

001192

30/NBG

49

G E H E I M .

Amsterdamer Laboratorium der N.V. De Bataafsche
Petroleum Maatschappij

Monatsbericht über Oktober 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 α , β , γ Di-Olefinen	
	C	Einfluss von Spaltbedingungen auf die Polymerisationsfähigkeit und Viskosität der Syntheseöle	
	D	Einfluss der Polymerisationsbedingungen auf die Synthese	
	E	Trennung von Spaltdestillaten in wasserstoffarme und wasserstoffreiche Komponenten und deren Einfluss auf die Polymerisation	
	F	Behandlung von Spaltdestillaten mit selektiven Lösungsmitteln	
II		Verbesserung der Schmierwirkung und Hochdruckeigenschaften von Mineralölen durch Dopezusatz	
III		Konstitution von Schmierölen	160-167
IV		Voltolisierung	
V		Papierleimung	
VI		Die kontinuierliche Herstellung von Kalkseifenfetten	8-10
VII		<u>SYNTHESE.</u>	
	A	Analyse und Kennzeichnung der Grundstoffe für die Spaltung der Grundstoffe für die Polymerisation der Syntheseöle	16-22 23-25
	B	<u>Spalten.</u> Einfluss der Grundstoffe und der Spaltbedingungen auf die Zusammensetzung und Polymerisationseignung der Spaltdestillate	16-22
	C	<u>Polymerisieren.</u> Einfluss der Polymerisationsbedingungen und der Zusätze von flüssigem Kohlenwasserstoff- oder Nichtkohlenwasserstoffmaterial auf den Polymerisationsvorgang und die Eigenschaften der Polymerisate	12-28

	<u>Seite</u>
D Ausscheidung unerwünschter Komponenten aus den Grundstoffen der Spaltung oder Polymerisation	4-12
E Gaspolymerisation	
F Herstellung synthetischer Schmieröle auf anderem Wege als durch Spalten und Polymerisieren mit AlCl_3	

111. KONSTITUTION VON SCHMIERÖLEN.

(Dr. G. Verberg)

UNTERSUCHUNGSTHEMA: SYNTHESE VON REINEN KOHLENWASSERSTOFFEN.

Bereitung von 1-10-Di (p.heptylphenyl)dekan.

EINLEITUNG:

Das durch uns erhaltene 1.6-Dibromhexan (siehe Seite III-153) haben wir zur Bereitung von 1.6-Diphenylhexan bzw. 1.6-Di(p.methylphenyl)hexan nach der Reaktion von Fittig reagieren lassen mit Brombenzen bzw. p.Bromtoluen.

ZUSAMMENFASSUNG DER UNTERSUCHUNG:

Bereitung von 1.6-Diphenylhexan.

Diese Bereitung wurde ausgeführt nach dem Verfahren von van Alphen ¹⁾, indem wir einer Mischung von 120 g Brombenzen, 90 g 1.6-Dibromhexan und 225 ml auf Natriumfaden getrocknetem Äther eine Menge von 40 g Natrium zusetzten. Nach Zusatz des Natriums setzte eine sehr heftige Reaktion ein, so dass der Kolben mit Eiswasser gekühlt werden musste. Darauf wurde der Kolben in ein Ölbad gestellt und langsam während 3½ Stunden erwärmt. Das Natrium ging dabei in eine hellblaue Masse über. Nach Abkühlung wurde die obere Flüssigkeitsschicht abgossen, die blaue Masse wiederholt mit trockenem Äther gewaschen und sodann den vereinigten ätherischen Flüssigkeiten eine neue Menge Natrium in Scheiben zugesetzt. Darauf wurde noch 2 Stunden unter Rückfluss destilliert und filtriert. Von der wasserklaren Flüssigkeit wurde der Äther abdestilliert und dann der restliche Teil in Vakuum. Es destillierten 54 g (60%) farblose Flüssigkeit über; Siedepunkt₁₅ = 193-199°C; im Destillierkolben blieben 7 g gelbgefärbte Flüssigkeit zurück. Van Alphen erwähnt als Siedepunkt von 1.6-Diphenylhexan: Siedepunkt₁₄ = 197°C.

Wir dürfen annehmen, dass bei dieser Reaktion auch noch wohl andere Produkte entstanden sind, z.B. aus 1 Mol. Dibromhexan und Natrium: das Cyclohexan; und aus 2 Mol. Dibrombenzen: das Diphenyl.

Da wir den obigen Versuch nur als Vorversuch für die Bereitung von 1.6-Di(p.methylphenyl)hexan ausführten, haben wir das erhaltene Produkt nicht einer Rektifizierung unterworfen.

Bereitung von 1.6-Di(p.methylphenyl)hexan.

Diese Bereitung, die in der Literatur nicht beschrieben wird, wurde auf ähnliche Weise ausgeführt wie die oben angegebene Umsetzung, nämlich durch Zusatz einer Mischung von 80 g 1.6-Dibromhexan, 115 g p.Bromtoluen und 225 g getrocknetem Äther zu einer Menge von 40 g Natrium.

¹⁾ van Alphen, Rec.Trav.Chim. 1940, 59, 580.

Gleich nach Zugabe des Natriums setzte eine sehr heftige Reaktion ein. Durch Kühlen mit Eis wurde die Reaktion im Zaum gehalten. Während einiger Stunden reagierte die Reaktionsmischung aus sich selbst weiter, und danach wurde noch eine Stunde unter Rückfluss destilliert. Der Kolbeninhalt war dunkelblau gefärbt.

Das Gemisch wurde wie folgt aufgearbeitet:

Der Kolbeninhalt wurde filtriert; der ungelöste Stoff wurde wiederholt mit Äther ausgewaschen. Nach Abdestillieren des Äthers wurde in Vakuum destilliert.

Wir erhielten: einen farblosen Vorlauf von 18 g, Siedepunkt₁₀ = 80-122°C und ein farbloses, blau fluoreszierendes Destillat Siedepunkt₇ = 180-194°C, das im Empfänger fest wurde. Weiter blieben im Destillierkolben 8 g flüssiger, viskoser, hellgelb gefärbter Rückstand zurück.

Das festgewordene Destillat wurde einige Male aus in Eis gekühltem Pentan umkristallisiert, bis ein Produkt, bestehend aus farblosen Nadeln, mit einem konstanten Schmelzpunkt (53.8 - 54.1°C) erhalten war (Ausbeute 26%).

Eine Elementaranalyse ergab die nachfolgenden Zahlen: C 89,92 bzw. 90,09% (ber. 90,16%); H 9,87 bzw. 9,82% (ber. 9,84%).

Es ist nicht deutlich, welche Produkte der Vorlauf und der Rückstand enthalten. Zwar erwähnt die Literatur, dass bei Einwirkung von Natrium auf p-Bromtoluen das p,p-Ditolyl, ein fester Stoff mit einem Schmelzpunkt von 125°C, entsteht, aber wir haben dies nicht gefunden. Weiter kann bei dieser Reaktion erwartet werden, dass aus 1,6-Dibromhexan und Natrium Cyclohexan gebildet wird; danach haben wir jedoch nicht gesucht.

SCHLUSSFOLGERUNG:

Da die Umsetzung von 1,6-Dibromhexan mit p-Bromtoluen in einer schlechten Ausbeute verläuft, kommt es uns vor, dass das auf Seite III-156 beantragte Reaktionsschema auch für die Bereitung von 1,10-Di(p.heptylphenyl)dekan keinen Erfolg haben wird. Wir werden deshalb eine andere Methode zur Bereitung von 1,10-Di(p.heptylphenyl)dekan ausprobieren.

Oktober 1943.III. KONSTITUTION VON SCHMIERÖLEN.

(Dr.G.W.Nederbragt)

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

Die Dampfspannungen von Dicytläther, Äthylstearat, Methylstearat, Äthylpalmitat und Stearinsäure wurden bestimmt.

ZUSAMMENFASSUNG DER UNTERSUCHUNG:

Für die Bestimmung der Dampfspannungen der oben genannten Stoffe wurde der von Dr.Mazee in Bericht 8975 erwähnte Siedekolben mit langem, doppelwandigem Hals für das Thermometer benutzt. Nach Evakuieren mit einer Quecksilberdiffusionspumpe wurden durch Einlassen von Stickstoff, niedrige Drucke eingestellt, die in bezug auf das Vakuum der Diffusionspumpe mit einem Ömanometer gemessen wurden. Der Siedekolben wurde in einem Metallbad derart erhitzt, dass der kondensierende Dampf das obere Ende des Thermometers erreichte.

Dampfspannung Dicytläther

248,5°C	0,00138 Ata	$\frac{1}{T} = 0,001917$
262,5	0,00247	0,001367
278,6	0,00480	0,001813
298,0	0,01043	0,001751

Dampfspannung Äthylstearat

150,1°C	0,00069 Ata	$\frac{1}{T} = 0,002363$
163,9	0,00142	0,002288
179,0	0,00294	0,002212
192,8	0,00572	0,002146
201,3	0,00834	0,002108

Dampfspannung Methylstearat

157,1°C	0,00126 Ata	$\frac{1}{T} = 0,002325$
163,0	0,00228	0,002267
180,0	0,00421	0,002207
192,5	0,00752	0,002148
202,5	0,01164	0,002103

Dampfspannung Äthylpalmitat.

144,9°C	0,00143 Ata	$\frac{1}{T} =$	0,002392
167,3	0,00448		0,002271
179,5	0,00799		0,002209
187,2	0,01144		0,002172
194,3	0,01573		0,002139

Dampfspannung Stearinsäure.

187,3°C	0,00162 Ata	$\frac{1}{T} =$	0,002172
191,0	0,00204		0,002155
202,1	0,00381		0,002104
202,3	0,00381		0,002103
212,0	0,00614		0,002061
213,1	0,00841		0,002036
228,3	0,01312		0,001994
251,7	0,0343		0,001905

In Abb. 5876-1-B3 sind die Logarithmen der Dampfspannungen gegen die reziproken Werte der absoluten Temperaturen aufgetragen. Die Dampfspannungslinien in dieser Abbildung sind gerade oder nahezu gerade.

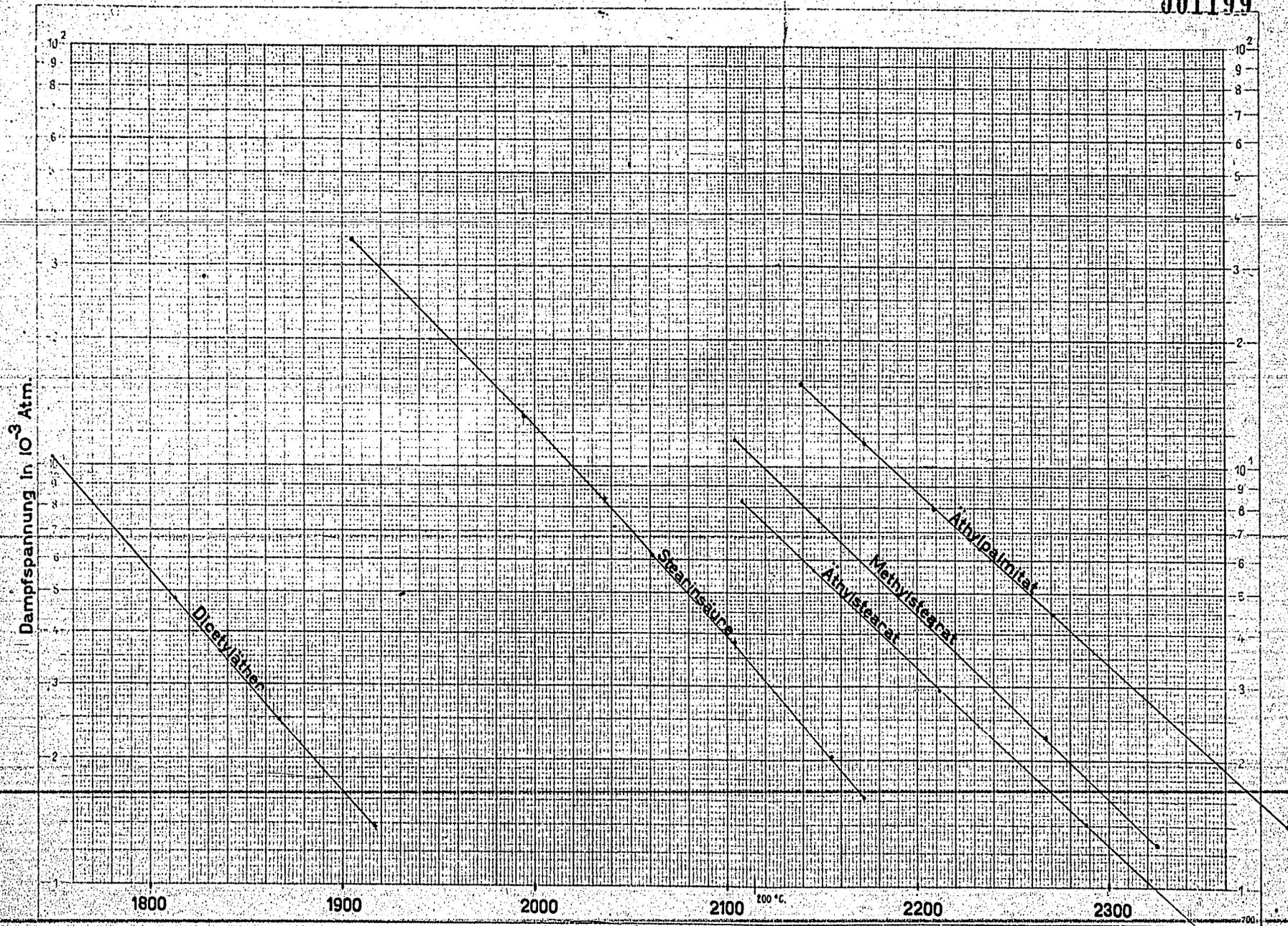
Stearinsäure hat dieselbe Bruttoformel wie Äthylpalmitat, doch die Dampfspannung beträgt durch weitgehende Assoziation zu Doppelmolekulan nur einen geringen Teil von der des Esters, z.B. bei 200°C nur 16,6%.

Methylstearat hat eine Bruttoformel, die gerade zwischen der von Äthylstearat und Äthylpalmitat liegt; die Dampfspannungslinie liegt zwar zwischen der der beiden Äthylester, aber der von Äthylstearat ziemlich nahe. Im vorigen Bericht wurde für die Viskositäten die gleiche Beobachtung erwähnt.

