobei auch Spuren Alkohol durch Aufstellung über  $2 \frac{2}{3}$  bei einem Druck von 1 bis 2 cm Hg entfernt wurden. Der Methyl-ester der auf diese Weise behandelten Stearinsäure schmolz bei 38,7 - 39,1°C.

Nach der Bestimmung der Viskositäten der Ester wurden die Molekulargewichte der gleich viskosen normalen Paraffine ermittelt. In derselben Weise wurden auch die Viskositäten der bereits früher untersuchten Äther- und Kohlenwasserstoffe mit denen der normalen Paraffine verglichen.

ZUSAMMENFASSUNG DER UNTERSUCHUNG:

Die Dichten und Viskositäten von Äthylstearat, Methylstearat und Äthylpalmitat wurden gemessen. Die Dichten wurden mit Hilfe eines Pyknometers von etwa 1 cm<sup>3</sup> mit langem kalibriertem Stiel bestimmt; die Viskositäten wurden mit dem Fallkörperviskosimeter gemessen. Als Eichkonstante wurde der Wert 0,00487 benutzt.

Dichte und Viskosität (Fallkörper) von Äthylstearat  
C<sub>20</sub>H<sub>40</sub>O<sub>2</sub>

| Temp.   | Dichte                   | Dyn. Visk. | Kin. Visk. |
|---------|--------------------------|------------|------------|
| 39,9°0  | 0,8475 g/cm <sup>3</sup> | 5,16 cp    | 6,09 cS    |
| 55,9 "  | 0,8337 "                 | 3,59 "     | 4,30 "     |
| 79,9 "  | 0,8164 "                 | 2,315 "    | 2,84 "     |
| 131,3 " | 0,7790 "                 | 1,152 "    | 1,478 "    |
| 183,1 " | 0,7408 "                 | 0,693 "    | 0,935 "    |
| 244,0 " | 0,6943 "                 | 0,423 "    | 0,616 "    |
| 304,3 " | (0,649)                  | 0,278 "    | 0,429 "    |

Auf abgerundete Temperaturen  
umgerechnete Werte

| Temp.   | Dichte  | Dyn. Visk. | Kin. Visk. |
|---------|---------|------------|------------|
| 40,0°C  | 0,8474  | 5,15 cp    | 6,08 cS    |
| 56,0 "  | 0,8336  | 3,58 "     | 4,29 "     |
| 80,0 "  | 0,8163  | 2,31 "     | 2,83 "     |
| 132,0 " | 0,7785  | 1,144 "    | 1,469 "    |
| 184,0 " | 0,7401  | 0,687 "    | 0,928 "    |
| 245,0 " | 0,6935  | 0,425 "    | 0,613 "    |
| 306,0 " | (0,646) | 0,275 "    | 0,426 "    |

Dichte und Viskosität (Fallkörper)  
von Methylstearat  $C_{19}H_{38}O_2$

| Temp.   | Dichte | Dyn. Visk. | Kin. Visk. |
|---------|--------|------------|------------|
| 50,0°C  | 0,8431 | 3,90 cp    | 4,63 cS    |
| 55,0 "  | 0,8392 | 3,49 "     | 4,16 "     |
| 80,0 "  | 0,8210 | 2,21 "     | 2,692 "    |
| 180,0 " | 0,7847 | 1,126 "    | 1,434 "    |
| 180,0 " | 0,7475 | 0,682 "    | 0,912 "    |
| 240,0 " | 0,7020 | 0,426 "    | 0,607 "    |
| 300,0 " | (0,65) | 0,280 "    | 0,428 "    |

Dichte und Viskosität (Fallkörper)  
von Athylpalmitat  $C_{18}H_{36}O_2$

| Temp.   | Dichte | Dyn. Visk. | Kin. Visk. |
|---------|--------|------------|------------|
| 25,0°C  | 0,8573 | 5,90 cp    | 6,89 cS    |
| 80,0 "  | 0,8162 | 1,918 "    | 2,35 "     |
| 80,3 "  | 0,8160 | 1,909 "    | 2,34 "     |
| 130,0 " | 0,7737 | 0,996 "    | 1,280 "    |
| 180,0 " | 0,7407 | 0,611 "    | 0,825 "    |
| 240,0 " | 0,6934 | 0,381 "    | 0,550 "    |
| 300,0 " | 0,644  | 0,249 "    | 0,387 "    |

Wie aus den Tabellen ersichtlich, wurden Methylstearat und Athylpalmitat bei abgerundeten Temperaturen untersucht. Dies wurde erreicht indem wir die Flüssigkeiten im Dampfbad bei einem niedrigeren Druck als einer Atmosphäre innen liessen und diesen Druck mit Hilfe eines elektromagnetisch arbeitenden, durch ein Quecksilbermanometer mit Kontakten regulierten Ventils konstant erhielten.

Zum Zwecke der Vergleichung mit den normalen Paraffinen war es erwünscht auch die Viskositäten von Athylstearat bei den Temperaturen zu kennen, wobei Methylstearat und Athylpalmitat untersucht wurden. Die Interpolation wurde auf die im vorigen Bericht für die normalen Paraffine beschriebene Weise ausgeführt. Die im Julibericht verzeichneten



wie gross das Molekulargewicht ist des normalen Paraffins mit derselben Viskosität wie der Ester. Diese Molekulargewichte sind untenstehend erwähnt für die drei untersuchten Ester sowie für den bei früher untersuchten Dicetyläther und sind als paraffinöses Äquivalent bezeichnet.

| Ester oder Äther<br>Molekulargewicht | Äthyl-<br>stearat<br>312,3 | Methyl-<br>stearat<br>298,3 | Äthyl-<br>palmitat<br>284,3 | Dicetyl-<br>äther<br>466,5 |
|--------------------------------------|----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|----------------------------|
| Par. Äquiv. bei 50°C                 | 306                        | 300                         |                             | 445                        |
| 80 "                                 | 306                        | 300                         | 282                         | 444                        |
| 130 "                                | 309                        | 303                         | 284                         | 444                        |
| 180 "                                | 309                        | 304                         | 285                         | 446                        |
| 240 "                                | 314                        | 307                         | 286                         | 443                        |
| 300 "                                | 315                        | 304                         | 282                         |                            |

Äthylstearat und Äthylpalmitat haben die gleiche Viskosität wie ein Paraffin von ungefähr gleichem Molekulargewicht, Methylstearat wie ein Paraffin von etwas höherem, Dicetyläther wie ein Paraffin von niedrigerem Molekulargewicht. Die Temperatureabhängigkeit von der Viskosität dieser Ester und Äther weicht wenig von der der normalen Paraffine ab, die Zahlen scheinen sogar auf einen etwas flacheren Verlauf hinzuweisen.

Auch für die Kohlenwasserstoffe, deren Daten im Julibericht gesammelt wurden, haben wir das Molekulargewicht der gleich viskosen normalen Paraffine bestimmt. Dazu wurden in Abb. 5326-3-B2 Kurven für 132, 184, 245 und 306°C eingezeichnet.

| Kohlenwasserstoff<br>Molekulargewicht | 10 Nonylnonadekan<br>394,5 | 7,12 Dimethyl 9,10 di n. Hexyl-<br>oktadekan<br>450,5 | 2,2 Dimethyl-<br>dodekan<br>338,4 |
|---------------------------------------|----------------------------|---|-----------------------------------|
| Par. Äquiv. bei 50°C                  |                            | 459   |                                   |
| 80 "                                  | 356                        | 427   | 357                               |
| 132 "                                 | 343                        | 398   | 355                               |
| 184 "                                 | 341                        | 377   | 353                               |
| 245 "                                 | 339                        | 364   | 343                               |
| 306 "                                 |                            |   |                                   |

| Kohlenwasserst.<br>Molekulargew. | p.Dice-<br>tylben-<br>zen<br>526,5 | Oktade-<br>cylden-<br>zen<br>330,3 | 1,1 Diphe-<br>nylhexa-<br>dekan<br>378,3 | Diisobu-<br>tylnaph-<br>thalin<br>240,2 |
|----------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|--|---|
| Par. Äq. bei 80°C                | 559                                | 346                                | 447                                      | 418                                     |
| 132 "                            | 556                                | 350                                | 428                                      | 358                                     |
| 184 "                            | 559                                | 357                                | 420                                      | 331                                     |
| 245 "                            | 561                                | 358                                | 418                                      | 317                                     |
| 306 "                            | 564                                |                                    | 417                                      |   |

Die obenstehenden Kohlenwasserstoffe haben eine grössere Viskosität-Temperatur Abhängigkeit als die Paraffine; eine Ausnahmestellung wird eingenommen durch p.Dicetylbenzen und Oktadecylbenzen, die in dieser Hinsicht den Paraffinen gleichwertig, wenn nicht überlegen sind.

Schliesslich wurden aus Daten von Dr. J. J. Loendertse betr. Ponna und Miri Fraktionen Viskositäten bei 50 und 100°C berechnet und danach Molekulargewichte der gleich viskosen Paraffine ermittelt.

| öl<br>Molekulargewicht | Ponna<br>297 | Ponna<br>348 | Ponna<br>423 |
|------------------------|--------------|--------------|--------------|
| Kin. Visk. bei 50°C    | 7,18 cS      | 12,19 cS     | 26,1 cS      |
| 100 "                  | 2,58 "       | 3,73 "       | 6,34 "       |
| Dyn. Visk. " 50°C      | 5,91 cp      | 10,16 cp     | 22,1 cp      |
| 100 "                  | 2,04 "       | 2,99 "       | 5,19 "       |
| Par. Äquiv. " 50°C     | 353          | 436          | 590          |
| 100 "                  | 335          | 401          | 521          |

| öl<br>Molekulargewicht | Miri<br>250 | Miri<br>261 | Miri<br>279 | Miri<br>305 | Miri<br>343 |
|------------------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| Kin. V. bei 50°C (cS)  | 8,98        | 13,63       | 26,3        | 82,8        | 757         |
| 100 " (" )             | 2,61        | 3,29        | 4,67        | 8,20        | 21,8        |
| Dyn. V. " 50°C (cp)    | 8,29        | 12,78       | 25,1        | 79,8        | 739         |
| 100 " (" )             | 2,32        | 2,97        | 4,29        | 7,65        | 20,6        |
| Par. Äq. " 50°C        | 403         | 477         | 620         | 975         | 2300        |
| 100 "                  | 355         | 400         | 476         | 628         | 1010        |

