

DER VERWALTER DER
N.V. DE BATAAFSCHE PETROLEUM MAATSCHAPPIJ

CAREL VAN DYLANDT LAAN 50
- GRAVENHAGE

30/HB6-50

001248

28/1

ANSCHRIFT:

DEN HAAG

CAREL VAN DYLANDT LAAN 30

DRANTANSCHRIFT: BRANDAN-HAAG

ALLE ÜBLICHEN TELEGRAMMSCHLÜSSEL

FERNSPRECHEN ORTSVERKEHR: 18.00.80

FERNVERKEHR: 18.00.80

POSTSHECKKONTO: 136.42

Betriebsnrn:

9/1902/0374 BPM Zentralst. Haag

0/1900/0040 Lab., Amsterdam

RHENANIA-OSSAG MINERAL-

OELWERKE A.G.,

Shellhaus,

Alsterufer 4-5,

H A M B U R G, 1.

RECEIVED

10.2.1944

Haag, den 4. Februar 1944.

TA (LR.2-BH) - Untersuchungen im
Amsterdamer Laboratorium.

In der Anlage überreiche ich Ihnen den Monatsbericht über die im November/Dezember v.Jhs vom Amsterdamer Laboratorium im Rahmen des mit Ihnen vereinbarten Arbeitsplans durchgeführten Untersuchungen.

Heil Hitler !

Der Verwalter der
N.V. DE BATAAFSCHE PETROLEUM MAATSCHAPPIJ

Anbei: Monatsbericht.

402/16

8+2c.

213

Michael
Secretary of the German
Resistance

Pr. Böder
received the
3 copies
Cali

001249

G E H E I M.

Amsterdamer Laboratorium der N.V. De Bataafsche
Petroleum Maatschappij.

Monatsbericht über November-Dezember 1943.

UNTERSUCHUNGEN ARBEITSPLAN RHENANIA OSSAG
MINERALÖLWERKE A.G.

S C H L Ü S S E L.

Seite

I A.	Analyse und Kennzeichnung von festen Paraffinkohlenwasserstoffen.	
D.	Analyse von Spaltdestillaten, Trennung von α , β , γ und 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 Dopozusatz.	
III	Konstitution von Schmierölen.	
	Synthese von reinen Kohlenwasserstoffen.	168-170
	Bestimmung von Viskositäten bis zu etwa 350°C.	171-174
	Messverfahren für Oxydationsbeständigkeit und Korrosion.	175-178
	Unters. über Analysemethoden für synth. Schmieröle.	179-185
IV	Voltolisierung	
V	Papierleimung	
VI	Die kontinuierliche Herstellung von Kalkseifenfetten.	11-13
VII	<u>SYNTHESE.</u>	
A	Analyse und Kennzeichnung der Grundstoffe für die Spaltung der Grundstoffe für die Polymerisation der Syntheseöle	26-31 32-34
B	<u>Spalten.</u>	
	Einfluss der Grundstoffe und der Spaltbedingungen auf die Zusammensetzung und Polymerisationseignung der Spaltdestillate.	

C Polymerisieren.

Einfluss der Polymerisationsbedingungen und der Zusätze von flüssigen Kohlenwasserstoff- oder Nichtkohlenwasserstoffmaterial auf den Polymerisationsvorgang und die Eigenschaften der Polymerisate.

Alkylierung von Naphthalin.

Bereitung von Hexen-2.

29-37

38

D Ausscheidung unerwünschter Komponenten aus den Grundstoffen der Spaltung oder Polymerisation.

E Gaspolymerisation.

f Herstellung synthetischer Schmieröle auf anderem Wege als durch Spalten und Polymerisieren mit $AlCl_3$.

November - Dezember 1943.

III. KONSTITUTION VON SCHMIERÖLEN.

(Dr. G. Verberg)

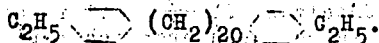
UNTERSUCHUNGSTHEMA: SYNTHESE VON REINEN KOHLEN-
WASSERSTOFFEN.

Bereitung von 1-20-Di(p.äthylphenyl)eikosan.