Aus der Abbildung wurden Dampfspannungen abgeleitet für einige abgerundete Temperaturen, wobei auch Viskositäten bekannt waren:

	Temperatur	Dampfspann.	Kin. Visk.
Dicetyläther	245°C	0,00116 A.	1,093 cS
	283	0,00578	0,864
Äthylstearat	180	0,00312	0,958
Methylstearat	180	0,00416	0,912
Äthylpalmitat	130	0,00824	0,825
Stearinsäure	200	0,00333	1,42

Die Viskositäten wurden früheren Berichten entnommen, mit Ausnahme von der Viskosität von Stearinsäure. Die dynamische Viskosität von Stearinsäure ist durch Bingham & Fornwalt auf 1,09 cp bei 200°C bestimmt worden. Durch Extrapolation von Daten aus Beilstein II, Seite 377, wurde die Dichte bei 200°C auf 0,77 g/cm³ geschätzt, wonach die kinematische Viskosität berechnet werden konnte. Die Daten



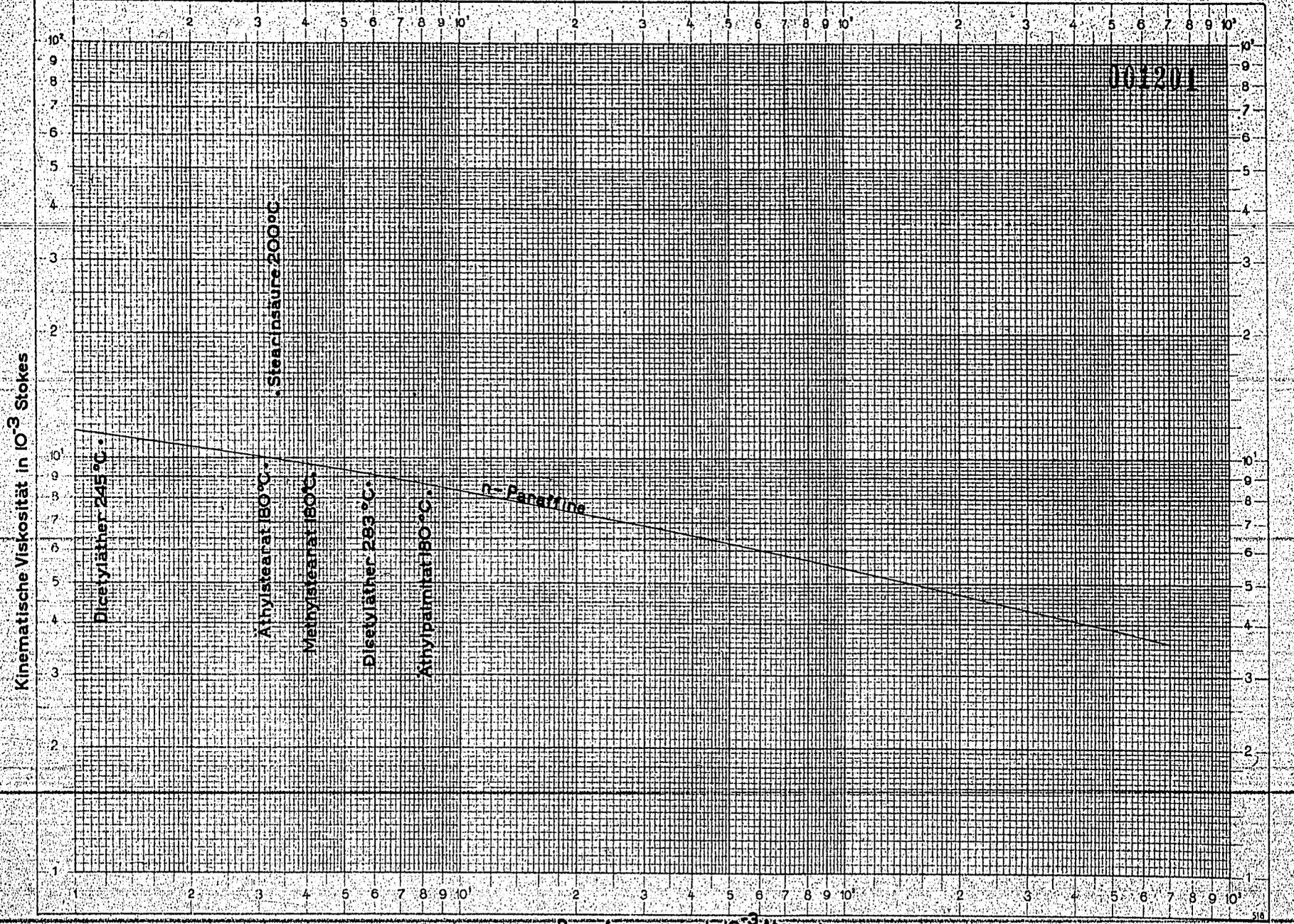
der Tabelle sind in Abb. 5876-2-B3 verarbeitet. Die aus dem Aprilbericht entnommene Linie stellt den Zusammenhang zwischen Dampfspannung und Viskosität für die sämtlichen normalen Paraffine dar. Die Punkte für die Äther und die Ester liegen dicht bei dieser Linie; für Stearinsäure ist die Abweichung jedoch gross. Die Viskosität von Stearinsäure bei einer gegebenen Dampfspannung ist höher als von einem normalen Paraffin. Da Stearinsäure ein Gemisch von Einzel- und Doppelmolekülen ist, sei bemerkt, dass auch ein Gemisch von normalen Paraffinen bei gegebener Dampfspannung eine grössere Viskosität hat als ein einziges Normalparaffin.

SCHLUSSFOLGERUNG:

Die untersuchten Äther und Ester sind, was Zusammenhang zwischen Dampfspannung und Viskosität betrifft, gleichwertig mit den normalen Paraffinen. Wie aus dem vorigen Bericht hervorgeht, stimmt auch der Viskositätsverlauf mit der Temperatur überein. Wenn Untersuchung von Oxydationsstabilität, Korrosivität, usw. keine unangenehmen Eigenschaften ans Licht bringt, könnten unverzweigte Äther und Ester sehr gute Schmiermittel sein.

GELIANTE WEITERE UNTERSUCHUNG:

Der Viskositätsverlauf organischer Säuren wird studiert werden.



101201

Oktober 1943.III. KONSTITUTION VON SCHMIERÖLEN.

(M. J. van der Zijden)

UNTERSUCHUNGSTHEMA: MESSVERFAHREN FÜR OXYDATIONSBE-
STÄNDIGKEIT UND KORROSION.OXYDATIONSBESTÄNDIGKEIT.

Mit einem Penna Bright Stock und einem synthetischen Bright Stock (Viskosität E 50 etwa 35 bzw. etwa 47) führten wir einige Versuche mit der Oxydationsapparatur aus.

Bei jedem Versuch wurden zwei Aluminiumschalen und zwei gusseiserne Schalen mit 15 cc Penna bzw. synthetischem Bright Stock gefüllt. Die Versuche erfolgten an der Luft bei 300°C. Sobald das Öl, infolge Verdampfung und Oxydation, so stark eingedickt war, dass die Drehkugel fast in der Mitte der Schale liegen blieb, wurde der Versuch mit der betreffenden Schale beendet und diese entfernt. Es stellte sich heraus, dass die Viskosität dieser Öle bei 300°C sich lange Zeit nur wenig änderte (die Kugelbahn beibehielt nahezu den ursprünglichen Durchmesser), wonach eine ziemlich plötzliche Verdickung auftrat und der Versuch sich etwa einer halben Stunde beendet werden musste.

Als der Versuch zu Ende war, bestimmten wir von den gealterten Ölen den Verdampfungsverlust. Zu gleicher Zeit versuchten wir die Säurezahl, die Verseifungszahl und den Prozentsatz unlösliche Teile in aromatifreiem Benzin 60/80 zu bestimmen. Diese letztgenannten Bestimmungen stossen auf die Schwierigkeit, dass die gealterten Öle bei Zimmertemperatur eine etwas gummiartige Konsistenz zeigten und sich sehr schwer in ein Lösungsmittel wie Alkohol/Benzol oder Benzin 60/80 in feinen Teilen verteilen liessen.

Die Säure- und Verseifungszahlen müssen denn auch derart betrachtet werden, dass sie nur die Größenordnung angeben.

~~Die Bestimmungen des Prozentsatzes unlösliche Bestandteile in aromatifreiem Benzin 60/80 waren nicht durchführbar. Wenn das oxydierte Öl in Benzin gebracht wird, quillt das Produkt gelatinartig. Bei Kochen an einem Rückflusskühler löst sich zwar ein Teil auf, aber es bleiben schleimige Teilchen zurück, die sowohl einen Papier- wie einen Asbestfilter gleich verstopfen.~~

~~Die Versuchsergebnisse waren wie folgt:~~

Penna Bright Stock TMC 1257

	Versuch be- endet nach		Verdampfungs- verlust	
	Ver- such 1 St.	Ver- such 2 St.	Ver- such 1 Gew. %	Ver- such 2 Gew. %
Al-Schale (Nr. 5)	25 $\frac{2}{3}$	24 $\frac{1}{3}$	33.6	34.3
" " (" 7)	30	29 $\frac{1}{3}$	31.6	33.6
Fe- " (" 6)	19 $\frac{2}{3}$	19 $\frac{1}{3}$	34.0	34.3
" " (" 8)	24 $\frac{1}{3}$	25 $\frac{1}{3}$	30.3	31.3

~~Synth.~~ Bright Stock TMC 9702

Al-Schale (Nr. 1)	26	23	24.0	26.3
" " (" 3)	27 $\frac{3}{4}$	27	23.7	24.7
Fe- " (" 2)	27	26 $\frac{1}{2}$	23.0	23.3
" " (" 4)	26 $\frac{1}{4}$	25 $\frac{2}{3}$	23.0	23.0

Bei der Beurteilung der Duplizierbarkeit soll man die nicht vollkommene Temperaturgleichheit der verschiedenen Schalen berücksichtigen. Die durchschnittlichen Temperaturen während obenerwähnter Versuchen waren wie folgt:

Schale Nr.	<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>	<u>4</u>	<u>5</u>	<u>6</u>	<u>7</u>	<u>8</u>
Temperatur, °C.	300	297	294	300	300	310	288	300

Es ist klar, dass die Schalen, deren Temperatur merklich von 300°C abweicht (nämlich Nr. 6 und 7) auch abweichende Versuchszeiten aufweisen. Die Zeiten, wonach wir einen Versuch als beendet betrachten können, sind weiter ziemlich gut duplizierbar. Dies ist auch bei dem Verdampfungsverlust der Fall. Weiter stellten wir fest, dass es, wenigstens für diese Öle, keinen Unterschied zwischen Aluminium- und Gusseisernen Schalen gibt.

Die von den Mustern aus Versuch 1 bestimmten Säure- und Verseifungszahlen, waren wie folgt:

Penna Bright Stock

	<u>Säurezahl</u>	<u>Verseifungszahl</u>
Al-Schale (Nr. 5)	8	58
" " (" 7)	9	55
Fe- " (" 6)	7	57
" " (" 8)	8	57

Synth. Bright Stock

	<u>Säurezahl</u>	<u>Verseifungszahl</u>
Al-Schale (Nr. 1)	9	51
" " (" 3)	7	47
Fe- " (" 2)	9	43
" " (" 4)	7	48

Auch bei den Säure- und Verseifungszahlen besteht kein wesentlicher Unterschied zwischen Aluminium- und Gusseisernen Schalen.

SCHLUSSEFOLGERUNG:

Die entwickelte Oxydationsapparatur gibt, wenn die Temperatur der Schalen gleich ist, bei den von uns gewählten Kriterien genügend duplizierbare Werte.

Bei einigen Versuchen wurden zwischen Penna Bright Stock und synthetischem Bright Stock weder in der Oxydationszeit, nach der starke Verdickung auftrat, noch in der Säure- und Verseifungszahl der gebildeten Produkte Unterschiede gefunden. Wohl wurde eine Differenz in Verdampfungsverlust festgestellt, was auf Grund des Unterschiedes in gesamtter Flüchtigkeit zu erwarten war.

Weiter zeigte das Oxydationsprodukt von synthetischem Bright Stock bei Zimmertemperatur mehr gummiartige elastische Eigenschaften als das Oxydationsprodukt von P. Bright Stock, das eine härtere Konsistenz hatte. Doch war das erste Produkt weniger klebrig als das oxydierte Penna Bright Stock.

GEPLANTE WEITERE UNTERSUCHUNG:

Wir werden versuchen die noch bestehenden Temperaturunterschiede zwischen Schale 6 und 7 zu beseitigen. Weiter werden wir noch einige andere Mineralöle untersuchen.

KORROSION.

Wegen einiger kleinerer Abänderungen und Reparaturen an den Heizelementen wurden diesen Monat keine Versuche ausgeführt.

Oktober 1943.

VI. DIE KONTINUIERLICHE HERSTELLUNG VON
KALKSEIFENFETTEN.

(Dipl. Ing. R. de Bruyn)

EINLEITUNG:

Die im Augustbericht angegebenen geplanten Arbeiten wurden ausgeführt.

Es wurde ein 15% Fett mit 2 Molen Wasser pro Mol. Seife gemacht, das, soweit Analysendaten vorliegen, gute Eigenschaften hat. Damit ist jedenfalls bewiesen, dass das gewählte Prinzip der kontinuierlichen Herstellung ausführbar ist.

ZUSAMMENFASSUNG DER UNTERSUCHUNG:

Beim Ausprobieren der Kühlung in den Rührwerken, worin das Fett zustandekommt und wobei nur Öl durchgepumpt wurde, zeigte sich, dass die Wärmeverluste viel grösser waren als wir berechnet hatten, dass sogar Wärme zugeführt werden musste um eine Ablassstemperatur von 80°C zu erhalten, obschon die Höchsttemperatur von den Kühlern nahezu 200°C betrug.

Damit hatten die Thermostaten, in denen das Zirkulationsöl der Kühler durch eine kochende Flüssigkeit auf Temperatur gehalten werden sollte, ihren Sinn verloren.

Da nun ausserdem diese Art der Temperaturregung sich als sehr träge erwies, wurde beschlossen zur einfachen Zirkulation mit heissem Öl überzugehen, was durch eine geringe Änderung der Thermostaten möglich ist. Es werden dazu die Ölspiralen aus den Gehäusern entfernt, während die Rückflusskühler und die Barostaten zu Aufrechterhaltung der Dampfspannung, bei denen die Flüssigkeiten bei den erwünschten Temperaturen kochen, in Wegfall kommen.

Es bedeutet dies in der Bedienung eine starke Vereinfachung.

Es zeigte sich weiter, dass die Temperatur des Verdünnungsöls, welches im Wartetank bis zu 200°C erhitzt werden kann, bis zum ersten Kühler, worin Stammfett und Verdünnungsöl gemischt werden, durch Leitungsverluste auf 100°C herabsinkt, wodurch die durchschnittliche Temperatur in genanntem Kühler zu niedrig wird.

Wir wollen nun einen Teil der elektrischen ^{Wärmeverluste} ~~Leistungen~~ von dem Wartetank auf die Leitung überbringen.

Bevor wir diese Änderungen anbringen liessen wollten wir aber versuchen zuerst ein 15% unverdünntes Fett mit dem vollen Verseifungswasser herzustellen um dabei sich zeigende etwaige sonstige Fehler in der Apparatur zugleich mitbeheben zu können.

Wir dürften dabei erwarten die erwünschten Temperaturen in den Kühlern erreichen zu können, weil ein Fett eine sehr schlechte Wärmeleitfähigkeit hat.

Diese Annahme hat sich vollends bestätigt. Zwar traten beim ersten Versuch einige Störungen auf. Unter andern frass das Endventil sich zweimal fest und brach zweimal eine Drucksicherheit, wodurch die ganze Apparatur sich entleerte, aber später wurde ein gutes Fett erhalten.

Beim zweiten und dritten Versuch lief die Apparatur nach der Einstellung etwa 5 Stunden einwandfrei. Die Analysendaten der Muster sind noch nicht vollständig. Folgende Ergebnisse wurden aber schon erhalten:

2. Versuch.

Zeit des Musterziehens	Säuregrad	Penetration	
		Unworked	Worked
13 Uhr	0,12	233	252
14 "	0,19	251	259
15 "	0,23	237	250
16 "	0,09	246	272
17 "	0,00	222	247

3. Versuch.

13 Uhr	0,26	209	238
14 "	0,28	209	244
15 "	0,30	237	256
16 "	0,37	242	261
17 "	0,34	250	266

Es zeigte sich also, dass der Säuregrad innerhalb der zulässigen Grenzen blieb, was unsere Befürchtungen, dass man eine Kalk-Ölmischung schwerlich genau dosiert verpumpen kann, vorläufig weggenommen hat.

Die Schwankungen in der Penetration sind zu gross. Die in Spezifikationen zulässigen Schwankungen werden meistens in der Höhe von 20 Punkten angegeben. Wir sollten uns aber nicht eher zufrieden geben, bis wir die Unterschiede in der Penetration worked auf 10 Punkte heruntergedrückt haben und der Unterschied in Penetration worked und unworked nahezu verschwunden ist.

Wenn man die erhaltenen Analysendaten besieht, erscheint das nicht unmöglich, wenn wir die Temperatur des Kühlwerks besser konstant halten können.

Ein diesbezüglich geprüftes Muster enthielt keinen freien Kalk. Farbe und Glanz des Fettes waren sehr gut. Die Transparenz des Musters war für ein Fett mit zwei Molen Wasser pro Mol. Seife auffallend gut.

Die Wassergehalte der Muster sind noch nicht ermittelt.

Nach dem dritten Versuch wollten wir ein 15% unverdünntes Fett kochen unter einschalten des Trockners um zu versuchen ein völlig transparentes Fett herzustellen.

Dieser Versuch musste leider abgebrochen werden. Der Antrieb der Zirkulationspumpe, die das Öl zur Erwärmung der Apparatur rundpumpt versagte, wodurch eine Überhitzung des Ofens und damit ein Durchschmelzen der elektrischen Wicklungen auftrat.

Es wurde nun beschlossen sämtliche geplante Änderungen zugleich mit der jetzt nötigen Reparatur ausführen zu lassen.

SCHLUSSFOLGERUNG:

1. Die Versuche haben uns gelehrt, dass es möglich ist sowohl zu verseifen als zu hydratieren unter einem höheren Druck als die auftretende Wasserdampfspannung.
2. Es sieht danach aus, dass es möglich sein wird, eine Kalk-Öl Mischung und Fettsäure mit so gleichmässigem Verhältnis unter Gegendruck zu verpumpen, dass ein genügend konstanter Säuregrad erreicht wird.