#### SCHLUSSFOLGERUNGEN:

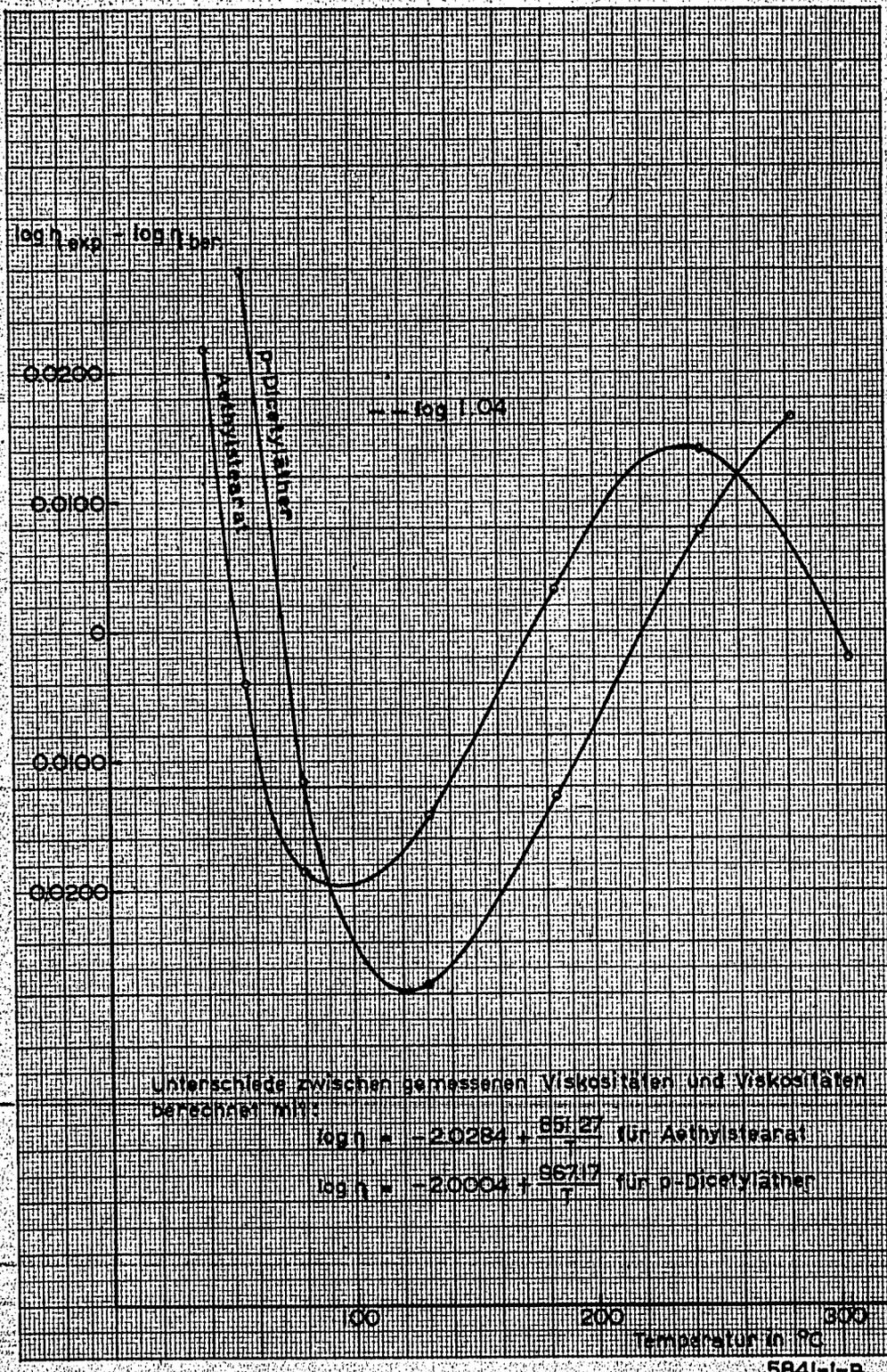
Bei langen unverzweigten Estern und Äthern ändert sich die Viskosität mit der Temperatur gleich langsam wie bei den normalen Paraffinen, wenn nicht langsamer.

Dasselbe gilt für Kohlenwasserstoffe, bestehend aus einem Benzolkern mit langer paraffinischer Kette, oder mit zwei langen Ketten in der para-Lage.

GEPLANTE WEITERE UNTERSUCHUNG:

Die Untersuchung nach den Dampfspannungen der genannten Ester und Äther ist beinahe fertig.

Die Messung der Viskositäten reiner Stoffe wird fortgesetzt.





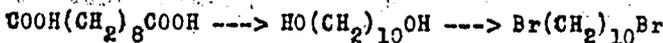
September 1943.

III. KONSTITUTION VON SCHMIERÖLEN.

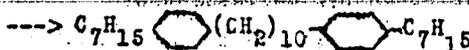
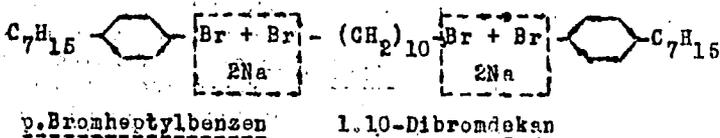
(Dr. G. Verberg)

UNTERSUCHUNGSTHEMA: SYNTHESE VON REINEN KOHLENWASSERSTOFFEN.Bereitung von 1-10-Di(p.heptylphenyl)dekan.EINLEITUNG:

Im Bericht über Dezember 1942 (Seite III 44 ff) wurde der Anfang beschrieben der Bereitung des gemischt aliphatisch-aromatischen Kohlenwasserstoffes 1-10-Di(p.heptylphenyl)dekan, die nach dem Reaktionsschema auf Seite III-14 auszuführen wäre. Seitdem sind wir zur Erkenntnis gekommen, dass statt dieses ziemlich verwickelten Schemas eine einfachere Bereitungsweise möglich sein könnte. Wir beabsichtigen also dem ursprünglichen Schema, wenigstens vorläufig, nicht zu folgen, sondern zunächst die folgende Bereitungsweise zu prüfen:

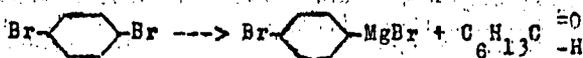


Sebacinsäure                      Dekandiol-1,10                      1,10-Dibromdekan

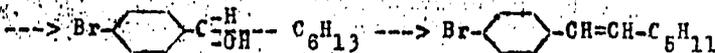


1,10-Di(p.heptylphenyl)dekan

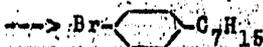
Das benötigte p.Bromheptylbenzen kann wie folgt bereitet werden:



p.Dibrombenzen                      p.Bromphenylmagnesiumbromid                      Candanthol

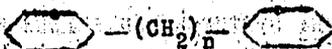


1-(p.Bromphenyl)-Heptanol-1                      1-(p.Bromphenyl)-heptan-1



p.Bromphenylheptan

Obiges Schema dankt seine Entstehung einer Veröffentlichung von v. Alphen<sup>1)</sup>, in der die Bereitung einer Anzahl  $\alpha$ ,  $\omega$ -Diphenylparaffine



aus  $\alpha$ ,  $\omega$ -Dibromparaffinen und Brombenzol mit Hilfe von Natrium beschrieben wird:

Eine offene Frage ist jedoch, ob die  $\alpha$ ,  $\omega$ -Dibromparaffine mit substituierten Brombenzol, in unserem Fall p-Bromheptylbenzen



auch günstig reagieren.

Wir beabsichtigen nun die folgenden orientierenden Versuche auszuführen:

- 1) Reaktion eines  $\alpha$ ,  $\omega$ -Dibromparaffins mit Brombenzol mit Hilfe von Natrium.
- 2) Reaktion desselben Dibromparaffins mit p-Bromtoluol mit Hilfe von Natrium.

Der erste Versuch hat zum Zweck: zu prüfen ob das  $\alpha$ ,  $\omega$ -Dibromparaffin mit angemessener Ausbeute mit Brombenzol reagiert. Der zweite Versuch bezweckt die Prüfung ob dasselbe  $\alpha$ ,  $\omega$ -Dibromparaffin auch gehörig mit einem para-substituierten Brombenzol reagiert.

#### ZUSAMMENFASSUNG DER UNTERSUCHUNG:

Da wir noch nicht über Sebacinäure verfügen, wollen wir zunächst folgenden Versuch mit Adipinsäure ausführen:

1. Adipinsäure  $\rightarrow$  Hexandiol-1,6  $\rightarrow$  1,6-Dibromhexan.  
1,6-Dibromhexan + Brombenzol + Natrium  $\rightarrow$  1,6-Diphenylhexan.
2. 1,6-Dibromhexan + p-Bromtoluol + Na  $\rightarrow$  1,6-Di-(p-Methylphenyl)hexan.

#### Bereitung von Hexandiol-1.6.

Die Bereitung dieses Stoffes kann erfolgen durch Hydrierung des adipinsäuren Äthylesters, der erhalten werden kann nach dem in Organic Syntheses 17, 32 beschriebenen Verfahren. Wir haben diese Bereitungsweise mit einer kleinen Abänderung wie folgt durchgeführt:

438 g Adipinsäure (3 Mol) destillierten wir mit 1200 g 96%-igem Alkohol (mit Methyläthylketon denaturiert) und 70-ml starke Schwefelsäure während 5 Stunden unter Rückfluss. Nach zweistündigem Erwärmen war die Säure

<sup>1)</sup> v. Alphen, Rec. 1940, 52, 580.

völlig gelöst. Darauf wurde die Flüssigkeit in Wasser ausgegossen, der Ester abgeschieden und die Wasserschicht mit Äther extrahiert. Der ätherische Extrakt wurde mit der Esterschicht vereinigt, erst mit Wasser ausgewaschen, dann drei Male mit Bikarbonatlösung und darauf nochmals mit Wasser, und schliesslich über Natriumsulfat getrocknet. Nach Abdestillieren des Äthers bei gewöhnlichem Druck wurde der Ester in Vakuum abdestilliert. Siedepunkt<sub>14</sub> = 121-122°C. Siedepunkt<sub>26</sub> = 142°C. Die Ausbeute betrug 454 g (75%).

Die Hydrierung (siehe Organic Syntheses 19, 48) wurde ausgeführt durch Zusatz von 20 g Adkins Katalysator zu 235 g Diäthyladipat und Erwärmen dieses Ganzen während 14 Stunden in einem Autoklaven mit Wasserstoff auf 250°C.

Das Reaktionsprodukt wurde nach Filtrieren zur Entfernung des Katalysators in Vakuum destilliert. Siedepunkt<sub>13</sub> = 144°C. Siedepunkt<sub>6</sub> = 124°C. Ausbeute: 178 g (75%).

Vom Destillat wurde eine Verseifungszahl bestimmt zur Prüfung wieviel unveränderter Ester anwesend war. Dieser betrug 2,7%, wobei angenommen wurde, dass der verseifbare Teil aus dem Diäthylester von Adipinsäure besteht und nicht aus dem Äthylester des einseitig hydrierten Produktes, nämlich  $\text{HO}-(\text{CH}_2)_5-\text{COOC}_2\text{H}_5$ .