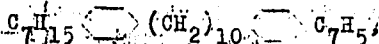
EINLEITUNG:

(Seite III-60)

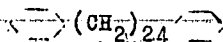
Da die im Oktoberbericht/beschriebene
Bereitung von 1-10-Di(p.heptylphenyl)dekan einen
unbefriedigenden Verlauf hatte, versuchten wir
nunmehr einen anderen Kohlenwasserstoff mit
36 C-Atomen herzustellen, nämlich:



Die Struktur dieses Kohlenwasserstoffes
ist zwar anders als von der des



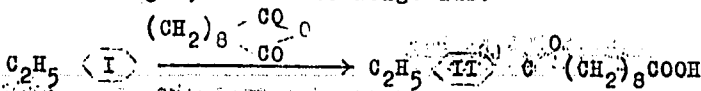
aber das kommt uns unbedenklich vor, da ursprüng-
lich beabsichtigt wurde die Verbindung



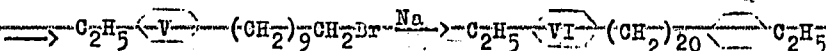
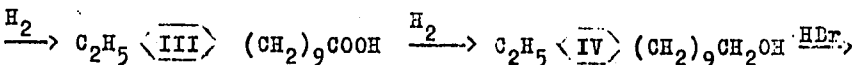
zu bereiten, und das Eikosanderivat dieser näher
kommt als das Dekanderivat.

ZUSAMMENFASSUNG DER UNTERSUCHUNG:

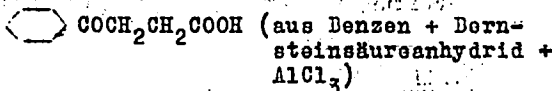
Das Reaktionsschema, dem wir zu folgen
beabsichtigen, sieht wie folgt aus:



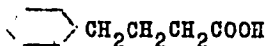
Äthylbenzen-Sebazinsäure-
anhydrid



Ein schwieriger Punkt in dieser Reaktionsserie ist die Hydrierung der Keton-säure II zu III. Die Reduktion nach Clemmensen kam uns in Anbetracht unserer Erfahrungen nicht angebracht vor; wir folgten deshalb dem in der englischen Patentschrift 449.865 der I.G. beschriebenen Verfahren (Reduktion des Na-Salzes einer Keton-säure in Gegenwart eines Ni-Katalysators). Wir synthetisierten dazu die Säure

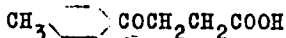


und fanden, dass diese sich tatsächlich in guter Ausbeute zu



reduzieren lässt, so dass angenommen werden darf, dass die Umsetzung II $\longrightarrow$ III im obigen Reaktionsschema keine besonderen Schwierigkeiten ergeben wird.

Ein zweiter Punkt der Vorprüfung war die Kondensierung substituierter Benzole mit höheren zweibasischen Säureanhydriden (I $\longrightarrow$ II). Wir stellten fest, dass die niedrigeren Anhydride sehr gut reagieren (so erhielten wir die Verbindung



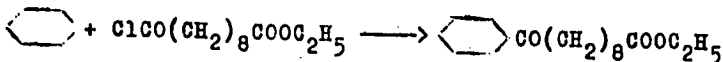
in 90 %-iger Ausbeute aus Toluol + Bernsteinsäureanhydrid), aber es stellte sich heraus, dass, entsprechend dem auf Grund der Literatur zu Erwartenden, die höheren Anhydride (welche polymer sind) nicht wünschgemäß reagieren; die Reaktion von Benzen mit Adipinsäureanhydrid verlief wenigstens mit sehr schlechter Ausbeute.

SCHLUSSFOLGERUNG:

Wenn wir uns des Produktes II bemächtigen wollen, werden wir einen anderen Weg suchen müssen.

GEPLANTE WEITERE UNTERSUCHUNG:

Wir beabsichtigen die Reaktion



Säurechlorid des
Monoäthylesters
der Sebazinsäure

als Vorprobe für
die Reaktion mit
Äthylbenzen

auszuführen.

Bekannt ist nämlich (Grateau, Compt. rend. 191, 947 (1930)), dass Benzen mit dem entsprechenden Säurechlorid des Adipinsäure-Äthylesters reagiert unter Bildung von 80 % der Theorie des verlangten Produktes.

November - Dezember 1943.

III. KONSTITUTION VON SCHMIERÖLEN

(Dr. G. W. Nederbragt)

UNTERSUCHUNGSTHEMA: BESTIMMUNG VON VISKOSITÄTEN
BIS ZU ETWA 350° C.
(Fortsetzung von Seite III-164).

EINLEITUNG.