GEPLANTE WEITERE UNTERSUCHUNG:

Die Monostaten der Kühler sollen in einfachen Ölföfen verwandelt werden. Die Leitung des Verdünnungsöls muss gewickelt werden und der defekte Ofen repariert werden. Die Stopfbüchsen der Kühler sollen mit einer besseren Packung versehen werden.

Dann wollen wir die gemachten Versuche wiederholen um zu einer konstanten Penetration zu kommen.

Schliesslich soll der Trockner eingeschaltet werden um ein völlig transparentes Fett herzustellen.

Die bereits erhaltenen Muster sollen noch auf Stabilität untersucht werden.

Oktober 1943.

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

(Dr. J. J. Leendertse)

UNTERSUCHUNGSTHEMA: ANALYSE UND KENNZEICHNUNG EINIGER RHENANIA PARAFFINE.
(Fortsetzung von Seite VII-A-15).

EINLEITUNG:

Im Augustbericht (Seite VII-A-1 ff.) wurde die Untersuchung der Rhenania Paraffine V 1207, V 1208 und V 1209 nach der Methode von Gross & Grodde besprochen, wobei festgestellt wurde, dass die erhaltenen Hart- und Weichparaffinfraktionen deutliche Unterschiede sowohl in Molekulargewicht wie in zyklischem Charakter aufwiesen. Gleichzeitig wiesen wir darauf hin, dass die Paraffinuntersuchung (wenigstens zu unserem Zweck) nicht vollständig war, wenn nicht gleichzeitig die Eigenschaften der bei der Scheidung nach Gross & Grodde erhaltenen "Öle" bestimmt würden. Die Analyse der "Öle" aus V 1207, V 1208 und V 1209 ist nunmehr vorgenommen und nachstehend beschrieben.

Im Septemberbericht (Seite VII-A-10 ff.) wurde die Erweiterung der Untersuchung der Hart- und Weichparaffinfraktionen aus V 1207, V 1208 und V 1209 in der Richtung der genauen Gruppenanalyse und der Waterman-Analyse erwähnt. Dabei lag die Absicht vor einerseits eine klare Einsicht in die Bedeutung der für diese Produkte gefundenen Zahlen für Ringwert und Asymmetriewert zu gewinnen, andererseits Material zur Kontrolle und Revision der Waterman-Analyse zu sammeln. Diese Untersuchung ist beendet und das Ergebnis nachstehend beschrieben.

Ausser durch Analyse der Paraffinfraktion versuchten wir auch eine Einsicht in die Bedeutung der Ringwertzahlen zu erhalten durch Vergleich des Ringwertes mit dem zyklischen Charakter einer grossen Anzahl vollständig hydrierter Erdölfraktionen (der zyklische Charakter wurde in diesem Falle bestimmt durch genaue Elementaranalyse und Molekulargewichtsbestimmung). Es konnte ein deutlicher Zusammenhang zwischen Ringwert und Anzahl Ringe pro Molekül bzw. Prozentsatz der C-Atome in Naphthenstruktur festgestellt werden. Nachstehend wird hierauf weiter eingegangen und gleichzeitig geprüft in welchem Masse der Ringwert durch einen eventuellen Aromatgehalt der Produkte beeinflusst wird.

ZUSAMMENFASSUNG DER UNTERSUCHUNG:

1. Mit Rücksicht auf die geringen Mengen Produkt, die für die Untersuchung der Öle aus V 1207, V 1208 und V 1209 zur Verfügung standen, begnügten wir uns mit der Anwendung der Waterman-Analyse in der Ausführung der "Sundry Methods Book" Methode E 18. Um daneben ausser dem Ringwert auch noch den Asymmetriewert berechnen zu können, wurde ausserdem der Erstarrungspunkt bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Wie zu erwarten war, hatten die Öle unter einander ziemlich stark auseinandergehende Molekulargewichte; die Unterschiede in zyklischem Charakter dagegen sind nicht besonders gross. Die Öle besitzen noch einen ausgesprochen paraffinischen Charakter.

Tabelle 1.

Öl aus	n _D ²⁰	d 20/4	Spez. Refr. 20°C.	Anil. punkt °C.	Mol. Gew. m	Erst. punkt Ep °C	E 18: % der C-Atome in			Ringwert aus d und m	Asymmetriewert aus Ep und m
							Paraff. Strukt.	Naphth. Strukt.	Aromat. Strukt.		
Spindelölparaff., V 1207	1,4726	0,8499	0,3290	90,2	300	10-12	68	25	7	58	23
Leuchtgas-Maschinenparaff., V 1208	1,4913	0,8668	0,3268	95,6	386	4-5	63	28	9	83	41
Schwarzes Idom V 1209	1,4955	0,8960	0,3257	101,4	460	5-6	63	28	9	84	49

2. Die Hydrierung und die Analyse der Hart- und Weichparaffinfraktionen aus V 1207, V 1208 und V 1209 ist in genau derselben Weise fortgesetzt wie im vorigen Monatsbericht beschrieben.

Die Ergebnisse der Analyse und der Berechnung von Ringwert, Asymmetriewert, Anzahl Ringe pro Molekül und Anzahl Verzweigungen sind in Tabelle 2 zusammengestellt. Dabei ist zu bemerken, dass wir die Daten für die hydrierte Weichfraktion aus V 1209 von geringer Bedeutung erachten: während der Hydrierung ist das Glasgefäss im Autoklav gesprungen, wodurch höchstwahrscheinlich Verunreinigung des Produktes aufgetreten ist.

Bei den übrigen Produkten wurde nach der Hydrierung (bzw. Sulfonierung) immer mit Hilfe der früher erwähnten Reaktion mit Formaldehyd und Schwefelsäure die Anwesenheit von Aromaten kontrolliert; die Reaktion war immer negativ.

Aus dem gesammelten Material lässt sich folgendes schliessen:

- a) Die Hydrierung (bzw. Sulfonierung) hat die untersuchten Produkte was ihren Ringwert und Asymmetriewert anbelangt, nicht nennenswert geändert. Die nach Gross & Grodde erhaltenen Hart- und Weichparaffinfraktionen sind also, wenn auch nicht immer ganz aromatifrei, doch bei der Scheidung insofern von Aromaten (und etwaigen störenden fremden Elementen) befreit, dass R_w und A_w davon praktisch keinen Einfluss mehr erfahren.
- b) Der aus den Diagrammen der Waterman-Analyse gefundene zyklische Charakter der hydrierten Paraffinfraktionen weicht merklich von wirklichen (aus dem Wasserstoffgehalt abgeleiteter) zyklischen Charakter ab; n. a. w. der Zusammenhang zwischen Wasserstoffgehalt und spezifischer Refraktion, der den Waterman-Diagrammen zu grunde liegt, ist für diese Paraffinfraktionen nicht befriedigend. Ein deutliches Bild der Grösse dieser Abweichung gibt Abb. 5876-3-A4; bei Anwendung der Waterman-Analyse auf Paraffine findet man einen Prozentsatz Kohlenstoffatome in Naphthenstruktur, der 5 bis 6% zu niedrig ist, das heisst also dass man Paraffine die 5-6% Kohlenstoffatome in Naphthenstruktur enthalten nach den Waterman-Diagrammen ringenfrei findet.

Eine Revision der Waterman-Diagramme für gesättigte Fraktionen im allgemeinen folgt binnen kurzem.

Die Übereinstimmung zwischen der aus dem Ringwert - mittels unserer Diagramme - abgeleiteten und der wirkliche Anzahl Ringe pro Molekül ist zufriedenstellend.

- c) Ebenso wie die Asymmetriewerte lässt die Vergleichen der Anzahl Ringe pro Molekül nach dem spezifischen Parachor mit der wirklichen Ringanzahl einen sehr niedrigen Verzweigungsgrad der Produkte erwarten. Die negativen Werte für die Anzahl tertiärer C-Atome pro Molekül leiten darauf hin, dass gleichzeitig mit der Revision der Diagramme betr. den Zusammenhang zwischen spezifischer Refraktion, Molekulargewicht und Anzahl Ringe pro Molekül auch die entsprechenden spezifischer Parachor-Diagramme zu revidieren sind.
- d) Schliesslich kann noch bemerkt werden, dass die spezifische Dispersion der Paraffinfraktionen auch nach vollständiger Sättigung noch 98-99 beträgt, während diese für gesättigte Öle unserer Erfahrung gemäss meistens 96-97 ist. Dies kann von Bedeutung sein für die richtige Beurteilung des Sättigungsgrades von nahezu-gesättigten-Erdölprodukten auf Grund von Dispersionsdaten.

3. Der im Septemberbericht (Seite VII-A-12) angegebene Zusammenhang zwischen Ringwert, Molekulargewicht und Prozentsatz C-Atome in Naphthenstruktur konnte näher bestätigt werden an Hand einiger Daten für hydrierte Erdölfraktionen, die dem bekannten Werk des "Bureau of Standards" in Washington betreffend die Untersuchung eines Midcontinent Öles entnommen wurden +).

Die Prozentsätze C-Atome in Naphthenstruktur aus der spezifischen Refraktion und dem Molekulargewicht (Waterman-Diagramm) sowie diejenigen aus dem Ringwert und Molekulargewicht sind neben einander in Tabelle 3 aufgenommen; sie stimmen auch hier innerhalb 1-2% überein.

In Tabelle 4 ist für einige aromathaltigen Öle die Veränderung angegeben, welche der Ringwert bei Hydrieren erfährt. Das Zahlenmaterial betrifft sowohl Öle von verschiedenem Typus aus unserer eigenen Sammlung wie Literaturdaten +). Die Veränderung ist ausgedrückt pro % C in Aromatstruktur.

Aus Tabelle 4 ist ersichtlich, dass das "Inkrement" von 1% C in Aromatstruktur zum Ringwert nicht konstant ist und in unserem Fall zwischen 1,4 und 2,1 schwankt.

SCHLUSSFOLGERUNG:

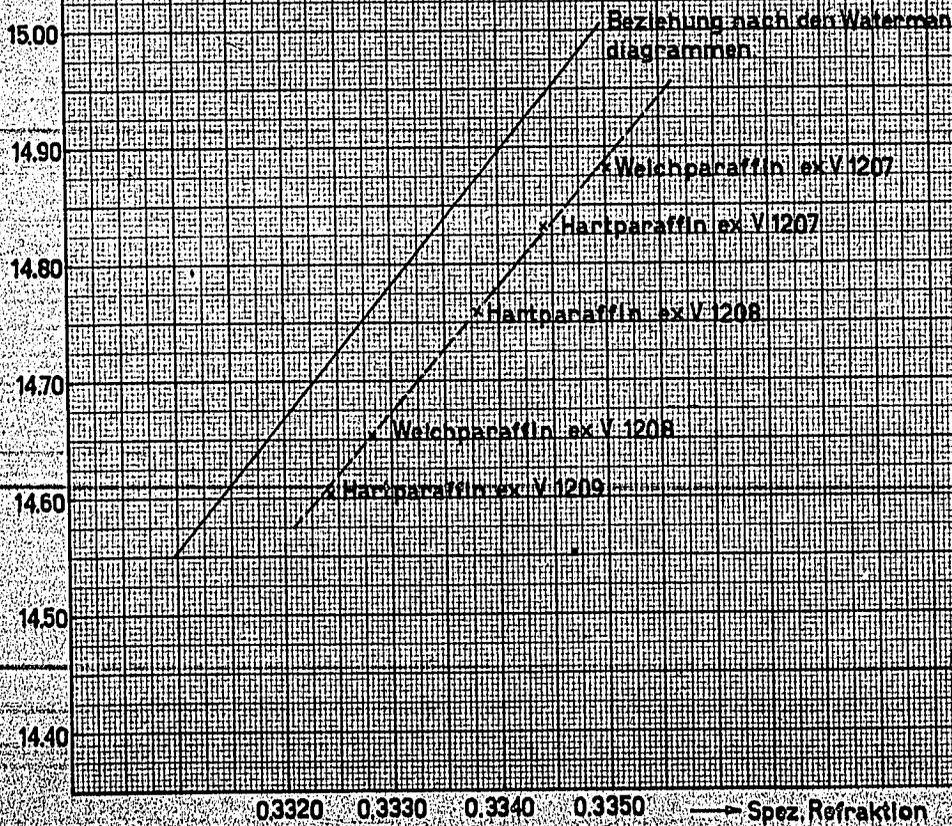
Die Untersuchung der bei der Scheidung nach Gross und Grodde aus den Rhenania Paraffinen V 1207, V 1208 und V 1209 erhaltenen Öle wies nach, dass diese wohl erheblich in Molekulargewicht, doch nicht wesentlich in chemischer Zusammensetzung differierten.

Eine eingehende Untersuchung der Hart- und Weichparaffinfraktionen aus V 1207, V 1208 und V 1209 ergab, dass die Scheidung nach Gross & Grodde Produkte lieferte, die genügend aromatfrei sind für eine richtige Beurteilung auf Grund von Ringwert- und Asymmetrierwertergebnissen. Die Untersuchung lehrte auch, dass Anwendung der Waterman-Analyse auf Paraffine einen Wert für den Prozentsatz der C-Atome in Naphthenstruktur gibt, der 5 bis 6% zu niedrig ist. Die Paraffinfraktionen waren nicht oder praktisch nicht verzweigt. Hydrierung von aromathaltigen Produkten senkt den Ringwert um 1,4 bis 2,1 pro % C in Aromatstruktur.

+) B. J. Mair und C. B. Willingham, J. Res. Nat. Bureau of Standards 1938, 21, 573.

%H
↑

BEZIEHUNG ZWISCHEN WASSERSTOFFGEHALT UND SPEZIFISCHE
REFRAKTION FÜR EINIGE VÖLLIG HYDRIERTE PARAFFINFRAKTIONEN



03320

03330

03340

03350

— Spez. Refraktion

5876-3-B

GEPLANTE WEITERE UNTERSUCHUNG:

Prüfung des Einflusses der Versuchsbedingungen auf die Ergebnisse der Scheidung nach Gross & Grodde.

Revision der Waterman-Diagramme für gesättigte Produkte; Vermehrung des Zahlenmaterials mit Daten von einigen Paraffinen anderer Herkunft.

Sammeln von Zahlenmaterial zur Feststellung welchen Anteil der zyklische Charakter an den Ergebnissen für den Asymmetriewert hat; Prüfung des Einflusses des Verzweigungsgrades an sich auf den Asymmetriewert.

Anpassung der Parachermethode zur Bestimmung des Verzweigungsgrades an die abgeänderten Waterman-Diagramme für gesättigte Produkte.

Mit Tabellen.

001214

Tabelle 2.