Das Reaktionsprodukt wurde darauf rektifiziert. Es enthielt nur einen kleinen Vorlauf, nämlich 25 ml. Vorlauf und 338 g reines Hexandiol-1,6. Ausbeute: 73%.

#### Bereitung von 1.6-Dibromhexan.

Nach dem Schrifttum<sup>1)</sup> kann 1.6-Dibromhexan bereitet werden durch Einwirkung von gasförmigem HBr auf Hexandiol, oder durch Reaktion von 48% HBr mit dem Diol, in Gegenwart von Schwefelsäure. Wir haben den Versuch ausgeführt durch Erhitzung von Hexandiol in einem offenen Rundbodenkolben und Einführung von gasförmigem HBr. Erst wurde bei 130°C gearbeitet, als sich dabei ergab, dass ziemlich viel gebildetes Dibromid durch Verdampfen verschwand, haben wir bei einem zweiten Versuch eine Temperatur von 110°C eingehalten, wobei weiter HBr eingeführt wurde bis ein konstantes Gewicht erreicht worden war.

Für die Reinigung des Rohproduktes haben wir eine einfachere Methode angewandt als im Schrifttum<sup>1)</sup> angegeben, und zwar durch Abscheidung der Wasserschicht in einem Scheidetrichter und Destillation der Oberschicht in Vakuum. Dabei wurde eine nahezu farblose Flüssigkeit mit einem Siedepunkt = 116°C in einer Ausbeute von 77% erhalten.

<sup>1)</sup> Müller und Sauerwald, Monatshefte 1927, 48, 524.

v. Braun, Ber. 1937, 70, 1598.

Stone, J. Am. Chem. Soc. 1936, 58, 488.

001170

III-159

GEPLANTE WEITERE UNTERSUCHUNG:

Wir werden das erhaltene 1.6-Dibromhexan in 1.6-Diphenylhexan bzw. 1.6-Di(p.methylphenyl)hexan umzusetzen versuchen.

September 1943.

V. PAPIERLEIMUNG.

(Dr. H. J. Tadema)

UNTERSUCHUNGSTHEMA: PAPIERLEIMUNG MIT LUBEX UND DARAUSS ERHALTENEN PRODUKTEN.ZUSAMMENFASSUNG DER UNTERSUCHUNG:1. Emulgierung.

Wie im vorigen Bericht erwähnt, ist der  $p_H$  der Emulsionen von grossem Einfluss auf die Stabilität. Nun wird der  $p_H$  nach der Herstellung zunächst durch die bei der Verseifung benützte Alkalimenge beserrscht. Wir bereiteten deshalb eine Anzahl Emulsionen, wieder ausgehend von einer Mischung mit 20% Kolophonium und 80% Firnagral-Destillationsrückstand, jedoch mit KOH-Mengen (10%-ig), die zwischen 25 bis 200% des anwesenden Harzes variieren. Die Resultate werden in Tabelle 1 zusammengefasst:

Tabelle 1.

## Einfluss der Alkalimenge

| Emulsion Nr. | KOH, bezogen auf Kolophonium | Teilchengrösse $\phi$ in $\mu$ | $p_H$ der Emulsion |
|--------------|------------------------------|--------------------------------|--------------------|
| 138          | 25 %                         | 870                            | 9,6                |
| 137          | 50 %                         | 108                            | 9,7                |
| 114          | 100 %                        | 68                             | 9,9                |
| 142          | 110 %                        | 115                            | 12,0               |
| 141          | 140 %                        | 129                            | 12,2               |
| 139          | 200 %                        | 108                            | 12,2               |

Falls mehr KOH benutzt wird als der Säurezahl des Harzes entspricht, nimmt die Emulsion also schliesslich eine stark alkalische dem Übermass Alkali entsprechende Reaktion an und sind auch die Teilchen grösser als bei unvollständiger Verseifung. Es empfiehlt sich bei technischer Herstellung nicht mehr KOH zu benutzen als mit 90% des Kolophoniums übereinstimmt, damit man bei eventuellen kleinen Schwankungen in Säurezahl, Laugengehalt oder abgemessenen Mengen doch die vollständige Verseifung nicht überschreitet.

## 2. Einstellung des $p_H$ nach der Herstellung.

Einführung von gasförmigem  $CO_2$  bewährte sich zur Einstellung des  $p_H$  auf einen verlangten (weniger alkalischen) Wert, ohne dass dabei Ausflockung auftritt. Zwischen dem Gehalt an  $CO_2$  der Emulsion und dem  $p_H$  wurde die folgende Beziehung gefunden (20%-ige Emulsionen mit 118 mmol. KOH per 1000 g und vollständige Verseifung):

|                            |       |     |     |     |     |
|----------------------------|-------|-----|-----|-----|-----|
| $CO_2$ (mmol. per 1000 g): | 16    | 21  | 45  | 55  | 67  |
| $p_H$                      | : 9,9 | 9,7 | 9,4 | 8,5 | 6,9 |

Bei 20°C

Bei etwa 70 mmol. war die Emulsion mit  $CO_2$  gesättigt. Zur genügenden Verhinderung der Zusammenballung der Teilchen waren etwa 50 mmol. benötigt. Offenbar soll der  $p_H$  dazu unter 9,5 liegen, am besten zwischen 8 und 9. Wird er niedriger als 7, so flockt die Emulsion auf die Dauer infolge der zu sauren Reaktion aus (vollkommene Präzipitation bei  $p_H = 5$  oder niedriger).

Diese  $CO_2$ -Menge ist etwas geringer als zur vollständigen Umsetzung von allem KOH in  $K_2CO_3$  benötigt. Falls man jedoch mit Hilfe des  $CO_2$ - $H_2CO_3$ - $HCO_3^-$ - $CO_3^{2-}$ -Gleichgewicht berechnet in welcher Form das  $CO_2$  bei diesem  $p_H$  von 8 - 9 anwesend ist, so kommt man auf 95 - 97%  $HCO_3^-$ . Demgegenüber steht also nur die Hälfte des K als Ion in der Lösung. Der Rest muss auf irgendwelcher Weise mit den Emulsionsteilchen zusammenhängen. Man kann also schließen, dass etwa die Hälfte des Kolophoniums in diesen Emulsionen als Resinat an der Emulgierung mitwirkt. Dementsprechend könnten geringere als mit dem Harz äquivalente KOH-Mengen doch noch sehr gute Emulsionen ergeben (bis etwa 50% Verseifung).

### SCHLUSSFOLGERUNGEN.

Falls mehr KOH benutzt wird als dem Kolophonium aus dem zu emulgierenden Harz-Lubex-Gemisch entspricht, ergibt sich eine gröbere Emulsion als bei unvollständiger Verseifung. Außerdem ist die Emulsion im erstoren Fall weniger stabil wegen des zu hohen  $p_H$ .

Es empfiehlt sich bei technischer Herstellung nur 90% zu verseifen. Man kann durch Einführung von gasförmigem  $CO_2$  das  $p_H$  auf 8 - 9 einstellen und so eine erhöhte Stabilität erzielen. Dazu hat man etwas weniger  $CO_2$  nötig als die welche zur vollständigen Umsetzung von allem KOH in  $K_2CO_3$  benötigt wäre.

Hiermit werden die Arbeiten für diesen Auftrag beendet. Eine Zusammenfassung der erhaltenen Resultate wird als Sonderbericht abgefasst werden.

September 1943.

VI. DIE KONTINUIERLICHE HERSTELLUNG VON KALKSEIFENFETTEN.

(Dipl.Ing.R.de Bruyn).

Wegen Krankheit des Herrn Dipl.Ing.R.de Bruyn wird die Berichterstattung über die kontinuierliche Herstellung von Kalkseifenfetten dieses Monats in den folgenden Bericht aufgenommen werden.

=====

September 1943.

## VII A. ANALYSE UND KENNZEICHNUNG DER GRUNDSTOFFE FÜR DIE SPALTUNG.

(Dr. J. J. Leodertse)

### UNTERSUCHUNGSTHEMA: ANALYSE UND KENNZEICHNUNG EINIGER RHENANIA PARAFFINE.

(Fortsetzung von Seite VII-A-6)

#### EINLEITUNG:

Im vorigen Monatsbericht beschrieben wir die Untersuchung der Rhenania-Paraffine V 1207, V 1208 und V 1209 mit Hilfe der Methode von Gross und Grodde. Es wurden deutliche Unterschiede zwischen diesen Paraffinen unter einander festgestellt. Die Untersuchung ergab auch einen günstigen Eindruck der Brauchbarkeit der Analysenmethode von Gross und Grodde.

Es lag nun auf der Hand die Untersuchung der unterschiedlichen Paraffinfraktionen, welche durch die Trennung nach Gross und Grodde abgesondert worden waren, weiter auszudehnen, zunächst durch Feststellung des Zusammenhanges zwischen den Ergebnissen nach Gross und Grodde und der wirklichen Zusammensetzung. Daneben eigneten diese Paraffinfraktionen sich in diesem Zusammenhang auch vorzüglich zur näheren Überprüfung und eventuellen Revision der Waternan-Analyse.

#### ZUSAMMENFASSUNG DER UNTERSUCHUNG:

1. Die genaue Gruppenanalyse und Waternan-Analyse der Paraffinfraktionen.

Im vorigen Bericht wurde mitgeteilt, dass für das Paraffin V 1207 die Untersuchung nach Gross und Grodde ganz zweifach erfolgte, für V 1208 sogar fünfmal. Die Differenz zwischen den dabei erhaltenen entsprechenden Produkten war so gering, dass es keinen Zweck hatte alle einzeln in die weitere Untersuchung aufzunehmen. Sowohl für V 1207 wie für V 1208 wurden deshalb die zueinander gehörigen Fraktionen zu einem Hartparaffin, einem Weichparaffin und einem "01" vereinigt.

Die zweite Stufe bei der weiteren Untersuchung war die Entfernung kleiner Mengen Aromat, die, in Anbetracht der im vorigen Bericht beschriebenen Resultate, möglicherweise in einigen der Paraffinfraktionen anwesend waren. Dazu wurden Hydrierungen ausgeführt in der üblichen Weise mit 25% Nickel-auf-Nickelgur-als-Katalysator bei einer maximalen Temperatur von etwa 275°C (worauf 1½ Stunden erhitzt wurde) und einem Arbeitsdruck von etwa 170 kg/cm<sup>2</sup>. Im Verunreinigungen mittels der Autoklavwand ganz

auszuschliessen, befanden Paraffin und Katalysator sich während der Hydrierungen immer in einem gläsernen Gefäss im Autoklav.