In vorigen Berichten wurden bereits Viskositäten sauerstoffhaltiger organischer Stoffe mit unverzweigter Kohlenstoffkette einem Vergleich mit den Viskositäten unverzweigter Paraffine unterzogen. Im Julibericht galt es Äthern, im Septemberbericht Estern und im vorliegenden Bericht wird es sich um Säuren und Alkohole handeln.

ZUSAMMENFASSUNG DER UNTERSUCHUNG:

Viskositäten von Karbonsäuren sind ziemlich häufig untersucht worden. In Abb. 1 sind die Viskositäten einiger Karbonsäuren eingetragen. Für Ameisensäure und Buttersäure wurden Messungen von Thorpe & Rodger 7) verwendet, für Essigsäure, Propionsäure und Valeriansäure Messungen von Timmermans & Hennaut-Roland 10, 11), für Oktylsäure und Nonylsäure Messungen von Deffet 4) und für Önanthsäure, Laurinsäure und Stearinsäure Messungen von Dingham & Fornwalt 2).

Die Viskositäten von n.Hexadekan und den höheren Paraffinen wurden dem Julibericht, die der niedrigeren Paraffine den Zahlentafel von Evans 6) entnommen. Stearinsäure und Laurinsäure haben deutlich steilere Viskosität-Temperaturkurven als die n.Paraffine. Der Vergleich wird leichter wenn die Molekulargewichte der gleich viskösen Paraffine an Hand der Abb. 5826-3-B₂ im Augustbericht ermittelt werden. Ausser diesen paraffinischen Äquivalenten an sich sind nachstehend die Quotienten bei Dividieren durch das Molekulargewicht der Säure angegeben.

Säure Molekulargew.	Ameisensäure 46.0	n. Buttersäure 88.1	Önanthensäure 130.1	Laurinsäure 200.2	Stearinsäure 284.3
Par. Äq. bei 20°C	182	175			
50	179	176		375	
60			243	372	
70					558
80	178	177	243	368	528
100	178	178	244	366	518
120		179	244	360	496
140		179		354	480
160				347	467
180					456
200					448

Säure	Ameisensäure	Buttersäure	Önanthensäure	Laurinsäure	Stearinsäure
Par. Äq. M bei 20°C	3.95	1.99			
50	3.89	2.00		1.87	
60			1.87	1.86	
70					1.96
80	3.87	2.01	1.87	1.84	1.86
100	3.87		1.87	1.83	1.82
120		2.03	1.87	1.80	1.79
140		2.03		1.77	1.72
160				1.73	1.68
180					1.64
200					1.61

Aus der letzten Tabelle ergibt sich, dass das Par. Äq. bei Ameisensäure sehr viel höher liegt als das Molekulargewicht und bei den Säuren mit einer etwas längeren Kohlenstoffkette ganz oder beinahe zweimal das Molekulargewicht ist, entsprechend der Theorie betr. gebildete Doppelmoleküle.

Für die Alkohole wurde die Vergleichung mit den Paraffinen in ähnlicher Weise ausgeführt wie für die Karbonsäuren. In Abb. 2 sind die Viskositäten einiger normaler Alkohole gezeichnet. Für Methylalkohol, n. Propylalkohol, n. Butylalkohol und n. Amylalkohol sind Messungen von Timmermans & Mitarbeitern 10, 8, 9) benutzt, für Äthylalkohol Messungen von Titani 12), für n. Heptylalkohol, n. Oktylalkohol und Cetylalkohol Messungen von Bingham und Mitarbeitern 2, 1, 3).

Von n.Heptylalkohol und n.Oktylalkohol sind auch einige Viskositäten durch Deffet 4) bestimmt, die auch in die Abbildung aufgetragen sind um die grossen Unterschiede zwischen den Ergebnissen verschiedener Forscher zu demonstrieren. Aus dem nämlichen Grunde sind Messungen von Delcourt 5) an Cetylalkohol in die Abbildung aufgenommen.

An Hand der Abb. 5826-3-D₂ im August-bericht sind die par. Äq. ermittelt, die nachstehend tabelliert worden sind, ebenso wie die bei Dividierung der par. Äq. durch die Mol.Gew. der Alkohole erhaltenen Quotienten.