Produkt	70 n _D	d 70/4	Anilin- punkt °C	Mol. Gew.	Elem. Zusamm.		Dispers. x 10 ⁴		Oberfl. spann. Dynes/ cm (70°C)	Spez. Parachor (20°)	Spez. Refr. (20°)	Erstarr- punkt °C	Ring- wert aus d & n _D	Asymm. wert aus E und n _D	Anzahl Ringe pro Mol.				Anzahl tert. C-Atome pro Mol.
					% H	% C	n _D ⁿ F _D	n _D ⁿ F _D							aus % H	aus Ring- wert	aus Water- man-D.	aus spez. Para- chor	
Spindeläparaff. V 1207																			
Hartfraktion										0,3345			3	0		0,09	0,00	-	-
vor Hydrierung	1,43133	0,7717	117,9	353	-	-	-	-	-	-			3	1	0,02	0,09	0,00	0,01	0
nach "	1,43162	0,7723	118,2	362	14,83	85,10	76,0	98,4	26,27	2,921	0,3344		3						
Weichfraktion																			
vor Hydrierung	1,42841	0,7661	111,5	320	14,85	85,08	75,4	98,4	-	-	0,3349		2	4	0,10	0,05	0,00	-	-
nach "	1,42822	0,7657	111,8	314	14,88	85,06	75,5	98,6	25,71	2,931	0,3350		3	3	0,06	0,08	0,00	0,02	0,4
Leichtes Masch.- Äparaff. V 1208																			
Hartfraktion										0,3336	(60°) ¹		4	2	0,06	0,14	0,00	-	-
vor Hydrierung	1,43532	0,7798	123,0	407	14,76	85,13	76,7	98,4	-	-	-		4	2	0,06	0,14	0,00	-	-
nach "	1,43527	0,7794	123,8	407	14,76	85,12	77,0	98,0	27,20	2,920	0,3338		4	2	0,06	0,14	0,00	0,17	1
Weichfraktion																			
vor Hydrierung	1,4373	0,7855	117,9	392	14,58	85,17	77,3	98,6	27,02	2,892	0,3325		12	13	-	-	-	-	-
nach "	1,43690	0,7845	119,9	383	14,64	85,28	76,5	97,5	-	-	0,3327		12	13	0,38	0,38	0,15	-	-
nach Hydr. + Sulf.	1,43689	0,7842	(118,9) ¹	380	14,65	85,27	77,0	98,2	26,94	2,895	0,3328		12	13	0,36	0,38	0,15	0,33	0
Schweres Masch.- Äparaff. V 1209																			
Hartfraktion										0,3325			8	7	-	0,33	0,00	-	-
vor Hydrierung	1,44130	0,7856 (80°)	129,1	493	-	-	-	-	-	-	-		8	7	-	0,33	0,00	-	-
nach "	1,44092	0,7914	129,2	495	14,60	85,30	78,3	98,9	29,17	2,901	0,3324		7	7	0,31	0,29	0,00	0,02	3
Weichfraktion																			
vor Hydrierung	1,44719	0,8043	122,8	475	-	-	81,2	100,9	-	-	0,3311		22	24	-	0,85	0,45	-	-
nach "	1,44725	0,8041	(128,9) ¹	-	14,34	85,45	78,0	97,0	27,50	2,840	0,3312		-	-	-	-	-	-	-

*) $dp/dt = 2 \times 10^{-4}$ pro °C (siehe auch Note in Tabelle 1 Septemberheft 1934).

1) nicht sehr genau bekannt.

Tabelle 3.

Hydr. Öl ¹⁾	Mol. Gew.	% C-Atome in Naphten- struktur	
		nach Water- man-Diagr.	aus R _w und Mol. Gew.
B-19-H	329	67	etwa 69
C-20-H	353	66	67
C-(26+27)-H	376	59	59
C-30-H	384	55	54
C-33-H	393	49	49
C-35-H	396	45	44
C-37-H	402	39	40
C-24-H	417	30	31
E-25-H	455	49	etwa 50

¹⁾ B. J. Mair & C. B. Willingham, J. Res. Nat. Bureau of Standards 1938, 21, 573.

Tabelle 4.

Öl	Mol. Gew.	% C in Aro- matstruktur	Rückgang in R _w bei Hydr. pro % C in Arom. strukt.
Tarakan I	305	36	1,7
"			
vorvariirt	309	32 ⁵	1,7
Id. hydr.	305	22	1,8
" "	302	13	2,0
Tarakan II	248	28	1,6
Penna IV	297	9	1,4
Penna VI	428	9	1,6
Southern V	343	24	2,1
Bilik IV	299	10	1,4
Bilik VII	480	13	1,9
Oklahoma V	474	14 ⁵	1,8

10.10.1943

VII.A. ANALYSE UND KENNZEICHNUNG DER GRUNDSTOFFE
FÜR DIE POLYMERISATION.

(Ir. J. Verheus)

UNTERSUCHUNGSTHEMA: UNTERSUCHUNG DER STRUKTUR DER IN
SPALTDESTILLATEN VORKOMMENDEN UNGE-
SÄTTIGTEN VERBINDUNGEN.

Analyse von Fraktionen von Rhenania und Balikpapan
Spaltdestillaten mittels des Raman-Spektrums (Dr. J. Bein-
tema).

EINLEITUNG:

Bei der vergleichenden Untersuchung von Plateau-
und Übergangsfractionen aus einem "guten" und einem
"schlechten" Spaltdestillat sind bis heute keine deut-
lichen Unterschiede hervorgetreten. Sowohl was die Oxy-
dationsgeschwindigkeit mit Peressigsäure betrifft wie
in bezug auf die Lage der physikalischen Konstanten wie
Brechungsindex, Dichte u. dgl. weisen übereinstimmende
Fraktionen grosse Ähnlichkeit auf. Weiter wiesen die
Eigenschaften der Plateaufractionen darauf hin, dass
diese hauptsächlich aus unverzweigten α -Alkanen bestehen.
Die Struktur des Kohlenstoffskellets wurde durch Vergleich-
ung der physikalischen Konstanten der hydrierten Plateauf-
ractionen mit denen der betreffenden n-Alkane bestätigt.
Es lag in der Absicht mit Hilfe des Raman-Spektrums eini-
ger Plateaufractionen (auch nach Hydrierung) diesen Re-
sultaten, wenn möglich, neuen Anhalt zu geben und gleich-
zeitig zu prüfen, ob auf diesem Wege vielleicht Diffe-
renzen zwischen dem guten und dem schlechten Spaltdestil-
lat hervortreten würden.

ZUSAMMENFASSUNG DER UNTERSUCHUNG:

Der benutzte Spektrograph war ein Zeiss Qu 24
Quarzspektrograph. Als Lichtquelle diente eine Queck-
silberlampe; zur Erregung des Raman Spektrums wurde die
blaue Linie (4358 Å) angewandt.

Die zu untersuchende Flüssigkeit wurde in eine
Raman Kuvette eingebracht, bestehend aus einem Quarzrohr
(Länge 18 cm, inn. \varnothing 3,7 cm), das in die optische Achse
des Spektrographen gestellt war. Das nach dem Spektro-
graphen gewendete Ende war durch eine planparallele Glas-
scheibe abgeschlossen; das andere war schwarz gelackt,
konisch verengt und umgebogen. Am letzteren Ende war ein
kleiner Destillierapparat angeschmolzen, bestehend aus
zwei Gefässen, wovon das am nächsten zum Raman-Rohr be-
findliche als Empfänger diente. Die Flüssigkeit wurde,
nach Evakuierung des Apparates, quantitativ in den Emp-

fänger destilliert und nach Homogenisierung durch Schütteln in das Raman-Röhr übergebracht. Auf diese Weise erreicht man, dass die Flüssigkeit von festen oder höhermolekularen flüssigen Verunreinigungen befreit wird, die durch Reflektion oder Fluoreszenz stören würden, während übrigens die Zusammensetzung des Musters unverändert bleibt. Vor der Beleuchtung wurde wieder ein wenig Luft zugelassen um zu verhindern, dass die Flüssigkeit während der Beleuchtung zurückdestilliert.

Lichtquelle und Raman-Röhr befanden sich in den beiden Brennpunkten eines elliptischen zylindrischen Reflektors um möglichst viel Licht in das Raman-Röhr zu werfen. Um das Raman-Röhr herum befindet sich ein Kühlmantel, wodurch eine gesättigte Lösung von Natriumnitrit strömt um einerseits die Wärmestrahlung, andererseits die ultraviolette und violette Strahlung der Quecksilberlampe zu absorbieren. Die Nitritlösung gibt die absorbierte Wärme wieder in einer wasserumströmten Kühlspirale ab.

Bei dabei aufgenommenen Spektrogrammen galten folgende Bedingungen:

Expositionszeit	16 St.
Spaltweite Spektrograph	0,02 mm
Öffnungsverhältnis der Kamera	1:10

Es wurden Aufnahmen gemacht von C₇-Plateaufractionen eines "guten" Rhenania Spaltdestillats (V 1191), eines "schlechten" Rhenania Spaltdestillats (V 1190) und eines Balik Papan Spaltdestillats (TMC 8130). Zum Vergleich wurde auch das Raman-Spektrum von n-Heptan-1 aufgenommen. Weiter wurden von denselben Fraktionen nach Hydrierung Spektrogramme gemacht, wobei n-Heptan als Vergleichssubstanz diente. (Siehe A-955).

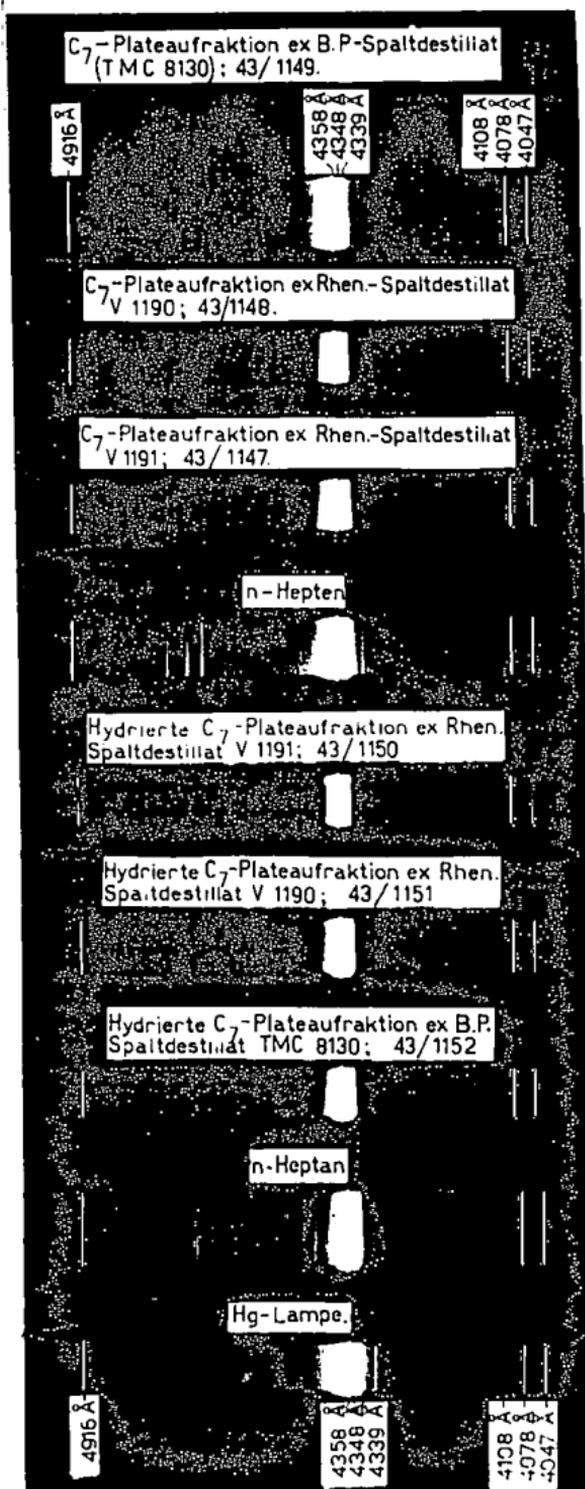
Bei Betrachtung der Reproduktionen der Spektrogramme ist folgendes zu bemerken:

1. Es gibt keine kennzeichnenden Unterschiede zwischen den Spektren der Fraktion aus V 1190 und der aus V 1191; beide weisen grössere Ähnlichkeit mit dem von n-Heptan-1 auf, was auch vom Spektrum der Fraktion aus dem B.P. Produkt gesagt werden kann.
2. Die Spektren der drei hydrierten Fraktionen sind nahezu identisch und entsprechen ganz dem von n-Heptan.

SCHLUSSEFOLGERUNG:

Die Raman-Spektren von C₇-Plateaufractionen aus einem guten und einem schlechten Rhenania Spaltdestillat bringen keine kennzeichnenden Differenzen ans Licht. Die Fraktionen geben, ebenso wie eine solche Fraktion aus einem B.P. Spaltdestillat, praktisch ein ähnliches Spektrum wie n-Heptan-1.

RAMAN-SPEKTRA



Die Raman-Spektren obengenannter Fraktionen nach Hydrierung geben ebensowenig Anhaltspunkte für eine Erklärung des verschiedenen Verhaltens bei der Polymerisation. Wie zu erwarten war, weisen die Spektren eine grosse Ähnlichkeit mit dem von n.Heptan auf.

GEPLANTE WEITERE UNTERSUCHUNG:

Die Aufnahmen werden teilweise noch wiederholt werden, nachdem einige Verbesserungen in der Apparatur angebracht worden sind, wodurch die Intensität der Ramanlinien gesteigert, doch die des kontinuierlichen Hintergrundes geschwächt werden wird. Weiter liegt es in der Absicht auch einige Übergangsfractionen von guten und schlechten Spaltdestillaten mittels des Raman Spektrums gegenseitig zu vergleichen.

Oktober 1943.

VII C - 12 -

VII-C. POLYMERISIEREN.

(Dr. Ir. H. A. van Westen)

(Drs. H. J. Tadema)

UNTERSUCHUNGSTHEMA: EINFLUSS VON ZUSÄTZEN FLÜSSIGEN
KOHLENWASSERSTOFFMATERIALS AUF
DEN POLYMERISATIONSVORGANG UND
DIE EIGENSCHAFTEN DER POLYMERISATE.

EINLEITUNG:

Bereits früher (siehe Julibericht, Seite 1 D 49) wurde von uns festgestellt, dass verhältnismässig geringe Mengen von unaren als normalen α -Olefinen bei Zusatz zu einem zu polymerisierenden Gemisch die Polymerisation wesentlich verzögern und die Ausbeute an Schmieröl sowie dessen Eigenschaften unvünstig beeinflussen können.

ZUSAMMENFASSUNG DER UNTERSUCHUNG:

Wir führten einige Polymerisationsversuche aus, wobei wir dem Ausgangsmaterial Cyclohexen bzw. Hexadien 2-4 oder Penten-2 zusetzten. Bereits vor Jahren wurden bei der Polymerisation von Spaltdestillaten aus Balikpapan Paraffin auch verschiedene fremde Olefine zugesetzt. In Tabelle 1 wird eine Übersicht der verschiedenen Resultate gegeben in bezug auf den Einfluss auf die Polymerisationsreaktion an sich. Alle Polymerisationen wurden bei 20°C in Glasapparatur ausgeführt.

Tabelle 1.Polymerisationen mit extra Zusatz fremder Olefine.

Spaltdestillat V 1194 (TMC 2731)							
Zugesetztes Olefin	kein	Hexadien-1-5	Penten-2	Hepten-3	Hexadien-2-4	Cyclohexen	-
" " Gew. %	0	3	5	4,5	5	5	
Verbrauch AlCl ₃ , "	6	6	9	8	0	9	
Reaktionsdauer, St.	10½	10½	11	16½	11	10½	
Balik Papan Schmitzparaffin, Spaltdestillat Fraktion < 75°C, TMC 8397							
Zugesetztes Olefin	kein	-	-	-	Hexadien-2-4	Cyclohexen	3 Methylpenten
" " Gew. %	0				10	10	10
Verbrauch AlCl ₃ , "	5½				7	7	7
Reaktionsdauer, St.	5½				5½	5½	5½
Balik Papan Spaltdestillat TMC 8130							
Zugesetztes Olefin	kein	-	Hexen-2	-	Hexadien-2-4	Cyclohexen	3 Methylpenten
" " Gew. %	0		10 25		10	10	10
Verbrauch AlCl ₃ , "	4½		6½ 9		6	5	6
Reaktionsdauer, St.	4½		5½ 8		5	5½	6½

Zu Tabelle 1 ist folgendes zu bemerken:

Der Einfluss sämtlicher zugesetzten Stoffe, mit Ausnahme von Hexadien-1-5 ist derart, dass die Reaktionsdauer verlängert wird und mehr $AlCl_3$ benötigt ist. Dabei ist der Einfluss auf die drei untersuchten Spaltdestillate ähnlich und auch quantitativ vergleichbar (vgl. die Werte für Hexadien-2-4 und Cyclohexen). Man bekommt gewissermassen den Eindruck, dass das Spaltdestillat V 1194 relativ am stärksten beeinflusst wird, denn dabei wurde nur die Hälfte an fremdem Olefin zugesetzt, im Vergleich zu den anderen Spaltdestillaten, während der Einfluss auf die Reaktion ungefähr gleich stark ist.

Der Einfluss der verschiedenen Olefine ist unter einander wenig verschieden (Hexadien-1-5 wieder ausgenommen). Man kann die Ergebnisse am besten wie folgt quantitativ vergleichen:

Die Polymerisationen von Spaltdestillat V 1194 wurden immer so ausgeführt, dass während der ersten $1\frac{1}{2}$ Stunden 6% $AlCl_3$ zugesetzt wurden. Danach haben wir das Gemisch einige Stunden reagieren lassen und erst wenn nach insgesamt 4 Stunden die Bromzahl nicht genügend gefallen war wurde mehr $AlCl_3$ gebraucht. Die Bromzahl nach 4 Stunden Reaktionsdauer haben wir als Mass für die Verzögerung, welche die Polymerisation erfährt, angenommen. Für das Spaltdestillat an sich ist sie vor der Reaktion 100. (bestimmt nach der Bromid-Bromat-Methode). In Gegenwart von fremden Olefinen fanden wir für die Bromzahl nach 4 Stunden:

mit 5% Cyclohexen	66
" 5% Hexadien-2-4	53
" 5% Penten-2	53
" 4,5% Hepten-3	38
" 3% Hexadien-1-5	17
ohne Zusatz	20

Hexadien-1-5 hat keinen verzögernden Einfluss auf die Polymerisation. Die beiden doppelten Bindungen beeinflussen einander offenbar nicht, denn es reagiert wie ein (zweifaches) α -Olefin.