Da sich früher ergeben hatte, dass letzte Spuren Aromat sich meistens sehr schwierig durch Hydrieren beseitigen lassen, wurde zur Kontrolle das Weichparaffin von V 1208 nach der Hydrierung noch sulfoniert (diese Sulfonierung wurde ausgeführt nach Lösen des Paraffins in aromatfreiem Benzin (1 : 30) und mit 98%-iger Schwefelsäure; Arbeiten mit 100%-iger Säure ist bei diesen Produkten zu vermeiden).

Der nächste Schritt ist die Analyse der bei den Hydrierungen (bzw. bei der Sulfonierung) erhaltenen Produkte. Sowohl die für die genaue Gruppenanalyse benötigte Elementarzusammensetzung und das Molekulargewicht, erweitert mit dem für die Waterman-Analyse erforderlichen Brechungsindex, Dichte und Anilinpunkt, wie die Dispersion und spezifische Dispersion, die Oberflächenspannung, der spezifische Parachor und der Erstarrungspunkt wurden bestimmt. Die Untersuchung ist noch nicht für alle Fraktionen beendet, sodass wir bevorzugen die Besprechung der Resultate für alle Fraktionen zugleich im nächsten Bericht vorzunehmen.

Um einen vorläufigen Eindruck zu geben, erwähnen wir hier jedoch bereits die für die Weichparaffinfraktion aus V 1208 erhaltenen Analyseergebnisse, zusammen mit denen für das daraus hergeleitete Hydrierungs- und Sulfonierungsprodukt (siehe Tabelle 1). Aus den Zahlen geht u. a. hervor, dass während der Hydrierung tatsächlich eine geringe Veränderung im Produkt aufgetreten ist; diese ist für den Ringwert und den Asymmetriewert von untergeordneter Bedeutung, doch nicht für die genaue Gruppenanalyse des Produktes (u. a. hat der Wasserstoffgehalt um etwa 0,08% zugenommen). Die auftretende Veränderung ist zweifellos nicht nur auf Aromatentfernung zurückzuführen; vielmehr lässt die relativ niedrige Summe der Werte für den C- und H-Gehalt vor Hydrieren und ihre Zunahme während der Hydrierung erwarten, dass fremde Elemente (wie z. B. Sauerstoff) eine Rolle gespielt haben.

Der Zusammenhang zwischen Wasserstoffgehalt und spezifischer Refraktion weicht für das hydrierte (bzw. sulfonierete) Produkt deutlich von dem nach Eisenlohr ab, m. a. W. wir bekommen hier wieder eine neue Andeutung, dass Revision der Waterman-Analyse in dieser Hinsicht erforderlich ist. (Aus den auf die Eisenlohr'schen Atominkremente gegründeten Diagrammen würde für die gefundene spezifische Refraktion ein Wasserstoffgehalt von 14,75% folgen, während wir 14,65% fanden. Die Differenz entspricht etwa 4% der C-Atome in Naphthenstruktur). Die Anzahl Ringe pro Molekül, berechnet aus dem Ringwert, ist in guter Übereinstimmung mit der wirklichen Anzahl Ringe, abgeleitet aus dem Wasserstoffprozentatz.

Der spezifische Parachor weist auf ein praktisch unverzweigtes Produkt hin. Dies entspricht völlig der geringen Differenz zwischen Ringwert und Asyretrierwert.

## 2. Der Zusammenhang zwischen Ringwert und zyklischem Charakter.

Die empirischen Konstanten nach Gross und Grodde würden zweifellos ihren Nutzen noch wesentlich steigern, wenn sie in direkt nachweisbaren Zusammenhang mit der chemischen Zusammensetzung der untersuchten Produkte zu bringen wären, also der Ringwert mit dem zyklischen Charakter und der Asyretrierwert mit dem zyklischen Charakter + dem Verzweigungsgrad.

Gross und Grodde gaben bereits einen Zusammenhang zwischen Ringwert, Anzahl Ringe pro Molekül und Molekulargewicht:

$$\text{Anzahl Ringe pro Mol.} = 0,7 \frac{\text{Rw.}}{100} \cdot \frac{\text{Mol. Gewicht}}{84}$$

Obwohl dieser Zusammenhang an erster Stelle den wenig zyklischen Paraffinfraktionen galt, überprüften wir inwiefern er von allgemeinerer Geltung wäre. Für eine Anzahl unge. Erdölfraktionen verschiedener Herkunft, die durch Hydrieren und Sulfonieren vollkommen aromatfrei gemacht worden waren, ist in Tabelle 2 die wirkliche Anzahl Ringe pro Molekül (aus dem gefundenen Wasserstoffprozentatz bei genauer Elementaranalyse abgeleitet) mit der aus Rw und Molekulargewicht berechneten verglichen. Tatsächlich stellt sich heraus, dass selbst auch für diese teilweise stark zyklischen Öle angemessener Zusammenhang zwischen Rw, Anzahl Ringe pro Molekül und Molekulargewicht besteht; für diese Produkte beträgt die grösste Abweichung 0,3 Ring pro Molekül, während nahezu immer die wirkliche Anzahl Ringe etwa 0,2 höher ist als die berechnete.

Ein noch deutlicheres Bild des Einflusses des zyklischen Charakters auf den Ringwert gibt Abb. 5841-3-B4, worin sich aus dem Ringwert und dem Molekulargewicht direkt der Prozentsatz der in Naphthenstruktur befindlichen C-Atome ableiten lässt. (Letzterer ist noch mit Hilfe der Waterman-Diagramme aus der spezifischen Refraktion und dem Molekulargewicht abgeleitet). Die Abbildung gründet sich auf Werte der in Tabelle 2 aufgenommenen gesättigten Öle; durch Interpolation und Extrapolation sind die Linien bei gleichem Naphthengehalt (10, 20, 30% usw.) abgeleitet. Inwiefern bei diesen Ausgangspunkten der Naphthengehalt aus spez. Refraktion und Molekulargewicht mit dem aus Ringwert und Molekulargewicht nach unserem Diagramm übereinstimmt, ist aus Tabelle 2 ersichtlich. Die grösste Abweichung beträgt 2%. Es ist natürlich noch fraglich ob Produkte von ganz abweichendem Typus, wie z.B. gewisse hydrierte Synthesöle, diesem Diagramm völlig genügen werden. Einige Kontrolle wäre auf diesem Punkt noch nötig.

Das Diagramm lehrt, dass bei den wenig zyklischen Produkten wie die Paraffine eine Zunahme von 17 C in Naphthenstruktur einer Zunahme im Ringwert von etwa 1,5 entspricht. Falls man also bei der Methode von Gross und Grodde mit Beobachtungs- und Reproduzierbarkeitsfehlern bis etwa 3 für den Ringwert rechnet, bedeutet dies etwa 2% C in Naphthenstruktur.

Es sei bemerkt, dass für die oben erwähnten hydrierten Erdölfractionen der Ringwert aus Molekulargewicht und Dichte benutzt wurde; der aus Viskosität und spez. Gewicht berechnete Ringwert liegt, wie aus Tabelle 2 ersichtlich, viel zu niedrig.

Auch kann noch hingewiesen werden auf die Spalte in Tabelle 2, in der die Anzahl Ringe nach den Waterman Diagrammen angegeben ist. Vergleichung der wirklichen Anzahl Ringe lässt die Revision, welche die Waterman Analyse auch für Öle erfahren muss, einleuchten.

SCHLUSSFOLGERUNGEN:

Die im vorigen Monatsbericht beschriebene Untersuchung der Paraffine V 1207, V 1208 und V 1209 wurde in der Richtung der genauen Gruppenanalyse und der Waterman-Analyse der Produkte fortgesetzt. Diese Untersuchung ist noch nicht beendet, aber die ersten Resultate wiesen u. a. wieder nach, dass die Waterman-Analyse einer Revision bedarf, will sie für genaue Paraffinuntersuchung anwendbar sein. Nähere Daten folgen im nächsten Bericht.

Es konnte eine gute Einsicht erhalten werden in den Zusammenhang zwischen Ringwert und zyklischem Charakter für gesättigte Produkte:

Der Ringwert stand, wie sich ergab, bei einer Anzahl teilweise stark zyklischer, völlig gesättigter Erdölfractionen in deutlich nachweisbarem Zusammenhang mit der Anzahl Ringe pro Molekül und dem Prozentsatz der C-Atome in Naphthenstruktur (siehe Tabelle 2 und Abb. 5841-3-B4). Bei den wenig zyklischen Paraffinen entspricht eine Veränderung im Prozentsatz C-Atome in Naphthenstruktur von 1% einer Veränderung im Ringwert von etwa 1,5.

GEPLANTE WEITERE UNTERSUCHUNG:

Weitere Analyse der Paraffinfraktionen vor und nach Hydrieren.

Tabelle 1.

| Produkt                               | $n_D^{20}$ | $d_4^{20}$ | Anilin-<br>punkt<br>°C | Mol-<br>Gew. | Elementarzu-<br>sammensetzung |       | Dispersion<br>$\times 10^4$ |                       | Ober-<br>flächon-<br>spann-<br>dynes/<br>cm | Spez-<br>Para-<br>chor<br>(20°<br>+) | Spez-<br>Rofr.<br>(20°) | Erste-<br>rungs-<br>punkt<br>°C | Ring-<br>wert<br>aus d<br>und m | Asym-<br>trie-<br>wert<br>aus Ep<br>und m | Anzahl Ringe pro Mol |                      |                                |                               | Anzahl<br>tert.<br>C-<br>tome |   |
|---------------------------------------|------------|------------|------------------------|--------------|-------------------------------|-------|-----------------------------|-----------------------|---|--------------------------------------|-------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---|----------------------|----------------------|--------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|---|
|                                       |            |            |                        |              | % H                           | % C   | $n_F - n_C$                 | $\frac{n_F - n_C}{d}$ |   |                                      |                         |                                 |                                 |   | aus<br>% H           | aus<br>Ring-<br>wert | aus<br>Wator-<br>an-<br>Diagr. | aus<br>Spez.<br>Para-<br>chor |                               |   |
| V. 120B<br>Weichparaff.<br>nach Hydr. | 1,4373     | 0,7855     | 117,9°                 | 392          | 14,58                         | 85,17 | 77,3                        | 98,6                  | 27,02                                       | 2,892                                | 0,3329                  | 42°                             | 12                              | 13  | -                    | -                    | -                              | -                             | -                             | - |
| nach Hydr.                            | 1,4369     | 0,7845     | 119,9°                 | 383          | 14,64                         | 85,28 | 75,5                        | 97,5                  | -   | -                                    | 0,3327                  | -                               | 11                              | 13  | 0,3 <sup>8</sup>     | 0,3 <sup>8</sup>     | 0,1 <sup>5</sup>               | -                             | -                             | 1 |
| nach Hydr.<br>und Sulf.               | 1,4368     | 0,7842     | (118,9°<br>1)          | 380          | 14,65                         | 85,27 | 77,0                        | 99,2                  | 26,94                                       | 2,895                                | 0,3328                  | 42°                             | 12                              | 13  | 0,3 <sup>6</sup>     | 0,3 <sup>8</sup>     | 0,1 <sup>5</sup>               | 0,3 <sup>3</sup>              | -                             | 0 |

1) Nicht sehr genau bekannt.