Bei der Polymerisation mit Cyclohexen und mit Hexadien-2-4 blieb nach Abgiessen der Reaktionsoberschicht etwa die Hälfte der Reaktionsmischung als feste Masse zurück. Wir haben diese mit aromatfreiem Benzin 60/80 geschüttelt, wobei noch eine erhebliche Menge Öl gewonnen wurde. Dieses Öl wurde in der üblichen Weise aufgearbeitet und untersucht. Die Eigenschaften der erhaltenen Öle sind in Tabelle 2 zusammengefasst. Die durch Extraktion des Schlammes mit Benzin erhaltenen Ölfractionen sind mit dem Index II bezeichnet.

Tabelle 2.

Polymerisationsversuche Spaltdestillat V 1194
(TMC 2731) mit Cyclohexen und Hexadien-2-4.

Versuch Nr. Zugesetzt	78 5 Gew.% Cyclohexen		79 5 Gew.% Hexadien-2-4	
<u>Polymerisation:</u>				
Temperatur, °C	20		20	
AlCl ₃ (Pernis), Gew.%	9		8	
Reaktionsdauer, St.	10½		11	
Endbromzahl	2,6		2,5	
<u>Ausbeute:</u>	1	11	1	11
Oberschicht auf Grundst., Gew.%	57	24	58	17
Konzentrat auf gelaugt. Oberschicht, Gew.%	74	91	75	100
Idem auf Reaktionsoberschicht	73	89	73	98
Idem auf Grundstoff	42	22	43	17
<u>Eigenschaften Öl:</u>				
E 50	43	47	55	49
V _k 100°F, cS	718	741	911	809
V _k 210°F, "	42,2	43,9	50,2	46,5
V.I.	104	105	105	105
Flammpunkt PM. Zerschl., °C	266	235	263	191
Farbe, Union	2+	4	2½+	2½
Conradson Carbon Rückstand, g	0,15	0,35	0,19	0,29
Asche, Gew.%	0	0,06	0	0
d ₂₀ ⁴	0,876	0,878	0,875	0,877

Wenn wir diese Zahlen mit Tabelle 1 auf Seite I D -40 (im Maibericht) vergleichen, so ergibt sich an erster Stelle, dass diese Versuche was die Ausbeute anbelangt mit denen mit Hepten-3 vergleichbar sind. Darin wurde gleichfalls eine sehr grosse Menge Schlamm gefunden, aber diese wurde nicht mit Benzin behandelt. Wir können also nur die Ausbeuten unter 1 mit denen des Versuchs mit Hepten-3 vergleichen.

Sowohl mit Cyclohexen wie mit Hexadien-2-4 bleibt dann noch mehr Öl im Schlamm zurück als mit Hepten-3, denn die Menge Oberschicht auf Grundstoff ist noch etwas geringer. Nimmt man die Ausbeuten von 1 und 11 zusammen, so sind sie erheblich höher und kommen ziemlich dicht in der Nähe des Spaltdestillats ohne Zusatz zu liegen.

Die Eigenschaften der Ölfractionen I und II sind weiter praktisch ähnlich. Sie stehen im gleichen Verhältnis zu den Eigenschaften des Polymerisats des Spaltdestillats an sich wie die vom Hepten-3-Versuch, haben nämlich eine erheblich niedrigere Viskosität bei 50°C., nahezu denselben V.I., einen etwas besseren Conradson Carbon Rückstand. Die Dichten der Öle II (aus dem Schlamm) sind etwas höher als die direkt erhaltenen, aber sie weichen nur sehr wenig von denen beim Kontrollversuch ab.

Das Polymerisat des Versuches mit Penten-2 wird nunmehr weiter aufgearbeitet.

ZUSAMMENFASSUNG DER UNTERSUCHUNG:

Es wird eine Übersicht gegeben von dem Einfluss von Hexadien-1-5, Penten-2, Hexen-2, Hepten-3, Hexadien-2-4, Cyclohexen und 3-Methylpenten auf die Polymerisierung von drei verschiedenen Spaltdestillaten. Hexadien-1-5 beeinflusst die Reaktionsgeschwindigkeit nicht, alle anderen untersuchten Olefine geben eine wesentliche Verzögerung, die durch Anwendung von mehr $AlCl_3$ zu kompensieren ist.

Die bei der Polymerisation von Spaltdestillat V 1194 (TMC 2731) mit Cyclohexen und Hexadien-2-4 erhaltenen Produkte wurden näher untersucht. Sie zeigen viel Übereinstimmung mit den Produkten aus einem Versuch mit Hepten-3 (siehe Maibericht, Seite I D -40).

GEPLANTE WEITERE UNTERSUCHUNG:

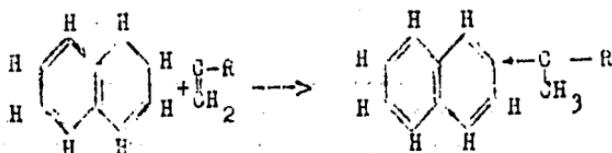
Aufarbeiten und Untersuchen des Polymerisats mit Penten-2. Versuche unter Zusatz von Hepten-1 und Hepten-2. Untersuchung des Ringgehaltes des Polymerisats mit Cyclohexen. Absondern des Öls aus dem Reaktionsschlamm und Untersuchung derselben.

Oktober 1943.

VII C. POLYMERISIEREN.(Dr. Ir. H. A. van Westen)
(Mrs. H. J. Tadema)UNTERSUCHUNGSTHEMA: ALKYLIERUNG VON NAPHTHALIN.Theoretischer Teil.

Wenn man Mischungen von normalen α -Olefinen mit Naphthalin unter Einfluss von $AlCl_3$ reagieren lässt, entstehen praktisch nur Alkylierungsprodukte von Naphthalin. Die gegenseitige Polymerisation der Olefine scheint in diesen Mischungen nahezu nicht stattzufinden. Wir stellten fest, dass man ein Reaktionsprodukt erhält, in dem durchschnittlich nahezu ebensoviel Seitenketten pro Naphthalinkern anwesend sind wie mit dem ursprünglichen Mischverhältnis Olefin : Naphthalin übereinstimmt. Anscheinend verläuft also die Einführung einer folgenden Seitenkette in das Molekül, auch wenn dies bereits teilweise alkyliert ist, noch ebenso leicht wie Anlagerung des ersten Olefinmoleküls. Wenn man annimmt, dass Einführen einer Seitenkette immer gleich leicht verläuft, dass dies also ganz unabhängig von Alkylierungsgrad des Naphthalinkerns wäre, so lässt sich das gegenseitige Verhältnis der Mengen Moleküle mit verschiedener Anzahl Seitenketten wie folgt berechnen:

Angenommen wird, dass die Reaktion unter Sättigung der Doppelbindung des Olefins verläuft, also wie folgt:



Wahrscheinlich bilden sich dabei verzweigte Seitenketten, aber für die Berechnung der Reaktion ist das nicht von wesentlicher Bedeutung. Wenn man aber einen solchen Reaktionsmechanismus annimmt, kommt man zu der Folgerung, dass höchstens 6 Seitenketten angelagert werden können.

Für die Anlagerung jeder Seitenkette nehmen wir an, dass die Reaktionsgeschwindigkeit der Konzentration des Olefins und der der (wohl oder nicht alkylierten) Naphthalinkerne proportional ist. Wenn also die Reaktionsgeschwindigkeit unabhängig ist von Alkylierungsgrad, gilt für jede Stufe der Alkylierung:

$$\frac{dn}{dt} x = + knn_{x-1} - knn_x$$

Wir haben hierin mit n_0, n_1, n_2 , usw. die Konzentration der Moleküle mit 0, 1, 2 usw. Seitenketten (im allgemeinen für x Seitenketten n_x) bezeichnet. Die Konzentration des Olefins sei n , die Zeit t , die Reaktionskonstante k . Diese Reaktionskonstante umfasst also den Einfluss von Temperatur, Lösungsmittel, Katalysator, usw.

$\frac{dn_x}{dt}$ stellt dann die Geschwindigkeit dar, mit

der n_x verändert. Diese ist aus zwei Gliedern zusammengesetzt, wovon das erste, $+kn n_{x-1}$, die Zunahme von n_x infolge der Reaktion (+) $n_{x-1} + n \rightarrow n_x$ und die zweite, $-kn n_x$, die Abnahme von n_x infolge der Reaktion $n_x + n \rightarrow n_{x+1}$ darstellt.

Wenn wir annehmen $kn dt = dz$, so können wir die Formel schreiben in der Form

$$\frac{dn_x}{dz} + \frac{n_x}{n} = n_{x-1}$$

Die Formel für die Produkte mit acht Seitenketten wird etwas anders, weil dabei die Abnahme durch weiteres Reagieren fehlt. Diese wird also:

$$\frac{dn_8}{dz} = + n_7$$

Für noch nicht substituiertes Naphthalin gilt ($x=0$):

$$\frac{dn_0}{dz} = - n_0$$

Hier findet keine Zunahme statt und fehlt also das entsprechende erste Glied.

Die Konzentration der Olefine (n) kommt in sämtlichen Formeln nur in z -vor und zwar derart, dass alle Reaktionsgeschwindigkeiten direkt proportional sind mit n . Das Verhältnis der Reaktionsgeschwindigkeiten gegenseitig ist also ganz unabhängig von der Olefinkonzentration. Der Verlauf der Reaktion wird also nicht dadurch beeinflusst, ob wir in Verdünnung arbeiten oder nicht, und ob alle Olefine auf einmal zugesetzt oder allmählich zutröpfelt werden. Das Reaktionsprodukt ist immer gleich, vorausgesetzt, dass man die reagierenden Mischungen bei einem gleichen Wert z vergleicht, wobei z also durch

$$z = \int kn dt$$

definiert wird. Für die Veränderung der Konzentration der Olefine kann man gleichfalls wohl eine Formel aufstellen, aber dies wäre nur nötig wenn der Verlauf der

+) Der Kürze halber, bezeichnen wir hier die Molekülart mit demselben Buchstaben wie ihre Konzentration.

Reaktion mit der Zeit studiert werden sollte. In diesem Fall interessierten uns nur die Verhältnisse der verschiedenen Molekülarten nach vollständiger Reaktion. Diese können auch ohne Kenntnis der Olefinkonzentration berechnet werden.

Wenn wir die Reaktionsformeln integrieren, erhalten wir die nachfolgenden Formeln:

$$n_0 = e^{-z}$$

$$n_x = \frac{z^x}{x!} \cdot e^{-z}$$

$$n_g = 1 - e^{-z} \left(1 + 2 + \frac{z^2}{2!} + \dots + \frac{z^7}{7!} \right)$$

Dabei ist für die Anfangskonzentration des Naphthalins = 1 angenommen, für die der alkylierten Produkte = 0. In Molekularverhältnissen ausgedrückt ist dann die Summe von n_0 bis einschl. n_8

$$\sum_0^8 n_x = 1$$

Die Mengen alkylierte Produkte sind also Funktionen von z allein. Geht man von einer anderen Olefinkonzentration (n) aus, so werden dieselben Zusammensetzungen des Reaktionsgemisches immer bei einem gleichen Wert z erreicht, aber bei verschiedenen Werten für t , also nach verschiedenen Zeiten. Lässt man ein Gemisch völlig reagieren, so sind folgende Fälle zu unterscheiden:

- die Olefinkonzentration war anfänglich so gross, dass pro Molekül Naphthalin 8 oder mehr Moleküle Olefine kommen;
- n war anfänglich kleiner als 8.

Im Falle a reagiert das Gemisch bis alles Naphthalin achtfach alkyliert worden ist. Die oben gefundenen Formeln gelten dann für den Fall, dass man die Reaktion unterbrechen sollte und dieser Fall ist für uns von weniger Interesse.

Im Falle b reagiert das Gemisch bis alles Olefin verbraucht worden ist. Die dann erreichte mittlere Anzahl Seitenketten pro Kern wird also durch das Verhältnis Gesamtolefin / Anfangskonzentration Naphthalin bedingt. Dadurch wird

dann gleichzeitig der Wert z festgesetzt, denn man kann x durchschn. aus den obigen Formeln für n_0 bis einschl. n_8 berechnen als:

$$x_{\text{durchschn.}} = \sum_{n=1}^8 x_n \cdot n_x = (z \cdot e^{-z} + \frac{z^2}{2!} \cdot 2 \cdot e^{-z} \dots + \frac{z^7}{7!} \cdot 7 \cdot e^{-z}) +$$

$$8 - 8(e^{-z} + z \cdot e^{-z} \dots + \frac{z^7}{7!} \cdot e^{-z})$$

$$x_{\text{durchschn.}} = 8 - e^{-z} (8 + 7z + \frac{6}{2!} z^2 \dots + \frac{1}{7!} z^7)$$

Wenn die Anfangskonzentration der Olefine = N ist (für das Naphthalin hätten wir diese = 1 angenommen) so wird $x_{\text{durchschn.}} = N$ und wird z durch diese Formel bedingt. Obwohl z daraus nicht für jeden Wert von N direkt berechnet werden kann, kann man wohl für jeden Wert von z das zugehörige $x_{\text{durchschn.}}$ finden. Trägt man diese Werte graphisch auf, so findet man umgekehrt in diesem Diagramm für ein gegebenes N das z und damit also mittels der Formeln für n_0 bis einschl. n_8 auch sämtliche Konzentrationen der verschiedenen alkylierten Produkte.

Wir haben diese Berechnung ausgeführt für die Werte von z von 1 bis einschl. 10. In Tabelle 1 werden die Werte n_x , also die molekularen Konzentrationen der alkylierten Produkte (in Verhältnissen zu 1), zusammengestellt. Diese Werte sind in Diagramm 5876-4-B4 in Mol. Prozenten aufgetragen. Tabelle 2 gibt den Wert von x_n , die das ist/in jedem Alkylierungsprodukt gebundene Olefinmenge. Die Summe dieser Werte für ein gleiches z ergibt das bei diesem z gehörige $x_{\text{durchschn.}}$, also die mittlere Anzahl Seitenketten im Reaktionsgemisch für dieses z. In Diagr. 5876-5-B4 wurde der Zusammenhang zwischen z und $x_{\text{durchschn.}}$ auf Grund der in Tabelle 2 berechneten Werte aufgetragen.

Tabelle 1.

Konzentration alkyliertes Naphthalin,
Anfangskonzentration Naphthalin = 1.

z	n_0	n_1	n_2	n_3	n_4	n_5	n_6	n_7	n_8
1	0,368	0,368	0,184	0,061	0,013	0,003	0,001	0,000	0,000
2	,135	,270	,270	,180	,090	,036	,012	,003	,004
3	,050	,150	,224	,224	,168	,101	,051	,022	,010
4	,018	,073	,146	,195	,195	,156	,134	,099	,054
5	,007	,034	,084	,141	,176	,176	,147	,105	,070
6	,002	,015	,045	,089	,134	,161	,161	,138	,105
7	,001	,006	,022	,052	,091	,128	,149	,149	,128
8	,000	,003	,011	,029	,057	,092	,122	,139	,147
10	,000	,000	,002	,008	,019	,038	,063	,090	,128

Tabelle 2.

Alkyliertes Naphthalin, Olefinmenge in den Alkylierungsprodukten (Anfangskonzentration Naphthalin = 1).

z	n ₁	2.n ₂	3.n ₃	4.n ₄	5.n ₅	6.n ₆	7.n ₇	8.n ₈	x durchschn.
1.	0,368	0,368	0,133	0,060	0,015	0,006	0,000	0,000	1
2.	,270	,540	,540	,360	,180	,072	,021	,032	2
3.	,150	,448	,672	,672	,505	,306	,154	,080	3
4.	,073	,292	,585	,780	,780	,624	,413	,432	3,98
5.	,034	,168	,423	,704	,880	,882	,735	1,040	4,87
6.	,015	,090	,267	,536	,805	,966	,916	2,040	5,64
7.	,006	,044	,156	,364	,640	,894	1,043	3,216	6,36
8.	,003	,022	,087	,228	,460	,732	,973	4,376	6,83
10.	,000	,004	,074	,076	,190	,371	,630	6,240	7,54

In Diagramm 5876-4-B4 tritt zunächst hervor, dass, wenn $z = 0$, das $n_0 = 100\%$ und n_1 bis einschl. $n_8 = 0$, den gewählten Anfangsbedingungen entsprechend. Sobald die Reaktion anfängt, also z zunimmt, steigert sich anfänglich n_1 auf Kosten von n_0 , d.h. es bildet sich mono-alkyliertes Produkt. Die Bildung von n_2 kann erst stattfinden wenn bereits n_1 anwesend ist, so dass die Neigung der Linie für n_2

$$\left(\frac{dn_2}{dz}\right)$$

wenn $z = 0$ noch $= 0$ ist. Erst nachdem sich eine merkliche Menge n_1 gebildet hat, kann die weitere Alkylierung anfangen mit einer solchen Geschwindigkeit zu verlaufen, dass die Linie für n_2 zu steigen anfängt. Für kleine Werte von z ist also die Neigung der n_2 -Linie immer um eine Grössenordnung kleiner als die der n_1 -Linie. Gleichergestalt verhält sich die Bildung von n_3 zu der gebildeten Menge n_2 . Für sämtliche weiteren Alkylierungsstufen gilt dieselbe Regel, nämlich dass die Neigung der Linie für ein Produkt (also die Bildungsgeschwindigkeit) und auch die Höhe dieser Linie oberhalb der z -Achse (also die gebildete Menge) immer um eine Grössenordnung kleiner ist als die der vorhergehenden Alkylierungsstufe.

Wenn die Reaktion soweit vorgeschritten ist, dass n_0 wesentlich abgenommen hat, wird demzufolge die Bildung des Monoalkylierungsproduktes langsamer vor sich gehen, m.a.W. die Linie für n_1 wird weniger steil. Zu gleicher Zeit hat die Bildungsgeschwindigkeit des dipolalkylierten Produktes abgenommen. Dies hat zur Folge, dass die n_1 -Linie sich schliesslich wieder senkt, nämlich wenn die Bildungsgeschwindigkeit von n_2 die von n_1 zu übersteigen anfängt. Die n_1 -Linie hat also ein Maximum

(für $z = 1$). Für die weiteren alkylierten Produkte gilt wieder dieselbe Betrachtung, aber für jede folgende Stufe kommt das Maximum später als für die vorhergehende, da die Bildung gerade von der Menge der vorhergehenden Alkylierungsstufe abhängig ist. Die Stelle der Maxima folgt aus der nachstehenden Berechnung:

Für das Maximum der Linie für n_x muss $\frac{dn_x}{dz} = 0$ sein.

Nun war $\frac{dn_x}{dz} = n_{x-1} - n_x$, also wird für das Maximum $n_{x-1} = n_x$.

Wie auch in der Figur deutlich ersichtlich, liegen die Maxima genau auf den Schnittpunkten mit der Linie für die vorhergehende Alkylierungsstufe. Setzt man die verschiedenen Werte für n in diese Formel ein, so findet man:

$$\frac{z^{x-1}}{(x-1)!} \cdot e^{-z} = \frac{z^x}{x!} \cdot e^{-z} \quad \text{also } z = x$$

Das Maximum einer Kurve und auch der Schnittpunkt mit der vorhergehenden Linie liegen also genau beim Wert von $z =$ Alkylierungsgrad.

Für sehr grosse Werte von z nehmen sämtliche Kurven weiter ab. Wenn $z = \infty$ werden n_0 bis einschl. n_7 schliesslich alle = 0.

Die Linie für n_0 läuft selbstverständlich anders, denn die Menge achtfach alkylierten Produktes kann nach dem von uns angenommenen Reaktionsschema nur noch zunehmen. Diese Kurve steigt also immer bis sie sich für $z = \infty$ schliesslich 100% nähert. Auf die Dauer wird also alles in vollständig alkyliertes Naphthalin umgesetzt. Anfänglich geht die Bildung von n_8 beschleunigt vor (Aufwärtskurve der Linie), aber gegen Ende der Reaktion erfolgt die Zunahme von n_8 immer mehr verzögert. Dazwischen liegt ein Biegepunkt; man kann indem man

$$\frac{d^2 n_8}{dz^2} = 0$$

setzt, einfach berechnen, dass dieser bei $z = 7$ liegt.

Betrachten wir in Diagramm 5376-5-B4 wie die mittlere Anzahl Seitenketten im Reaktionsgemisch mit z verändert, so ersehen wir, dass bis $z = 5$ das x durchschn. nahezu dem z gleich ist. Eben hatten wir oben berechnet, dass die Maxima in den Kurven für die einzelnen Komponenten bei $z = x$ auftraten. Für Werte von z bis etwa 5 hat also das Alkylierungsprodukt mit einer gleichen Anzahl-Seitenketten wie der Durchschnitt gerade seine maximale Konzentration. Gleichzeitig fängt das Produkt mit einer Kette weniger bereits an abzunehmen, aber die Konzentration ist genau der des soeben genannten Produktes gleich (denn die Linien schneiden sich auf den Maxima). Die anderen Komponenten sind in geringeren Mengen

anwesend. Man könnte diese Regel benutzen, wenn man einen Stoff eines bestimmten Alkylierungsgrades absondern möchte. Man hat dann die Reaktion einzustellen im Augenblick wo das verlangte z erreicht worden ist. Dieses kann gefunden werden entweder durch Bestimmung der Menge unverbrauchten Olefins (Differenz mit der Anfangskonzentration, dividiert durch die Naphthalinmenge = $x_{\text{durchschn.}} = z$) oder durch Messung des $x_{\text{durchschn.}}$ im Reaktionsprodukte (z.B. aus Molekulargewicht).

Wenn durch Abdestillieren die leichtesten Fraktionen entfernt werden, wird die mittlere Anzahl Seitenketten im Rückstand höher. Für kleine Werte von z macht dies natürlich viel aus, denn dabei ist die Menge höheralkylierter Produkte gering. Für höhere Werte von z wird die Differenz immer kleiner. In Diagramm 5876-5-E4 sind die Linien für die mittlere Anzahl Seitenketten nach Abdestillieren bis einschl. 1- bzw. 2-facher Alkylierungsprodukte dargestellt.

Die Funktion z , die eine sehr komplizierte Funktion der Zeit und der Olefinkonzentration darstellt, kann als ein besonderes Mass der Zeit im Reaktionssystem betrachtet werden. In analogen Berechnungen über den Verlauf von Polymerisationsreaktionen wird diese Funktion auch wohl als die "Eigenzeit" des Systems bezeichnet. In dem Fall, wo man durch fortwährenden Zusatz frischer Olefine deren Konzentration konstant halten würde, würde z einfach der wirklichen Zeit direkt proportional sein. (Dann ist in

$$z = \int kn dt$$

das n keine Funktion von t mehr).

SCHLUSSEFOLGERUNG:

Wenn man annimmt, dass bei der Alkylierung von Naphthalin mit Olefinen die aufeinanderfolgenden Stufen der Reaktion gleich leicht verlaufen, kann man die Konzentrationen der verschiedenen alkylierten Produkte für verschiedene Stadien der Reaktion berechnen. Diese Konzentrationen werden für die wichtigsten Werte der für die Reaktion kennzeichnenden Funktion z (der "Eigenzeit") in einer Tabelle und einem Diagramm zusammengestellt. Daraus folgen weiter einfache Beziehungen für die mittlere Anzahl eingeführter Seitenketten pro Naphthalinkern sowie für die optimalen Bedingungen zur Erzielung eines bestimmten Alkylierungsgrades.

Praktischer Teil.EINLEITUNG:

Die im vorigen Bericht beschriebenen Versuche, wobei Naphthalin und Olefin zusammen mit $AlCl_3$ behandelt wurden, ergaben eine Anzahl synthetischer Schmieröle. Dabei wurde die Struktur der gebildeten Produkte durch Ausführung einer Ringanalyse untersucht. Ein Teil dieser Öle wurde inzwischen katalytisch hydriert und darauf nochmals einer Ringanalyse unterworfen. Dabei wurden die im vorigen Bericht (siehe Tabelle Seite VII-C-11) berechneten Gehalte C in Aromatring bis auf geringe Differenzen bestätigt. Die vollständigen Angaben betreffend die Eigenschaften nach der Hydrierung werden wir tabellarisch zusammenstellen sobald die ganze Serie Öle untersucht worden ist.

Aus der Untersuchung dieser hydrierten, also naphthenischen Produkte ging hervor, dass im Öl pro Molekül etwa 2(Aromat-)Ringe vorkommen, also ganz der Annahme entsprechend, dass Alkylierung des Naphthalins stattfindet, wobei schliesslich das erhaltene Öl pro Molekül ein Naphthalinkern (zwei Aromatringe) enthalten soll. Wenn ein Teil der Olefine gegenseitig zu normalen Polymeren reagiert hätte, so hätte dies im erhaltenen Öl durchschnittlich weniger als 2 Ringe pro Molekül ergeben. Aus den Ergebnissen der Ringanalysen nach Hydrierung glauben wir schliessen zu dürfen, dass diese Polymerisation bei unseren Versuchen höchstens 10% Polymere im Öl ergeben haben kann.

ZUSAMMENFASSUNG DER UNTERSUCHUNG:

Wir haben den bei der Konzentrierung der oben-erwähnten Öle überdestillierenden Vorlauf hydriert um davon die Zusammensetzung näher feststellen zu können. Auch dabei wurden die in der Tabelle im vorigen Bericht (Seite VII-C-11) genannten Prozentsätze C in Aromatring bestätigt.

Im Vorlauf, der noch eine Bromzahl hatte, wurde meistens noch eine kleine Menge Olefin wiedergefunden. Dies müsste mit der Endbromzahl des Reaktionsgemisches zusammenhangen. In nachstehender Tabelle 3 werden diese Bromzahlen verglichen, wobei sie auch auf Prozente der anfänglich vorhandenen Menge Olefin umgerechnet wurden.

Tabelle 3.

Endbromzahl, Reaktionsgemisch und Bromzahl Vorlauf.

Versuch	71 A	71 B	73 A	73 B	77
Fraktion Olefin	200- 250°	200- 250°	270- 300°	270- 300°	50- 75°
a) Endbromzahl	1,0	1,2	0,6	4,0	0,9
b) Bromzahl Vorlauf	11,0	14,7	0,8	29,0	0,1
a) Endolefingehalt	1,5%	1,8%	1,1%	7,2%	0,5%
b) "	1,1%	2,7%	0%	11%	0%

Obwohl die nach a bzw. b berechneten Endolefingehalte nicht genau gleich sind, darf wohl von einer angemessenen Übereinstimmung gesprochen werden. Daraus würde dann folgen, dass bei den hier behandelten Versuchen die Bromzahl des Reaktionsgemisches tatsächlich ein richtiges Mass für das Fortschreiten der Reaktion darstellt.

Im vorigen Bericht wurde aus der Zusammensetzung der leichtesten Fraktionen berechnet wieviel Naphthalin (n_0) und Naphthalin mit einer Seitenkette (n_1) anwesend war. Wir haben diese Werte nunmehr mit den theoretisch zu erwartenden Mengen verglichen. In Tabelle 4 sind die verschiedenen Daten zusammengestellt. Die Mengen sind dabei in Gewichtsprozenten in bezug auf die zugesetzte Naphthalinmenge ausgedrückt.

Es stellt sich heraus, dass es praktisch keine Übereinstimmung gibt. Im grossen ganzen fanden wir mehr Naphthalin- und weniger-alkyliertes-Produkt mit einer Seitenkette als berechnet.

Tabelle 4.

Menge niederer Alkylierungsprodukte von Naphthalin.

Versuch	71 A	71 B	73 A	73 B
Fraktion Olefin	200-250°		270-300°	
% Naphthalin zurückgefunden	2,4	20	16	40
n_0 berechnet, %	7	6	10	10
n_1 zurückgefunden, %	18	20	4	23
n_1 berechnet, %	44	38	64	64
Mol. Gew. n_1	316	307	359	359

Es ist möglich, dass diese mit einer Seitenkette alkylierten Naphthaline wenig flüchtig sind und dass sie dadurch nur teilweise in den Vorlauf geraten sind. Das Zuviel an Naphthalin könnte eventuell so erklärt werden, dass die erste Stufe der Alkylierung etwas schwieriger verlaufen würde als die folgenden, aber diese Auslegung scheint uns ziemlich erkünstelt.

Der Versuch 74 (Fraktion 75-130°) soll etwas anders behandelt werden. Hier sollte nach der Berechnung 1,8 Naphthalin übrig geblieben sein; es wurde jedoch kein Naphthalin zurückgefunden. Eine solche geringe Menge könnte sich aber im Vorlauf lösen und sich dadurch der Beobachtung entziehen.

Weiter enthielt der Vorlauf 2,2 Ringe pro Molekül. Wir dürfen also annehmen, dass er praktisch ganz aus alkyliertem Naphthalin besteht. Nach den theoretischen Betrachtungen würde man hier erwarten:

Fraktion n_1 : 6 g (Mol. Gew. = 230)

" $n_1 + n_2$: 29 g (M. von $n_2 = 332$)

" n_1, n_2, n_3 : 80 g (M. von $n_3 = 434$)

Unserer Erfahrung gemäss gehen beim Konzentrieren noch Verbindungen bis zu einem Molekulargewicht von 300-400 über. Wir fanden 76 g Vorlauf, was also der Berechnung nicht widerspricht.

Es erschien uns in Verbindung mit den entwickelten theoretischen Betrachtungen über die Alkylierung von Naphthalin mit Olefinen interessant einmal zu prüfen, ob man auf diese Weise leicht acht Seitenketten einführen kann. Wir haben also einen Versuch angestellt, wobei 8 Mol. Olefine auf 1 Mol. Naphthalin benutzt wurden. Damit das Molekulargewicht der entstehenden Verbindungen nicht zu hoch würde, nahmen wir für das Olefin die Hexenfraktion (50-75°C) des gleichfalls für die vorigen Versuche benutzten Spaltdestillats von amerikanischem Paraffin (Spaltversuch VII - 39-A). Die Polymerisation verlief sehr glatt; bei 40°C waren 3,4 Gew.-% $AlCl_3$ benötigt bei einer Reaktionszeit von 5 Stunden. Dies entspricht 2,4 Mol.-% $AlCl_3$ auf Olefin, also erheblich weniger als bei den anderen Versuchen mit den höheren Fraktionen gefunden wurde (4-5 Mol.-%). Wir lassen die Ergebnisse dieses Versuchs in Tabelle 5 folgen:

Tabelle 5.

Versuch Nr.	77	Clausbeuten (Gew.%)	93	Analyse Cl	68°
Grundstoff: Fraktion °C aus Spaltdest. VII 39-A	30-75	berücksichtigt auf Grundstoff konzentriert auf gelautg. Obersektion	93	M (Naphthalin) Anilinpunkt, °C	108,5
Eigenschaften Grundstoff: M (Benzol, Kryosk.) Bromzahl (Mo. Thiney) Anilinpunkt, °C	79 197 21	Idem zur Reaktionsobersektion. Idem auf Grundstoff	69 65	n_D^{20} d_4^{20} n_D^{20}	1,4953 0,8004 0,3355
Anzahl C-Atome	5,6	E-50 V. 100°F, °S V. 210°F, "	34 568 29,2	Zuges. % C in Aromatring Gefund. " " "	18 16 8
Polymerisation:		V. I.	80	Zuges. Seitenketten Seitenketten nach M	8 7,1
Naphthalin, Gew. % AlCl ₃ (Pernis) "	16 3,4	Flammpunkt, PM gesohl., °C Farbe Union	229 11	Vorlauf, Gew. % Naphthalin, "	29 0
Reaktionstemperatur, °C	40	Conradson C.R., g	0,07		
Reaktionsdauer, St.	5	Aache, Gew. %	0		
Endbromzahl	0,9	20 4	0,880		

Bei Vergleich dieser Werte mit denen aus der im vorigen Bericht aufgenommenen Tabelle (Seite VII-C-10) fällt folgendes auf:

Molekulargewicht und Anilinpunkt sind etwas niedriger, Bromzahl ist etwas höher als für reines Hexen. Die benutzte Fraktion enthält also wahrscheinlich noch merkliche Mengen Penten.