+)  $\frac{dn}{dt} = 2 \times 10^{-4}$  pro °C. Dieser Wert wurde für einige Paraffine bestimmt; früher (siehe Septemberbericht 1942, Seite I A-76) wurde für Hexadokanon etwa  $1,5 \times 10^{-4}$ /°C gefunden.

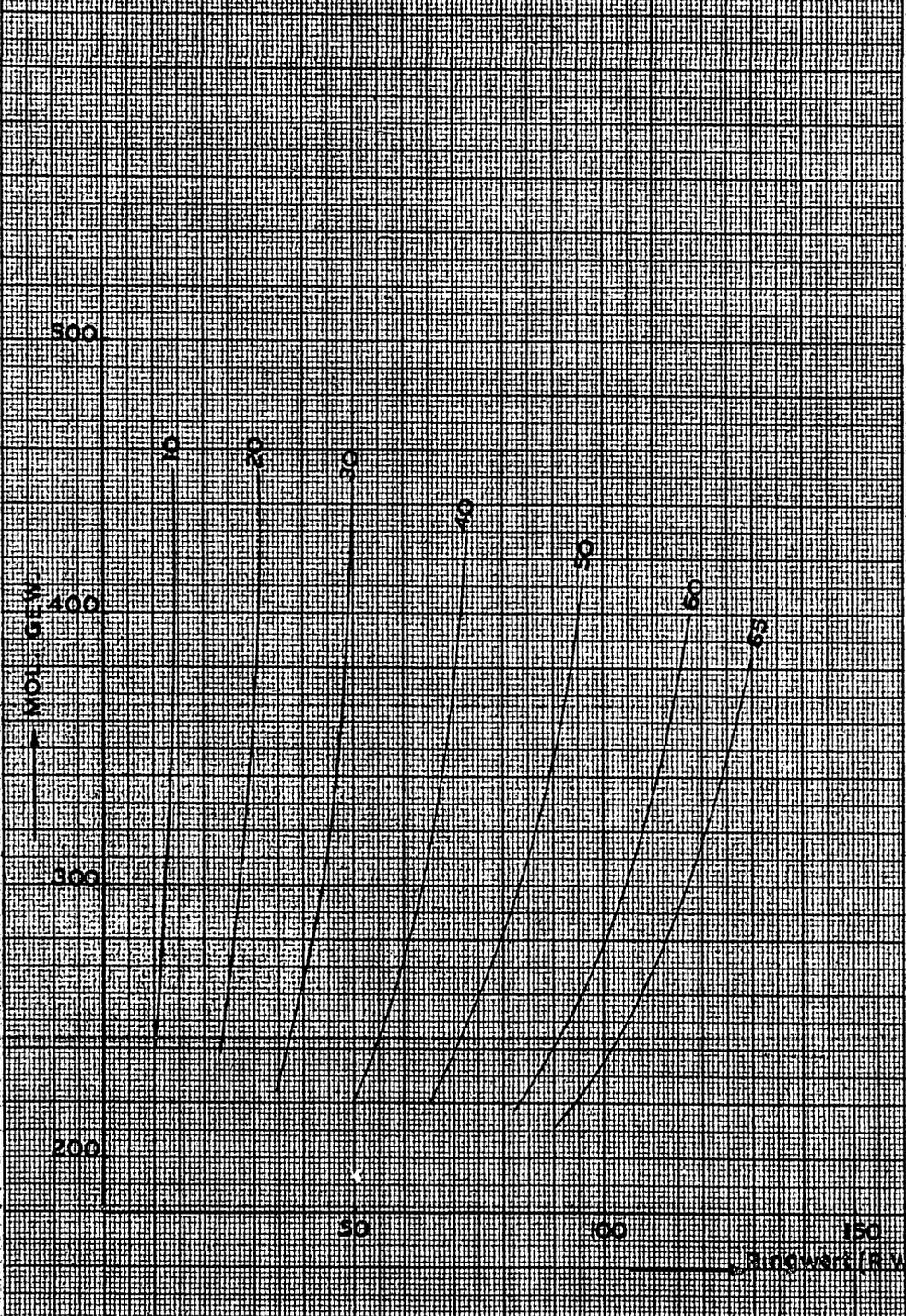
Tabolle 2.

001179

| St. Nr. | Beschreibung                     | Mol. Gew. | Rv aus d und n | Rv aus d und Visk. | Anzahl Ringe pro Mol. aus |                  |                             | % C in Naphthostr. aus      |                              |
|---------|----------------------------------|-----------|----------------|--------------------|---------------------------|------------------|-----------------------------|-----------------------------|------------------------------|
|         |                                  |           |                |                    | % H                       | Rr (d und n)     | Spez. Refr. U. Mol. Gew. 1) | Spez. Refr. U. Mol. Gew. 1) | Rv und Mol. O. (Abh. Gew. 1) |
| 1       | Terekon Fraktion T I hydr. sulf. | 233       | 99             | -                  | 2,28                      | 1,9              | 2,5                         | 65                          | 65                           |
| 2       | II " "                           | 250       | 109            | 64                 | 2,67                      | 2,2 <sup>5</sup> | 2,6                         | 67                          | 67                           |
| 3       | III " "                          | 268       | 115            | -                  | 2,88                      | 2,5 <sup>5</sup> | 2,8 <sup>5</sup>            | 68                          | 68                           |
| 4       | IV " "                           | 284       | 117            | -                  | 3,04                      | 2,7 <sup>5</sup> | 2,9 <sup>5</sup>            | 67                          | 67                           |
| 5       | V " "                            | 305       | 118            | 65                 | 3,25                      | 3,0              | 3,1 <sup>5</sup>            | 66                          | 65                           |
| 6       | VI " "                           | 339       | 122            | -                  | 3,55                      | 3,4 <sup>5</sup> | 3,5 <sup>5</sup>            | 65                          | 64                           |
| 7       | VII " "                          | 368       | 126            | -                  | 3,77                      | 3,8 <sup>5</sup> | 3,8                         | 64                          | 64                           |
| 8       | VIII " "                         | 381       | 127            | 63                 | 3,93                      | 4,0 <sup>5</sup> | 3,9 <sup>5</sup>            | 64                          | 64                           |
| 9       | Jenna Fraktion P I " "           | 194       | 26             | -                  | -                         | 0,4              | 0,6                         | 27                          | -                            |
| 10      | II " "                           | 230       | 33             | 2                  | 0,78                      | 0,6 <sup>5</sup> | 0,7 <sup>5</sup>            | 28                          | 29                           |
| 11      | III " "                          | 266       | 36             | -                  | 0,96                      | 0,8              | 0,8 <sup>5</sup>            | 27                          | 27                           |
| 12      | IV " "                           | 297       | 39             | 6                  | 1,14                      | 0,9 <sup>5</sup> | 1,0                         | 28                          | 27                           |
| 15      | V " "                            | 346       | 43             | -                  | -                         | 1,2 <sup>5</sup> | 1,2 <sup>5</sup>            | 28                          | 28                           |
| 14      | VI " "                           | 421       | 45             | 11                 | 1,73                      | 1,6              | 1,6 <sup>5</sup>            | 28                          | 27                           |
| 15      | Southern Fraktion S I " "        | 223       | 71             | -                  | 1,64                      | 1,3              | 1,5 <sup>5</sup>            | 52                          | 53                           |
| 16      | II " "                           | 246       | 75             | 36                 | 1,83                      | 1,5 <sup>5</sup> | 1,7 <sup>5</sup>            | 51                          | 52                           |
| 17      | III " "                          | 272       | 76             | -                  | 1,99                      | 1,7              | 1,9                         | 49                          | 49                           |
| 18      | IV " "                           | 299       | 79             | -                  | 2,14                      | 1,9 <sup>5</sup> | 2,1                         | 48                          | 48                           |
| 19      | V " "                            | 340       | 80             | 36                 | 2,47                      | 2,2 <sup>5</sup> | 2,4                         | 47                          | 46                           |
| 20      | VI " "                           | 362       | 84             | -                  | 2,66                      | 2,5 <sup>5</sup> | 2,6 <sup>5</sup>            | 48                          | 46                           |
| 21      | VII " "                          | 387       | 85             | 37                 | 2,85                      | 2,7              | 2,8                         | 46                          | 45                           |
| 22      | VIII " "                         | 392       | 78             | -                  | 2,70                      | 2,5 <sup>5</sup> | 2,6                         | 43                          | 43                           |
| 23      | Bilik Fraktion B I " "           | 202       | 41             | -                  | 0,97                      | 0,7              | 0,9                         | 37                          | -                            |
| 24      | II " "                           | 238       | 39             | 7                  | -                         | 0,7 <sup>5</sup> | 0,9                         | 32                          | 33                           |
| 25      | III " "                          | 261       | 44             | -                  | 1,17                      | 0,9 <sup>5</sup> | 1,1                         | 33                          | 32                           |
| 26      | IV " "                           | 296       | 54             | 18                 | 1,57                      | 1,3 <sup>5</sup> | 1,4 <sup>5</sup>            | 36                          | 35                           |
| 27      | V " "                            | 350       | 60             | -                  | -                         | 1,7 <sup>5</sup> | 1,8 <sup>5</sup>            | 37                          | 36                           |
| 28      | VI " "                           | 411       | 70             | -                  | -                         | 2,4              | 2,4 <sup>5</sup>            | 40                          | 39                           |
| 29      | Oklahoma Fraktion O I " "        | 248       | 53             | -                  | -                         | 1,1              | 1,3                         | 40                          | 38                           |
| 30      | II " "                           | 278       | 63             | 30                 | 1,70                      | 1,4 <sup>5</sup> | 1,6                         | 42                          | 41                           |
| 31      | III " "                          | 326       | 65             | -                  | -                         | 1,7 <sup>5</sup> | 1,9                         | 41                          | 39                           |
| 32      | IV " "                           | 401       | 73             | -                  | -                         | 2,4 <sup>5</sup> | 2,5                         | 41                          | 40                           |
| 33      | V " "                            | 470       | 75             | 31                 | 3,13                      | 2,9 <sup>5</sup> | 3,0                         | 41                          | -                            |

1) Vektorien Diagramm

75°C KENNTHESTRUKTUR ALS FUNKTION DES  
MOLGEWICHTS DER RW FÜR GESÄTTIGTE ÖLE



September 1943.VII. - C. POLYMERISIEREN.(Dr. Ir. H. A. van Westen)  
(Drs. H. J. Tadema)UNTERSUCHUNGSTHEMA: HERSTELLUNG SYNTHETISCHER SCHMIER-  
MITTEL, DEREN MOLEKÜLART IM GROSSEN  
GANZEN BENANNT IST.EINLEITUNG:

Wie im vorigen Bericht (Seite VII-C-1) angekündigt, haben wir Polymerisationen ausgeführt mit Mischungen von Olefinen und Naphthalin. Wir verfügten über verschiedene Destillatfraktionen aus Spaltdestillaten von reinem Paraffin, wovon bekannt ist, dass sie praktisch völlig aus normalen Olefinen bestehen. Hiervon haben wir benutzt die Fraktionen siedend von 75-130°C, 200-250°C und 270-300°C, welche den C<sub>6</sub>-C<sub>8</sub>-, bzw. den C<sub>12</sub>-C<sub>14</sub>- und den C<sub>15</sub>-C<sub>18</sub>-Olefinen entsprechen.

Ausserdem verfügten wir noch über eine Anzahl Öle, die früher durch Polymerisation einiger dieser Fraktionen zusammen mit Naphthalin hergestellt waren, jedoch in einem anderen Verhältnis Olefin : Naphthalin als jetzt. Zwei dieser Öle wurden gleichfalls in die Untersuchung nach Zusammensetzung und Eigenschaften eingeschaltet.

Die bei der jetzigen Untersuchung erhaltenen Öle werden teilweise in die allgemeine Schmieröluntersuchung, die im Rhenania-Bericht unter III behandelt wird, hineingezogen werden.

ZUSAMMENFASSUNG DER UNTERSUCHUNG:

Zur Gewinnung einer Einsicht in Zusammensetzung und Struktur der erhaltenen Produkte wurde nach dem nachstehenden Schema gearbeitet:

1. Fraktion Spaltdestillat:

Rektifizieren und Auffangen der Fraktionen mit dem erforderlichen Siedebereich, Bestimmung einiger charakteristischer Eigenschaften. Aus dem Siedebereich kann die durchschnittliche Anzahl C-Atome pro Olefinmolekül berechnet werden; dieser Wert folgt auch aus dem bestimmten durchschnittlichen Molekulargewicht. Die Bronz Zahl, bezogen auf das Molekulargewicht, gibt ein Mass für die Reinheit der Fraktionen.

## 2. Polymerisation:

Die Olefine wurden hierart mit Naphthalin gemischt, dass eine Mischung mit 20 Gew. % Naphthalin entstand. Ursprünglich hatten wir geplant die Polymerisation bei 20°C auszuführen, aber es stellte sich heraus, dass die Löslichkeit von Naphthalin in Olefinen dann zu gering ist um 20% lösen zu können. Deshalb wurde die Temperatur auf 40°C gebracht, wobei das Naphthalin sich in sämtlichen drei untersuchten Fraktionen genügend löste.

Die Polymerisation wurde weiter auf die für Spaltdestillate normalisierte Weise ausgeführt, die schon früher in diesen Berichten beschrieben worden ist. Die Reaktionsoberschicht wurde mit Lauge behandelt und durch Dampfdestillation (Konzentrierung) auf den verlangten Flammpunkt gebracht. Die Konzentrierung wurde in Gegenwart von 4 Gew. % Terrana ausgeführt. Dabei ging in vielen Fällen unverändertes Naphthalin über. Der ganze Vorlauf dieser Destillation wurde einer genauen Prüfung unterworfen, da sich daraus wichtige Andeutungen betreffend den Reaktionsverlauf folgern lassen.

In manchen Fällen wurde der Reaktionschlamm gleichfalls weiter aufgearbeitet, besonders mit dem Zweck etwas über den Reaktionsverlauf aus zu erfahren.

## 3. Schmieröl:

Das bei der Konzentrierung erhaltene synthetische Schmieröl wurde auf die üblichen charakteristischen Eigenschaften untersucht. Wenn der Flammpunkt unter 230°C blieb, wurde die Konzentrierung bei höherer Temperatur (ohne Terrana) wiederholt, bis der Flammpunkt genügend gesteigert war.

Durch Ausführung einer Ringanalyse versuchten wir uns eine Vorstellung von der Struktur des Öles zu machen. Falls man die übliche Methode ohne weiteres auf diese Öle anwendet, bekommt man infolge des außerordentlich hohen Aromatgehaltes keine zuverlässigen Werte für Naphten- und Paraffin-Gehalt. Insbesondere für den Naphtengehalt findet man stark negative Werte. Es stellte sich heraus, dass der Aromatgehalt wohl als ein erster Annäherungswert betrachtet werden darf, unter der Voraussetzung, dass bei der Berechnung aus der Siedepunktdifferenz ein niedrigerer Faktor<sup>1)</sup> benutzt wird.

Zur Ermittlung eines genaueren Wertes wurde das Öl wiederholt hydriert, bis die Eigenschaften sich nicht mehr änderten. Führt man danach eine Ringanalyse aus, so findet man sämtlichen C in Ringstruktur als Naphtenring zurück; diese Analyse darf als zuverlässig angesehen werden. Diese Hydrierungen sind noch im Gange, sodass wir darüber später zusammenfassend berichten werden.

Vorläufig haben wir die Aromatgehalte der erhaltenen Öle aus den Anilinpunkten berechnet unter Anwendung eines Faktors 0,53 (statt 0,30 x 0,85 = 0,63). Dieser Wert wird mit dem aus dem Verhältnis Olefin : Naphthalin berechneten verglichen, in der Annahme, dass beide Bestandteile in diesem gleichen Verhältnis in das Öl gelangt sind.

<sup>1)</sup> Dieser Faktor wird berechnet aus der Ringanalyse analoger Produkte nach dem Hydrieren.

Außerdem wurde aus dem zugesetzten Verhältnis die Anzahl Olefinketten berechnet, die sich an einem Naphthalinkern haften könnte. Dies wurde mit der Anzahl durchschnittlich im Öl anwesenden Seitenketten verglichen, die aus dem Molekulargewicht des Öles berechnet waren, in der Annahme, dass pro Molekül ein Naphthalinkern anwesend sein würde.

#### 4. Vorläufe:

In den meisten Fällen schied sich beim Konzentrieren der Reaktionsoberfläche eine Naphthalinmenge im Kühler und Empfänger ab. Diese wurde gesammelt und gewogen. Ein Teil blieb im Vorlauf gelöst und wurde durch Abkühlung bis  $-16^{\circ}\text{C}$  und Filtrieren abgetrennt. Die Löslichkeit von Naphthalin wurde bei dieser Temperatur als genügend niedrig betrachtet um den in Lösung gebliebenen Teil vernachlässigen zu dürfen.

Aus der Bromzahl des Vorlaufrestes wurde der Gehalt an unveränderten Olefinen berechnet.

Aus der Ringanalyse des Vorlaufs folgte, dass dieser einen noch höheren Prozentsatz C in Aromaring enthält als das entsprechende Schmieröl. Angenommen wird, dass er hauptsächlich aus Naphthalin mit einer auf den Olefinen stammenden Seitenkette besteht. Aus dem Aromatgehalt wurde der Gehalt an dieser Verbindung ( $n_1$ ) berechnet. Auch diese Vorläufe werden augenblicklich völlig hydriert zur näheren Feststellung der Struktur. Mit einem endgültigen Urteil über den Verlauf der Polymerisation werden wir also gleichfalls zurückhalten bis alle Daten der hydrierten Produkte bekannt sind.

#### 5. Schlamm:

Durch Behandlung mit Alkali wird das  $\text{AlCl}_3$  aus dem Schlamm zersetzt und das darin vorhandene Öl zurückgewonnen. Wir werden versuchen diese außerordentlich dunklen Produkte näher zu analysieren. Insbesondere interessiert es uns zu wissen, ob darin das Verhältnis Olefin : Naphthalin andere ist als in der Ausgangsmischung.

An Hand von Tabelle 1 werden wir die bisherigen Daten besprechen:

#### 1) Grundstoffe:

Angestellt wurden 5 Polymerisationsversuche, numeriert 71 A und B, 73 A und B und 74. Die Versuche 301 und 302 beziehen sich auf die bereits früher hergestellten Öle.

Eigenschaften Grundstoffe: Hinter den für jede Fraktion bestimmten Eigenschaften ist der aus dem Siedebereich der Fraktionen berechnete Wert eingeklammert. Versuch 71 A weist größere Abweichungen auf. Diese Polymerisation wurde ausgeführt mit einer nicht kurz vorher rektifizierten Fraktion, während ursprünglich im Anfang die Temperatur nur  $20^{\circ}\text{C}$  betrug. Der Versuch wurde später unter

Nr. 71 B wiederholt. Bei Versuch 73 A nahm die Temperatur infolge der heftigen Reaktion zeitweilig bis 90°C zu. Diese Polymerisation wurde unter den nötigen Vorsorgen unter Nr. 73 B wiederholt.

Von den Eigenschaften der Fraktionen kann gesagt werden, dass sie gut mit den aus den Siedegrenzen berechneten übereinstimmen. Die Bromzahl entspricht ausserdem genau der aus dem gemessenen Molekulargewicht berechneten. Die benutzten Fraktionen waren also angemessen rein. Für Versuch 71 A ist eine Ausnahme zu machen. Wenn übrigens für Berechnungen das Molekulargewicht oder die Anzahl C-Atome der Olefine benutzt werden müssten, haben wir immer das wirklich bestimmte Molekulargewicht bevorzugt vor dem aus den Siedegrenzen berechneten.

### 2) Polymerisation:

Wie aus Tabelle ersichtlich, war eine sehr verschiedene Menge  $AlCl_3$  benötigt zur völligen Abpolymerisation des Reaktionsgemisches. Wenn wir Versuch 71 A wegen dessen abweichenden Grundstoffes wieder aussser Betracht lassen, finden wir die Reihenfolge:

| Fraktion        | 75-130° | 200-250° | 270-300° |
|-----------------|---------|----------|----------|
| $AlCl_3$ Gew. % | 4.8     | 2.4      | 1.6      |
| Dauer in St.    | 5½      | 3        | 2 und 8½ |

Nun war die kurze Reaktionsdauer von 73 A wohl teilweise auf die zeitweilig zu hohe Temperatur bei diesem Versuch zurückzuführen. Man bekommt den Eindruck, dass die höheren Fraktionen weniger  $AlCl_3$  benötigen. Im Mol-% der vorhandenen Menge Olefine ausgedrückt, bleibt diese Differenz bestehen, wenn auch weniger ausgesprochen. Diese Mol.% sind 4.6, bzw. 4.0 und 3.5. Nun hat der letzte Versuch (73 B) etwas zu langsam reagiert, sodass dabei etwas mehr  $AlCl_3$  aussetzen gewesen wäre. Ausserdem war die Endbromzahl noch nicht niedrig genug, was gleichfalls auf ungenügendes Reagieren hindeutet. Der letztgenannte Prozentsatz soll also bestimmt höher sein. Wir möchten also schliessen, dass für die hier ausgeführten Mischpolymerisationen immer etwa ein gleicher Mol. Prozentsatz an  $AlCl_3$  benötigt ist und zwar 4 - 5% (g mol.  $AlCl_3$  auf 100 g mol. Olefin).