Der Verlauf der Reaktion und der Verbrauch an AlCl_3 wurden bereits besprochen.

Die Endbromzahl wurde auch schon eher besprochen in Verbindung mit der Bromzahl der leichtesten Fraktionen (siehe Tabelle 3).

Die Ausbeuten sind ziemlich gut, obwohl besonders beim Konzentrieren ziemlich viel Verlust auftritt. Dies hängt ebenso wie die hohe Ausbeute an Vorlauf mit der grossen Flüchtigkeit der niedriger alkylierten Produkte (infolge deren niedriger Molekulargewichte) zusammen. Diese Flüchtigkeit hat mit zur Folge, dass der Flammpunkt sogar nach 2 x Konzentrieren noch nicht höher als 229°C . betrug.

Die Viskosität ist noch etwas höher als bei Versuch 74, wo die Olefinfraktion $75-130^\circ\text{C}$ verwendet wurde, und lässt einen regelmässigen Verlauf von hoher Viskosität bei niedriger Olefinfraktion zu niedriger Viskosität bei hoher Olefinfraktion ersehen. Der V.l. ist etwas niedriger als bei Versuch 74 und verläuft gleichfalls regelmässig (bei den höheren Olefinfraktionen mit langen Seitenketten ein hoher V.l., bei den niedrigen Fraktionen mit viel kurzen Ketten ein niedriger V.l.).

Das spezifische Gewicht, das bei den anderen Versuchen höher wurde je kürzer die Seitenketten waren, ist hier niedriger als bei den Versuchen im vorigen Bericht.

Bemerkenswert ist das Verhalten bei der Conradson Carbon Rückstand-Bestimmung. Im vorigen Bericht (Seite VII C - 8) wurde bemerkt, dass dieser Rückstand grösser wurde je nachdem mehrere, aber kürzere Kotten eingeführt wurden. Beim Versuch 74, wobei 5 C₇-Ketten eingeführt wurden, war er sogar ausserordentlich hoch (2,54). Bei Versuch 77 fanden wir jedoch einen C.C.R. von nur 0,07, obwohl dabei noch mehr und noch kürzere Kotten eingeführt wurden! Vielleicht hängt dies damit zusammen, dass in diesem Öl sehr hochmolekulare Komponenten fehlen, so dass alles leicht verdampfen kann, bevor etwas verkohlt.

Der Ringgehalt im Öl stimmt nach der vorläufigen Ringanalyse gut mit dem erwarteten Wert überein. Auch die aus dem Molekulargewicht berechnete Anzahl Seitenketten bleibt nicht weit unter der berechneten. Wir glauben also folgern zu dürfen, dass hier tatsächlich acht Olefinmoleküle pro Naphthalinkern aufgenommen worden sind. Das Öl besteht wahrscheinlich zu

einem erheblichen Teil aus der Verbindung n_8 und weiter aus n_7 , n_6 , usw. in immer abnehmenden Mengen.

Der Vorlauf, worüber bereits bemerkt wurde, dass er einen ziemlich grossen Teil der Reaktionsmischung ausmacht, wurde in vier einzelnen Portionen aufgefangen:

1. destillierend bis 100°C
2. " von $100-130^{\circ}\text{C}$
3. " mit Dampf bis 250°C
4. " " " " 280°C

Nun trat hierbei folgender Umstand auf: Die ersten zwei Fraktionen hatten eine Bromzahl von 0,0 bzw. 0,1. Darin hätte sich eventuell unverändertes Hexen (Siedepunkt 63°C) vorfinden müssen. Dasselbe war also nicht mehr im Reaktionsgemisch vorhanden. Diese zwei Fraktionen bestanden ganz aus dem bei der Aufarbeitung für Verdünnung verwendeten Benzin.

Die dritte und vierte Fraktion ergaben jedoch eine Bromzahl von 11,5 und 3,2. Wir wollen noch untersuchen worauf dies zurückzuführen ist. Man könnte sich die folgenden Möglichkeiten vorstellen:

- a) Anwesenheit von niedrigen Polymeren von Hexen, die wegen ihrer Flüchtigkeit in diese Fraktionen gerieten und eine Bromzahl geben. (Das Dimer von Hexen soll bei etwa 200°C sieden, Bromzahl 95);
- b) Spalten des alkylierten Naphthalins beim Konzentrieren, hauptsächlich unter Einfluss der dabei anwesenden Bleicherde. Dabei könnte Hexen entstehen.

Durch fraktionierte Destillation der dritten und vierten Fraktion des Vorlaufs werden wir versuchen die ungesättigten Produkte abzusondern und dann zu identifizieren. Dabei hoffen wir gleichzeitig einen Eindruck zu gewinnen vom Alkylierungsgrad der höchsten Naphthalinderivate, die im Vorlauf vorkommen.

SCHLUSSEFOLGERUNG:

Bei Hydrierung der im vorigen Bericht beschriebenen Öle wurden naphthenische Produkte erhalten, deren Ringanalyse die Voranalyse dieser Öle bestätigte. Die Öle enthalten 2 Aromatränge pro Molekül und dürfen als Alkylierungsprodukte von Naphthalin betrachtet werden.

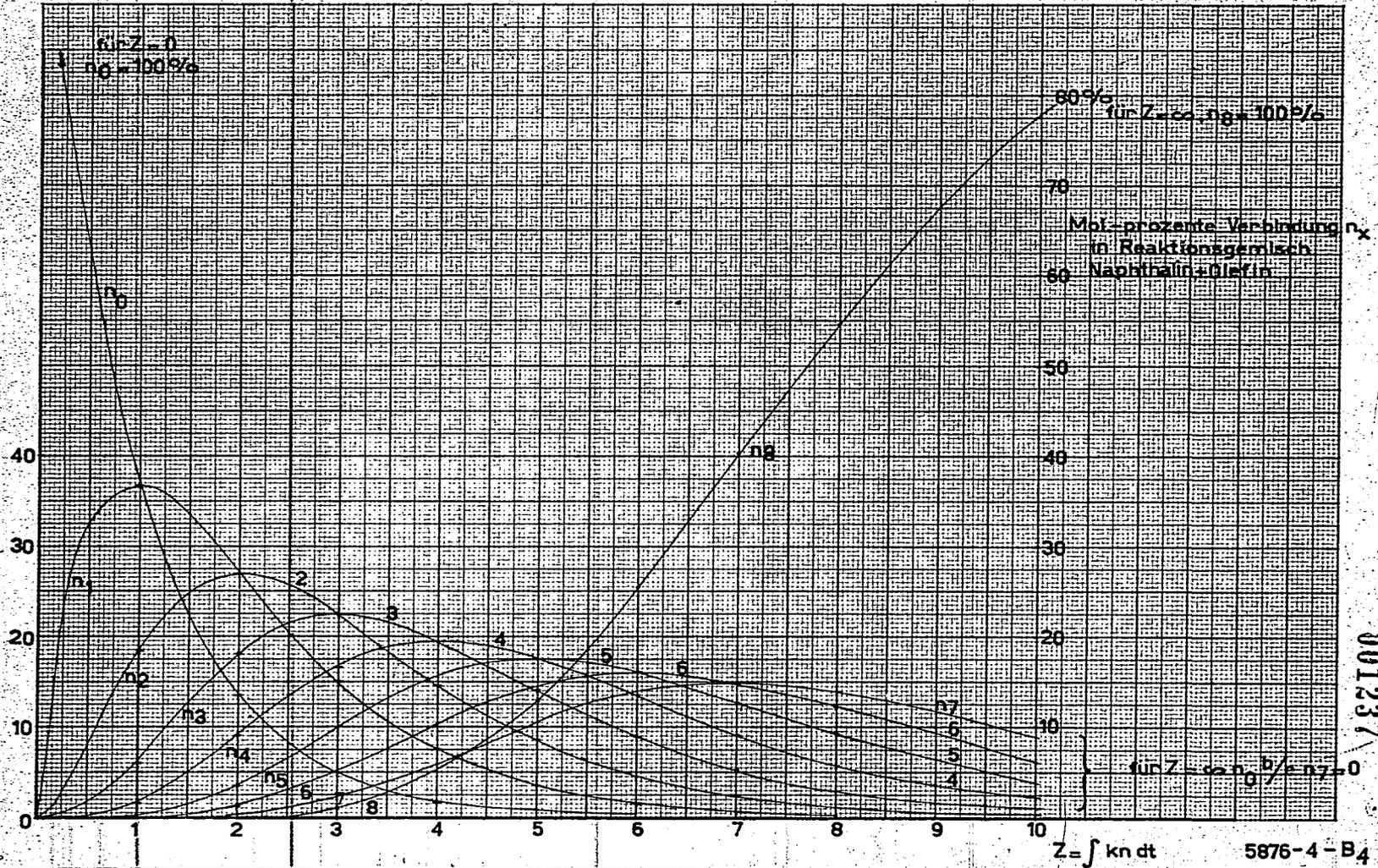
Die bei der Konzentrierung der genannten Öle übergangenen Vorläufe bestätigten nach Hydrierung die Ringanalyse vor Hydrierung.

Die Bromzahlen der Vorläufe stimmen gehörig mit den Endbromzahlen der Reaktionsmischungen überein. Die Bromzahl ist also ein gutes Mass für die Fortschreitung der Reaktion.

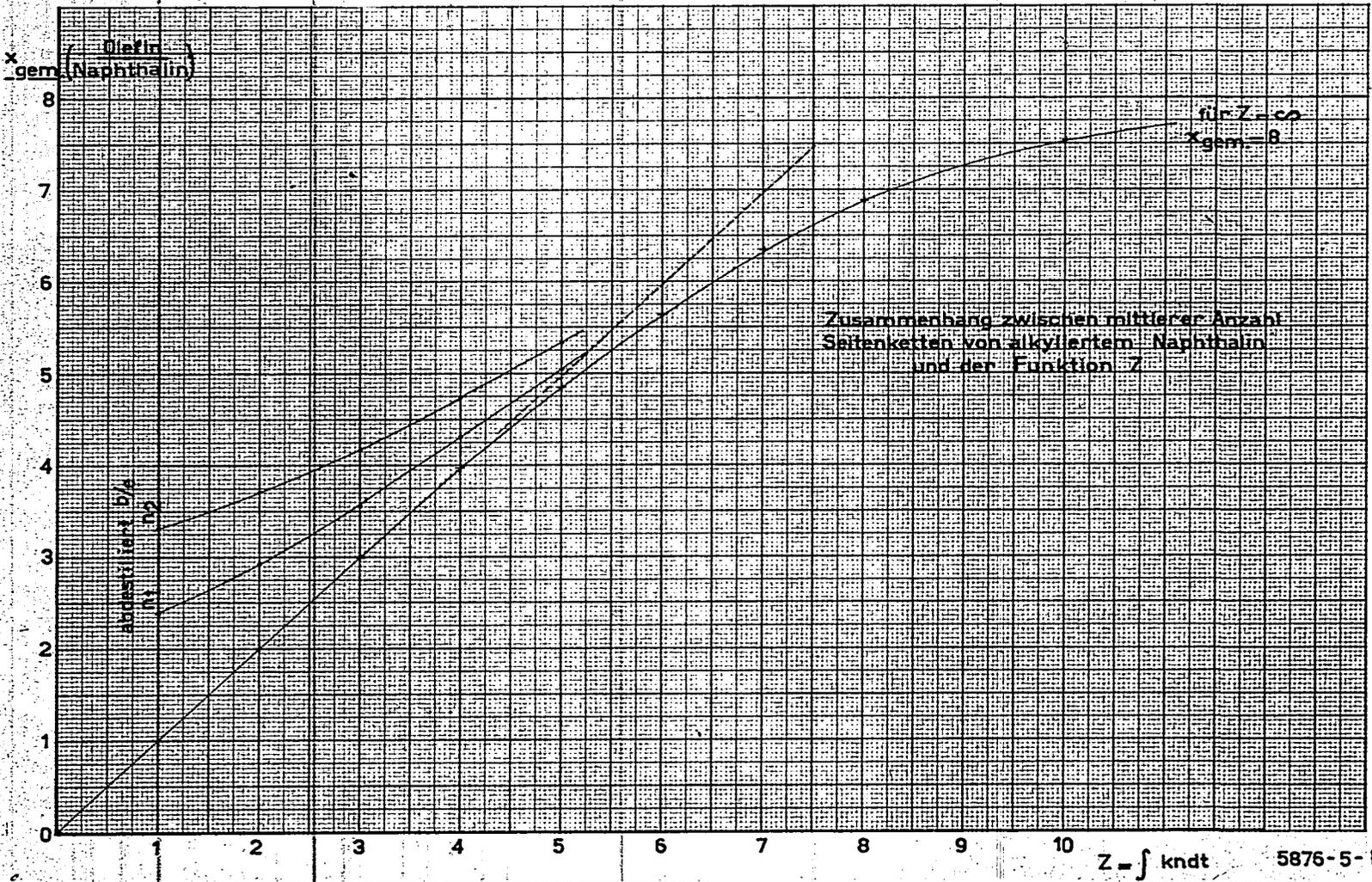
Die im Vorlauf zurückgefundenen Mengen Naphthalin und einfaches Alkylierungsprodukt stimmen bei den Versuchen mit den höchsten Fraktionen aus dem Spaltdestillat (200-250°, 273-300°C) nicht mit der Berechnung überein. Bei Versuch 74 mit der Fraktion 75-130°C ist die Übereinstimmung angemessen.

Es wurde eine Alkylierung mit 8 Mol. Hexen auf 1 Mol. Naphthalin durchgeführt. Das dabei erhaltene Öl hatte eine Viskosität und einen V.l., die denen der anderen Alkylierungsversuche gut entsprachen. Das spezifische Gewicht war wesentlich niedriger als erwartet wurde. Der Conradson-Carbon Rückstand war wieder erwarten ausserordentlich niedrig. Der Ringgehalt des Öles stimmte gut mit dem geschätzten Wert, die Anzahl Seitenketten betrug durchschnittlich 7,1 gegen 8 berechnet.

Es wurde eine sehr grosse Menge Vorlauf gefunden, der noch näher untersucht wird, da dessen höhere Fraktionen eine Bromzahl aufwiesen.



001237



001238

Oktober 1943.

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

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

UNTERSUCHUNGSTHEMA: UNTERSUCHUNG NACH DER POLYMERISIER-
 BARKEIT VON SPALTDESTILLAT V 1194 UND
 VON DARAUSS ABGESCHIEDENEN FRAKTIONEN.

EINLEITUNG:

Nachstehend geben wir einen Bericht über einige Polymerisationsversuche mit Spaltdestillat V 1194 und mit daraus abgeordneten Fraktionen. Diese Versuche führten wir aus zur Lokalisierung von eventuell anwesenden für die darauffolgende Polymerisierung "unerwünschten Komponenten" um diese nachträglich durch Extraktion oder anders zu entfernen.

In dem April- und Maiberichten 1943 (I D - 30 ff) wurde besprochen wie das Spaltdestillat V 1194 (TMC 2731) durch fraktionierte Destillation in Fraktionen gespalten wurde. Die verschiedenen Fraktionen und Gemische daraus wurden polymerisiert. Dabei wurde gefunden, dass die Fraktion 50-160°C schlecht polymerisierte mit einer niedrigen Ausbeute an einem etwas dünneren Öl mit niedrigem V.I. Die Fraktion < 100°C polymerisierte jedoch normal. Daraus wurde geschlossen, dass die störenden Bestandteile hauptsächlich zwischen 100 und 160°C überdestillieren.

ZUSAMMENFASSUNG DER UNTERSUCHUNG:

Wir haben nun die Fraktionen 50-100° und 100-160°C polymerisiert und das dabei gebildete Öl untersucht. Tabelle I enthält die Resultate. Zum Vergleich haben wir die Werte für die Polymerisation des ganzen Spaltdestillats auch aufgenommen. Für die Zahlen der anderen untersuchten Fraktionen siehe Aprilbericht 1943, Tabelle I (Seite I D - 31) und Junibericht, Tabelle III (Seite I D - 46).

Tabelle 1.