Die Clausbeuten sind ziemlich unregelmässig, aber im grossen ganzen nicht ungünstig. Besonders das Produkt von Versuch 73 A, wobei die Temperatur zeitweilig 90°C war, scheint gut polymerisiert zu sein.

### 3) Eigenschaften des Ols:

Es fällt gleich auf, dass die Versuche 71 A und B sowie 73 A und B, die je einen sehr unterschiedlichen Reaktionsverlauf und eine verschiedene Ausbeute hatten, doch Ols mit nahezu denselben Eigenschaften ergeben. Offenbar werden diese hauptsächlich bedingt durch das Verhältnis Olefin : Naphthalin und durch die Länge der Olefinkette. Man unterscheidet folgende Regelmässigkeit:

Die Viskosität nimmt ab je nachdem längere Seitenketten eingeführt werden (da das Molekulargewicht immer ungefähr gleich ist, auch weniger Seitenketten). In Gegenwart von längeren Seitenketten, wenn ihre Anzahl auch weniger sei, bekommt das Öl einen paraffinischen Charakter. Dies wird durch die anderen Eigenschaften bestätigt:

Der V.I. wird bei längeren Seitenketten grösser. Auch wird er grösser wenn mehrere gleiche Ketten eingeführt werden (301 und 302 gegen 71 A und B). Bei früher durchgeführten Polymerisationen derselben Fraktionen ohne Naphthalin wurde ein V.I. von 110, bzw. 121 und 128 gefunden. Der Rückgang des V.I. durch Einpolymerisieren von Naphthalin ist also bei der niedrigsten Fraktion am grössten.

Der Conradson Carbon Rückstand ist bei den kurzen Ketten (74) sehr gross. Dies ist auf die verhältnismässig grosse Anzahl dann im Molekül vorkommenden Verzweigungen zurückzuführen. Wenn weniger, aber längere Ketten eingeführt werden, wird der Conradson Carbon Rückstand viel besser, bleibt trotzdem noch ziemlich hoch.

Polymerisiert ohne Naphthalin ergeben diese Fraktionen einen C.C.R. von nur 0,1 - 0,15.

#### Ringanalyse des Öles.

Der vorläufig aus dem Anilinpunkt des nichthydrierten Öles abgeleitete Aromatgehalt stimmt in grossen ganzen ziemlich gut mit dem Verhältnis im Reaktionsgemisch überein. Bei den Ölen 301 und 302 (hergestellt mit 10% Naphthalin) ist er viel höher als aus völliger Umsetzung folgen würde. Wir wollen jedoch die Resultate der Hydrierversuche abwarten, bevor wir ein endgültiges Urteil fällen.

Die Anzahl aus dem Molekulargewicht des Öles berechneten Seitenketten ist bei den nun ausgeführten Versuchen nahezu dieselbe wie die für völlige Anlagerung aller Olefine an das Naphthalin berechnete. Bei den Ölen 301 und 302 ist sie niedriger, in Übereinstimmung mit dem oben besprochenen höheren Prozentsatz C in Aromatring.

#### 4) Vorlauf:

Auffallend ist, dass oft ein ziemlich grosser Prozentsatz an Naphthalin im Vorlauf zurückgefunden wird. Dieser scheint für die Fraktionen mit längeren Ketten grösser zu sein. Das ist auch das molekulare Verhältnis Olefin : Naphthalin am kleinsten. In Tabelle 3 haben wir die Naphthalinmenge noch einmal auf die ursprünglich vorhandene Menge berechnet, also unabhängig von der Ausbeute an Vorlauf. Auch hierbei zeigte sich, dass nur bei der leichtesten Fraktion (Versuch 74), in der das Olefin in reichlichem Übermass anwesend ist, alles Naphthalin reagiert hat. Bei Versuch 73 R ist sehr viel Naphthalin übrig geblieben, aber auch ziemlich viel Olefin. Hätte dies jedoch im gleichen Verhältnis reagiert wie der Rest, so wäre doch bei weitem nicht alles Naphthalin umgesetzt worden.

Wie bei der Besprechung des Untersuchungsschemas bereits erwähnt, haben wir angenommen, dass im Vorlauf wohl die Verbindung von 1 Naphthalin- mit 1 Olefin-Molekül (hier  $n_1$  genannt) anwesend sein würde. Falls man den ganzen C<sub>11</sub>-in Aromat-Gehalt des Vorlaufs auf diese Verbindung zurückführt, findet man die in Tabelle 1 genannten Gehalte an  $n_1$ . Bei den Versuchen 71 und 73 ergibt dies einen plausiblen Wert. Bei Versuch 74 ist die Ausbeute an  $n_1$ , berechnet auf die zugesetzte Naphthalinmenge, wohl etwas hoch (letzte Zeile Tabelle 1), gerade weil hier alles Naphthalin umgesetzt war und wir also annehmen durften, dass die Anlagerung der Olefine an den Naphthalinkern nicht bei dieser ersten Stufe stecken geblieben ist. Es ist möglich, dass entweder noch eine merkliche Menge Naphthalin sich gelöst im untersuchten Vorlauf befindet, oder wesentliche Mengen der Verbindungen mit 2 oder 3 Seitenketten am Naphthalinkern ( $n_2$ ,  $n_3$ ) überdestilliert sind. Da gerade Versuch 74 mit den kürzesten Olefinketten ausgeführt wurde (C<sub>7</sub>) ist es sehr gut möglich, dass auch  $n_2$  und  $n_3$  noch eine genügende Flüchtigkeit besitzen um beim Konzentrieren wenigstens teilweise überdestillieren zu können.

Wir gewannen den Eindruck, dass bei den oben erwähnten Versuchen keine eigentliche Polymerisation aufgetreten ist (von Olefinen unter einander), sondern nur Alkylierung des Naphthalins. Dabei erfolgt diese Alkylierung wahrscheinlich stufenweise, d.h. dass erst 1 Seitenkette angelagert wird, dass danach auch diese Verbindung  $n_1$  weiter mit noch unumgesetztem Olefin reagiert zu  $n_2$ , usw. Man würde erwarten, dass auf diese Weise höchstens 6 Alkylgruppen eingeführt werden könnten. Es ist jedoch denkbar, dass die letzten Stufen dieser Alkylierung sehr schwierig verlaufen, sodass man in der Praxis nicht so weit kommen kann. Ein Hinweis hierfür könnte man sehen in den Versuchen 301 und 302, wobei genügend Olefin zugesetzt wurde um mehr als 7 Seitenketten zu bilden. Es wurden im Öl durchschnittlich nur 4,6 bzw. 5,7 gefunden.

Außer der Tatsache, dass die letzten Alkylierungsstufen schwierig verlaufen könnten, soll man auch die Möglichkeit berücksichtigen, dass gegenseitige Polymerisation auftritt wenn ein grosses Übermass Olefin verwendet wird. Wir werden dies näher prüfen mittels eines Polymerisationsversuches mit viel niedrig-molekularem Olefin mit nachfolgender Extraktion des erhaltenen Öls, um eventuell (paraffinisches) Polymerisat von (aromatischem) Alkylierungsprodukt zu trennen.

#### SCHLUSSFOLGERUNG:

Bei Mischpolymerisationen von Olefinfraktionen mit Naphthalin entstehen synthetische Öle in guter Ausbeute. Die Polymerisation verläuft glatt; benötigt sind 4-5 Mol. AlCl<sub>3</sub> pro 100 Mol. Olefin.

Bei dieser Mischpolymerisation wird Alkylierung des Naphthalins bewerkstelligt. Wenn man bei gleichbleibendem Molekulargewicht 1,5-prozent Naphthalin einführt (also weniger in Anzahl) bekommt das Öl einen paraffinischeren Charakter mit z.B. niedrigerer Viskosität, höherem V.I., niedrigerer Conradson Zahl, niedrigerer Dichte, höherem Anilinpunkt.

Tabelle I.

## MISCHPOLYMERISATIONEN VON OLEFINEN MIT NAPHTHALIN.

| Versuch Nr.  | 74         | 302     | 303     | 71 A        | 71 B        | 73 A        | 73 B    |
|--|------------|---------|---------|-------------|-------------|-------------|---------|
| 1) Grundstoff / Fraktion °C aus Spaltdest. VII 39A und VII 34A | 75-130     | 160-250 | 200-250 | 200-250     | 200-250     | 270-300     | 270-300 |
| <u>Eigenschaften Grundstoffe</u>                               |            |         |         |             |             |             |         |
| Mol. Gew. (Benzol, kryosk.)                                    | 102(104)   | (168)   | (178)   | 188(178)    | 179         | 231(225)    | 73A     |
| Bromzahl (Mc Ilhney)   | 157(154)   | -       | -       | 84( 89)     | 86          | 69(71)      | "       |
| Anilinpunkt  | 25(29)     | -       | -       | 52(57)      | 56          | 71(70)      | "       |
| $d_{4}^{20}$   | 0,713      | -       | -       | 0,781       | 0,769       | 0,785       | "       |
|  | (706)      |         |         | (764)       |             | (783)       |         |
| Anzahl C-Atome in Olefin                                       | <u>7,3</u> | (12,0)  | (12,7)  | <u>13,4</u> | <u>12,8</u> | <u>16,5</u> | "       |
|  | (7,4)      |         |         | (12,7)      |             | (16,1)      |         |
| 2) Polymerisation  |            |         |         |             |             |             |         |
| Naphthalin, Gew. %   | 20         | 10      | 10      | 20          | 20          | 20          | 20      |
| AlCl <sub>3</sub> (Perlis), Gew. %                             | 4,8        | 4       | 4       | 6,4         | 2,4         | 1,6         | 1,6     |
| Reaktionstemp. °C  | 40         | 20      | 20      | 40          | 40          | 40-50       | 40      |
| Reaktionsdauer; St.  | 5½         | 4       | 4       | 16½         | 3           | 2           | 8½      |
| Endbromzahl  | 2,0        | -       | -       | 1,0         | 1,2         | 0,6         | 4,0     |
| <u>Ausbeuten an Öl</u>   |            |         |         |             |             |             |         |
| Oberschicht auf Grundstoff 1) Gew. %                           | 86         | -       | -       | 73          | 89          | 97          | 95      |
| Konz. auf geleugter Oberschicht, Gew. %                        | 74         | -       | -       | 86          | 87          | 87          | 72      |
| Idem auf Reaktions-<br>oberschicht, Gew. %                     | 73         | -       | -       | 78          | 84          | 86          | 71      |
| Idem auf Grundst. 1)   | 64         | -       | -       | 62          | 77          | 84          | 68      |
| 1) Grundst.-Olefin + Naphthalin                                |            |         |         |             |             |             |         |
| <u>Eigenschaften Öl</u>  |            |         |         |             |             |             |         |
| E 50   | 30         | 35      | 70      | 20          | 19          | 17          | 16      |
| V. 100°F, cS   | 482        | 526     | 1084    | 289         | 278         | 245         | 217     |
| V. 210°F, "  | 26,8       | 38,6    | 75,2    | 24,4        | 24,6        | 23,3        | 21,7    |
| V.I.   | 83         | 113     | 118     | 111         | 115         | 118         | 120     |
| Flammpunkt, 2M<br>geschl. °C                                   | 235        | 260     | 218     | 232         | 238         | 232         | 263     |
| Farbe Unlen  | 2½         | 2-      | 2½+     | 4½+         | 3½          | 3           | 1½      |
| Conradson Carbon R.  | 2,54       | 0,39    | 0,72    | 0,81        | 0,65        | 0,65        | 0,60    |
| Asche, Gew. %  | 0,006      | 0       | 0       | 0,010       | 0           | 0           | 0,0004  |
| $d_{4}^{20}$   | 0,892      | 0,881   | 0,877   | 0,890       | 0,887       | 0,885       | 0,884   |



September 1943.