Polymerisationsversuche mit Destillations-
fraktionen von Spaltdestillat V 1194

Versuch Nr.	33, 34 59	70	76
Dest. fraktion von V 1194, °C	ganz	100-160	50-100
Polymerisation:			
AlCl ₃ (Parnis), Gew. %	6	8	9
Temperatur, °C	20	20	20
Reaktionsdauer, St.	10½	13	9
Endbromzahl	1,7	1,4	1,9
Ausbeute:			
Oberschicht auf Grundstoff, Gew. %	83	77	76
Konzentrat auf gelaugte Ober- schicht, Gew. %	76	77	76
Idem auf Reaktionsoberschicht	72	73	71
Idem auf Grundstoff	63	60	58
Eigenschaften Öl:			
E 5)	64	52	42
V ₁ 100°F, %	1062	846	717
V ₁ 210°F, %	56,3	47,0	38,4
W.I. (Schmelztemp. in °C)	105	104	96
Flammpunkt PM Geschl., °C	259	270	232
Conradson-Carbon Rückstand, %	0,41	0,08	0,02
Nische, Gew. %	0	0	0
20	0,879	0,871	0,860
Farbe, Union	3+	1+	1+

Im grossen ganzen kann gesagt werden, dass die beiden untersuchten Fraktionen schwierig polymerisieren und bei geringerer Ausbeute ein dünnes Öl liefern mit niedrigerem V.I. und niedrigerem S.G., als das Spaltdestillat an sich. Dies entspricht den Resultaten von Fraktion 50-160°C. Zur Erleichterung der Vergleichung der verschiedenen Versuche haben wir die Zahlen nach untenstehendem Schema zusammengestellt:

Verbrauch AlCl₃ in Gew. % bei der Polymerisation
von Fraktionen von Spaltdestillat V 1194.

Frak- tion von	0	50	100	160°C
bis zu 50	(6)			
100	6	9		
160	-	10	8	
300°C	6	6	6	6

Tabelle 3.

Bromzahl nach 4 Stunden reagieren, Fraktionen
von Spaltdestillat V 1194.

Fraktion von	0	50	100	160°C
bis zu 50	(13)			
100	32	90		
160	-	94	88	
300°C	29	17	31	37

Dabei ist zu bemerken, dass die Fraktion unter 50°C (bezeichnet als 0-50) nicht einzeln polymerisiert wurde, sondern dass davon dem vollständigen Spaltdestillat 10% mehr zugesetzt wurde. Die für diese Fraktion aufgeführten Zahlen betreffen diese Mischung und sind daher eingeklammert.

Reaktionsverlauf.

Aus Tabelle 2 geht gleich hervor, dass die Fraktionen zwischen 50 und 160°C am schlechtesten sind. Eigentümlich ist, dass bei Zusammenfügung der Fraktionen 50-100 und 100-160 die Polymerisation noch schwieriger verläuft als bei diesen beiden Teilen separat. Während die Fraktion 50-100 schlecht ist, polymerisiert die ganze Fraktion bis 100° wieder mit der normalen $AlCl_3$ -Menge. Bei Zusatz des flüchtigsten Teiles (< 50°) zum vollständigen Spaltdestillat war zwar eine gleiche Menge $AlCl_3$ benötigt, doch die Polymerisation war schneller vollendet. Dies geht am deutlichsten hervor aus Tabelle 3, wo wir die Bromzahlen des Reaktionsgemisches nach 4-stündigem Reagieren als Mass für die Polymerisationsgeschwindigkeit annahmen. Für das Spaltdestillat + 10% Fraktion < 50° ist die Bromzahl 13 gegen 29 für das Spaltdestillat an sich. Man könnte hieraus schliessen, dass die unter 50° siedenden Bestandteile einen beschleunigenden Einfluss hätten. Wenn man diese jedoch ganz entfernt und also die Fraktion 50-300° polymerisiert, wird die Bromzahl nach 4 Stunden 17 (siehe Tabelle 3) und verläuft also die Reaktion auch schneller!

Man soll aber selbstverständlich die Bromzahlen mit denen im Anfang des Versuches vergleichen und diese gehen für die verschiedenen Fraktionen ziemlich auseinander.

Tabelle 4.

Bromzahl nach 4 Stunden, ausgedrückt in
Prozenten der Bromzahl der Fraktion selber.

Fraktion von	0	50	100	160°C
bis zu 50	(11)			
100	17	49		
160	-	60	64	
300°C	28	17	36	47

In Tabelle 4 geben wir das Verhältnis dieser Bromzahlen, was ein besseres Mass ist für den Grad, in dem das Gemisch während 4 Stunden reagiert hat.

Da hieraus hervorgeht, dass sowohl die Fraktion 50-100 wie das ganze Spaltdestillat wesentlich glätter reagieren in Gegenwart der unter 50°C siedenden Bestandteile, erscheint es uns nicht unwahrscheinlich, dass dieser Beschleunigungseffekt tatsächlich vorhanden ist. Die Fraktion 50-300°, also das Spaltdestillat ohne die niedrigsten Bestandteile, reagierte doch auch noch schneller als das vollständige Produkt. Diese Werte sind der Durchschnitt mehrerer Versuche, so dass es nicht wahrscheinlich ist, dass dieser Effekt auf Zufälle zurückzuführen ist. Eine Erklärung dieser Besonderheit, dass nämlich sowohl Zusatz wie Entfernung der Fraktion < 50° die Polymerisation beschleunigt, können wir noch nicht geben.

Tabelle 4 lehrt, dass die Fraktionen 50-100 und 100-160 zusammen nicht viel schlechter polymerisieren würden als der Durchschnitt, wie wir bei der benötigten $AlCl_3$ -Menge ersahen. Ausser mehr $AlCl_3$ hatte die gemischte Fraktion jedoch auch viel mehr Zeit nötig zur vollständigen Polymerisation, nämlich 32 1/2 Stunden gegen 9 und 13 Stunden für die Fraktionen 50-100 bzw. 100-160°C. Daraus folgt also, wohl, dass durch das Mischen dieser Fraktionen die Reaktion tatsächlich träger verläuft. Offenbar enthält eine der Fraktionen Bestandteile, die auf die α -Olefine der anderen störender einwirken als auf die der eigenen Fraktion.

Ausbeuten.

Die gleiche eigentümliche gegenseitige Beeinflussung von zwei Fraktionen bei Mischung finden wir zurück wenn wir die Ausbeuten vergleichen. In Tabelle 5 sind die Ausbeuten zusammengestellt, berechnet als Prozentsatz-Konzentrat auf den Ausgangsstoff. Auch hier ist die Fraktion 50-160° wieder schlechter als die beiden zusammensetzenden Teile (50-100 und 100-160). Die Fraktion 0-100 gibt auch

eine geringere Ausbeute als 0-50 oder 50-100 allein. Inzwischen sind diese Unterschiede in Ausbeute nicht sehr gross, so dass man sich vor eventuellen vorzeitigen Folgerungen hüten soll.

Tabelle 5.

Ausbeute, Konzentrat auf Grundstoff in Gew.%;
Fraktionen von Spaltdestillat V 1194.

Fraktion von	0	50	100	160°C
bis zu 50	(63)			
100	55	58		
160	-	56	60	
300°C	63	64	68	62

Die schlechte Polymerisierbarkeit der Fraktionen zwischen 50 und 160°C tritt auch im Schema der Ausbeuten deutlich hervor.

Viskosität.

Tabelle 6.

Viskosität der Konzentrate in °E 50;
Fraktionen von Spaltdestillat V. 1194.

Fraktion von	0	50	100	160°C
bis zu 50	(75)			
100	67	42		
160	-	43	52	
300°C	64	56	55	65

Tabelle 7.

Viskositäts Index der Konzentrate;
Fraktionen von Spaltdestillat V 1194.

Fraktion von	0	50	100	160°C
bis zu 50	(104)			
100	81	96		
160	-	96	104	
300°C	105	109	112	110

Aus der Literatur ist bekannt, dass die Viskosität der Polymerisate von reinen α -Olefinen bei steigendem Molekulargewicht des Olefins anfänglich bis auf Hexen zurückgeht und danach immer steigt. Hexen siedet bei 63° , ist also in der Fraktion 50-100 anwesend. In Tabelle 6 sehen wir tatsächlich einen Anstieg der Viskosität, wenn wir von der Fraktion 50-100 nach höheren Fraktionen gehen.

Dass die Fraktion $< 50^\circ$ eine höhere Viskosität gibt, ist also auch wohl mit der Erfahrung in Übereinstimmung. Sowohl die Fraktion 50-100 wie das ganze Spaltdestillat gaben bei unseren Versuchen nach Mischen mit der Fraktion $< 50^\circ$ ein höher viskoses Öl.

Der V.I. sollte nach der Literatur bei steigendem Molekulargewicht des Olefins zunehmen. Dies tritt in Tabelle 7 deutlich hervor. So gibt die Reihe auf der untersten Zeile nach rechts höhere V.I., in Übereinstimmung mit dem steigenden durchschnittlichen Molekulargewicht der Fraktionen. Auch in den Spalten der Tabelle 7 sehen wir höhere V.I. je nachdem die mittleren Siedepunkte steigen. Nur die Fraktion 50-160° hat angeblich einen niedrigeren V.I. als auf Grund einer einfachen Mischung der Fraktionen 50-100 und 100-160° zu erwarten wäre.

ZUSAMMENFASSUNG DER UNTERSUCHUNG:

Bei Polymerisationsversuchen mit verschiedenen Destillationsfraktionen von Spaltdestillat V 1194 zeigte sich, dass die verzögernden Bestandteile hauptsächlich in den Fraktionen zwischen 50 und 160°C vorkommen. Diese Fraktionen gaben bei Polymerisation mit mehr AlCl_3 eine geringere Ausbeute an dünnerem Öl mit niedrigerem V.I. als das ganze Spaltdestillat.

Zusatz der unter 50°C siedenden Bestandteile beschleunigte die Polymerisation des ganzen Destillats und einer ihrer Fraktionen. Abdestillieren dieser Fraktion unter 50°C gab jedoch auch eine glattere Polymerisation.

Die Fraktion 50- 160°C polymerisiert schlechter und gibt ein Öl von geringerer Qualität als auf Grund der Werte der Fraktionen 50- 100°C und 100- 160°C zu erwarten wäre.

Übrigens stimmten die beobachteten Unterschiede in Viskosität und Viskositätsindex mit den Literaturdaten überein.

GEPLANTE WEITERE UNTERSUCHUNG:

Extraktion eines schlechten Spaltdestillats mit SO_2 .
Versuche zur Beseitigung störender Verbindungen durch Oxydation.

**UNTERSUCHUNGSTHEMA: S-GEHALT VON FRAKTIONEN AUS
SPALTDESTILLAT V 1194.**

EINLEITUNG:

Aus unseren obigen Versuchen ging hervor, dass besonders die Fraktionen von 50-160°C aus dem Spaltdestillat V 1194 schlecht polymerisierbar. Früher waren bei der vergleichenden Untersuchung eines guten und eines sehr schlechten Spaltdestillats auf analytischem Wege nur äusserst kleine Unterschiede zwischen den zwei Produkten (Märzbericht, Seite I D-25) gefunden worden.

Bei näherer Prüfung stellte es sich heraus, dass die Destillate in einem Punkte analytisch sehr auseinandergelien, nämlich was den Schwefelgehalt anbelangt. Laut dem Bericht des Herrn Ir. Verhaas (Oktober-Novemberbericht, Seite I B-45) ist der S-Gehalt des schlechten Spaltdestillats V 1190 (TMC 2681/2) 0,27 Gew.%, während er für die anderen, gut polymerisierenden Produkte 0,04 bis 0,05 Gew.% beträgt. Wir haben uns deshalb gefragt, ob nicht der Schwefelgehalt in unmittelbarem Zusammenhang zu der Polymerisierbarkeit stehe. Man könnte sich eindenken, dass bei Anwesenheit geringer Mengen aktiver S-Verbindungen, der Katalysator ungünstig beeinflusst wird. So ist z.B. bekannt, dass Phenol und derartige Verbindungen sehr feste Additionsverbindungen mit $AlCl_3$ bilden. Dies könnte einen Mehrverbrauch an Katalysator zur Folge haben, wenn merkliche Mengen dieser Stoffe anwesend sind.

ZUSAMMENFASSUNG DER UNTERSUCHUNG:

Wir haben den möglichen Einfluss von S-Verbindungen näher geprüft, indem wir zunächst verschiedene Fraktionen von Spaltdestillat V 1194 (TMC 2731) auf S-Gehalt untersuchten. Zu diesem Zweck wurde eine Menge dieses Spaltdestillats an einem Vigreux-Aufsatz von 1 m Höhe fraktioniert. Wir erhielten die folgenden Fraktionen:

< 50°C	1,3 Gew.%
50-100°C	21,2 "
100-160°C	17,4 "
160-220°C	16,0 "
Rückstand	44,1 "

Von einigen dieser Fraktionen und vom ganzen Spaltdestillat V 1194 wurde der S-Gehalt mittels Verbrennung in einem Quarzrohr (Methode 39/38) bestimmt. Während dieser Untersuchung wurde das Verbrennungsschiffchen wiederholt aufs neue gefüllt, bis etwa 20 g verbrannt waren, um bei den vorkommenden, sehr niedrigen S-Gehalten doch einen genügenden Genauigkeitsgrad zu erreichen. Die Fraktion 50-100° war zu flüchtig zur Verdampfung im Schiffchen.

Diese Fraktion wurde in einem vor dem Verbrennungsröhr geschalteten Gefäss langsam verdampft. Der Luftstrom, der für die Verbrennung angesaugt wird, wurde dabei durch dieses Gefäss geleitet. Die gebildete Schwefelsäure wurde als BaSO_4 niedergeschlagen und gewogen.

Wir fanden die nachfolgenden Gehalte:

Ganzes Spaltdestillat V 1194	0,034 Gew.%
Fraktion 50-100°C	0,005 "
" 100-160°C	0,012 "
Rückstand > 220°C	0,072 "

Hieraus ergibt sich, dass der S-Gehalte nicht in unmittelbarem Zusammenhang zu der verschiedenen Polymerisationsneigung der untersuchten Fraktionen steht. Die schlechten Fraktionen 50-100° und 100-160° haben gerade die niedrigsten S-Gehalte, während der normal polymerisierende Rückstand zweimal soviel Schwefel enthält wie das ganze Spaltdestillat.

Wir haben weiter einen Polymerisationsversuch ausgeführt mit dem Spaltdestillat V 1194 unter Hinzufügung von 0,173 Gew.% Thiophen, was einem Zusatz von 0,066% Schwefel entspricht, so dass der gesamte S-Gehalt 0,10 Gew.% geworden war. Thiophen hat, wie bekannt, einen schlechten Einfluss auf Katalysatoren.

In Tabelle 1 wird der Verlauf der Reaktion mit der bei der normalen Polymerisation verglichen.

Tabelle 1.

Polymerisation des Spaltdestillats
V 1194 ohne und mit Thiophen.

Versuch Nr.	33,34,59	81
Zugesetzt	-	0,173 Gew.% Thiophen
AlCl_3 , Gew.%	6	7½
Temperatur, °C	20	20
Reaktionsdauer, St.	10½	14
Endbromzahl	2,3	1,2
Bromzahl nach 4 St.Reaktion	29	33

Der Einfluss auf die Reaktion ist laut diesen Daten nicht sehr gross. Wir benutzten etwas mehr AlCl_3 und die Umwandlung dauerte etwas länger, obwohl die Umwandlung anfangs kaum träger verlief (vergleiche die Bromzahlen nach 4-stündiger Reaktion). Wohl fanden wir eine sehr grosse Menge Schlamm, der erst mit aromatischem Benzin 60/80 ausgeschüttelt und darauf durch Behandlung mit Lauge aufgearbeitet wurde. Auf diese Weise erhielten wir drei Ölfractionen, nämlich den gleich vom Schlamm abgessenen Teil, die mit Benzin extrahierte Fraktion und die aus dem restlichen Schlamm. Wir werden in diesen Fraktionen S-Bestimmungen ausführen, damit wir feststellen können, welche Wirkung das Thiophen bei der Reaktion ausgeübt hat.

SCHLUSSEFOLGERUNG:

Früher untersuchte Spaltdestillate, die einen grossen Unterschied bei der Polymerisation zeigten, hatten einen merklichen Unterschied im S-Gehalt.

S-Bestimmungen in Fraktionen vom Spaltdestillat V 1194 wiesen nach, dass gerade die schlecht polymerisierenden Fraktionen einen sehr niedrigen S-Gehalt haben, während der normal reagierende Rückstand einen höheren S-Gehalt besitzt.

Ein Polymerisationsversuch unter Zusatz von Thiophen ergab eine kleine Verzögerung der Reaktion. Wohl wurde viel Schlamm gebildet. Die Produkte werden noch einer näheren Prüfung unterzogen.