VII-D. AUSSCHIEDUNG UNERWÜNSCHTER  
KOMPONENTEN AUS DEN GRUNDSTOFFEN DER  
SPALTUNG ODER POLYMERISATION.

(Dr. Ir. H. A. van Keulen)  
(Drs. H. J. Tadema)

UNTERSUCHUNGSTHEMA: UNTERSUCHUNG VON SPALTDESTILLAT UND  
DARAUS ENTWICKELTEN FRAKTIONEN.

EINLEITUNG:

Frühere Untersuchungen (I-D-47) stellten heraus, dass die Stoffe, welche die Polymerisation von Rhenania Spaltdestillat V 1194 verzögern, hauptsächlich in dessen niederen Fraktionen vorkommen, besonders die Fraktion 100/160°C polymerisierte sehr schlecht. Wir untersuchten nun inwiefern eine Behandlung mit Schwefelsäure dies zu verbessern vermochte. Wenn die verzögernde Wirkung durch besonders reaktive Olefine ( $\beta$ - und  $\gamma$ -Olefine, cyclische Olefine, usw.) verursacht wird, so könnte eine selektive Extraktion mit Schwefelsäure diese Komponenten entfernen und die Polymerisierbarkeit des Destillates verbessern.

ZUSAMMENFASSUNG DER UNTERSUCHUNG:

Bei einigen orientierenden Versuchen ergab sich, dass nur eine sehr bestimmte Konzentration der Schwefelsäure verwendbar ist. Wenn man 70%-ige oder stärkere benutzt, lösen sich alle Olefine. Beträgt die Konzentration 60% oder weniger, so wird nur ein geringer Prozentsatz der Olefine extrahiert. Wir haben deshalb Schwefelsäure von 65% Konzentration benutzt.

Vor den Polymerisationsversuchen wurden das Spaltdestillat an sich und die Fraktion 100/160°C mit 10 Vol.-% 65%-iger  $H_2SO_4$  extrahiert. Nach Abscheidung des Säureharzes wurden die Produkte wiederholt mit Soda-lösung gewaschen und destilliert. Die Eigenschaften der Ausgangsstoffe und der extrahierten Produkte sind in Tabelle 1 zusammengestellt:

Tabelle 1.

|                          | ganzes Spaltdest.<br>V 1194 |               | Fraktion 100/160°C<br>von V 1194 |               |
|--------------------------|-----------------------------|---------------|----------------------------------|---------------|
|                          | vor<br>Extr.                | nach<br>Extr. | vor<br>Extr.                     | nach<br>Extr. |
| Gew.-% extrah.           | -                           | 3,7           | -                                | 4,3           |
| $n_D^{20}$               | 0,765                       | 0,763         | 0,740                            | 0,738         |
| $n_D^{20}$               | 1,4419                      | 1,4403        | -                                | -             |
| Bromzahl<br>(Mc Ilhenny) | 105                         | 106           | 138                              | 142           |
| Anilinpunkt, °C          | 40,0                        | 41,7          | 23,7                             | 25,0          |

Man würde erwarten, dass das spez. Gewicht zurückgehen würde, da die (schwereren)  $\beta$ -Olefine, usw. entfernt werden. Beim Gesamtsplattdestillat ist es jedoch gestiegen. Dies könnte auf eine relativ starke Aufnahme der leichtesten Olefine in die Schwefelsäure zurückgeführt werden. Der Brechungsindex hat jedoch normal zugenommen. Bromzahl und Anilinpunkt haben zugenommen, was eher auf eine Extraktion der höchstmolekularen Olefine hindeuten würde.

Die Daten der Polymerisationsversuche mit den extrahierten Produkten sind in Tabelle 2 mit denen der Ausgangsstoffe an sich zusammengestellt.

Tabelle 2.  
Polymerisationsversuche mit wohl oder nicht mit  $H_2SO_4$  extrahierten Splattdestillaten.

| Versuch Nr.                                   | 33, 34<br>und 59                      | 72                             | 70                                  | 75   |
|---|---------------------------------------|--------------------------------|-------------------------------------|--|
| Grundstoff                                    | Splatt-<br>destill.<br>V 1194<br>ganz | Splatt-<br>destill.<br>extrah. | V 1194<br>Fraktion<br>100-160<br>°C | V 1194<br>Fraktion<br>100-160<br>°C<br>extrah. |
| <u>Polymerisation</u>                         |                                       |                                |                                     |  |
| Menge Grundstoff, g                           | 1000                                  | 450                            | 390                                 | 300  |
| " $AlCl_3$ (Pernis), g                        | 60                                    | 36                             | 31                                  | 30   |
| Gew. % $AlCl_3$                               | 6                                     | 8                              | 8                                   | 10   |
| Reaktionstemperatur, °C                       | 20                                    | 20                             | 20                                  | 20   |
| Reaktionszeit, St.                            | 16 $\frac{1}{2}$                      | 12                             | 13                                  | 9  |
| Endbromzahl                                   | 1,7                                   | 1,0                            | 1,4                                 | 1,8  |
| <u>Ausbeuten</u>                              |                                       |                                |                                     |  |
| Oberschicht auf Grundst.<br>Gew. %            | 83                                    | 80                             | 77                                  | 75   |
| 2. Konz. auf gelaugter<br>Oberschicht, Gew. % | 76                                    | 77                             | 77                                  | 80   |
| Idem auf Reaktions-<br>überschicht, Gew. %    | 72                                    | 71                             | 73                                  | 74   |
| Idem auf Grundstoff<br>Gew. %                 | 63                                    | 62                             | 60                                  | 60   |
| <u>Eigenschaften - 2. Konz.</u>               |                                       |                                |                                     |  |
| E 50  | 64                                    | 56                             | 52                                  | 54   |
| V. 100°F, cS                                  | 1062                                  | 898                            | 846                                 | 895  |
| V <sup>k</sup> 210°F, "                       | 56,3                                  | 53,6                           | 47,0                                | 50,3   |
| V <sup>k</sup> I.                             | 105                                   | 105                            | 104                                 | 106  |
| Flammpunkt, PM geschl.<br>°C                  | 259                                   | 264                            | 270                                 | 263  |
| Farbe Union                                   | 31                                    | 32                             | 14                                  | 14   |
| Conradson Carbon<br>Asche, Gew. %             | 0,41                                  | 0,24                           | 0,38                                | 0,04   |
| d <sub>20</sub>                               | 0,879                                 | 0,874                          | 0,871                               | 0,868  |
| d <sub>4</sub>                                |                                       |                                |                                     |  |

Zu dieser Tabelle ist folgendes zu bemerken:

- a. Für die Daten des Gesamtpaltdestillates vor der Extraktion wurde der Mittelwert der vergleichbaren Versuche Nr. 33, 34 und 59 genommen.
- b. Polymerisation: Beim-extrahierten Gesamtpaltdestillat war mehr  $AlCl_3$  nötig und auch eine längere Reaktionsdauer. Bei der Fraktion 100-160 war nach der Extraktion mehr  $AlCl_3$  benötigt bei einer etwas kürzeren Reaktionsdauer. Die Polymerisation wird deshalb durch Schwefelsäureextraktion bestimmt nicht besser, eher schlechter.
- c. Ausbeuten: Die verschiedenen Zahlen der Ausbeuten zeigen nur kleine Differenzen vor und nach der Extraktion. Diese Differenzen sind bald positiv, bald negativ. Im grossen ganzen darf man wohl sagen, dass die Extraktion die Ausbeute der Polymerisation nicht beeinflusst. Man soll dabei jedoch wohl berücksichtigen, dass dies nur gilt für die auf die Menge Ausgangsstoff der Polymerisation berechneten Ausbeuten. Die Extraktion selbst vermindert die Ausbeute noch um 4 - 9% (siehe Tabelle 1). Bezogen auf das Spaltdestillat an sich oder auf die 100-160° Fraktion ist also die Gesamtausbeute nach der Extraktion bestimmt schlechter.
- d. Eigenschaften: Wie aus Tabelle 2 ersichtlich, sind die Unterschiede in Eigenschaften vor und nach der Extraktion klein. Eine Ausnahme bildet nur der Conradson Carbon Rückstand, der durch die Extraktion bis auf die Hälfte reduziert wird. Von den anderen Eigenschaften fällt noch auf, dass das spez. Gewicht nach der Extraktion in beiden Fällen deutlich niedriger geworden ist. Dies kann ebenso wie die niedrige C.C.R.-Zahl einem weniger starken Verzweigungsgrad des Polymerisates nach der Raffinierung zuzuschreiben sein.

#### SCHLUSSFOLGERUNGEN:

Aus den obenerwähnten Versuchen lässt sich schliessen, dass durch Extraktion mit 65%-iger Schwefelsäure die Polymerisierbarkeit von Spaltdestillat V 1194 und von der Fraktion 100-160°C nicht verbessert wird. Die Ausbeute der Polymerisation selbst bleibt nach Extraktion dieselbe, aber die Extraktion gibt 4 - 9% Verlust. Der Conradson Carbon Rückstand des Polymerisates war nach der Extraktion bis zur Hälfte reduziert, die Dichte der erhaltenen Öle hatte etwas abgenommen. Die anderen Eigenschaften wiesen praktisch keine Veränderung auf.