Alkohol Molekulargew.	n.Heptylalkohol 116.1	n.Oktylalkohol 130.1	Cetylalkohol 243.3
Par. Äq. bei 50°C			459
60	240	277	442
80	223	261	413
100	216	246	385
120	206		
140	196		

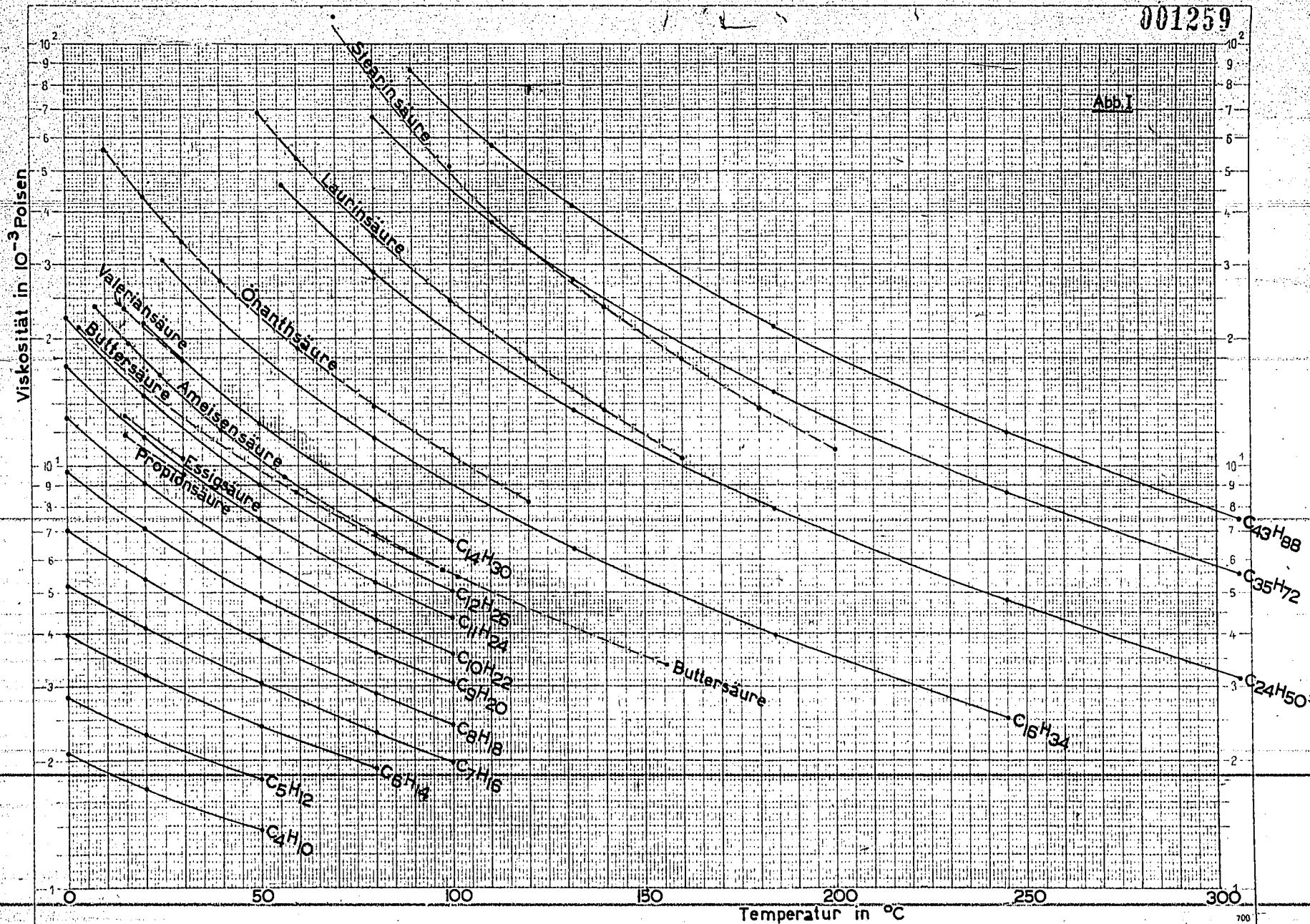
Alkohol	n.Heptylalkohol	n.Oktylalkohol	Cetylalkohol
Par. Äq. bei 50°C			1.89
M			
60	2.07	2.13	1.82
80	1.96	2.01	1.70
100	1.86	1.89	1.59
120	1.77		
140	1.69		

In Abb. 3 sind die durch das eigene Mol. Gew. dividierten paraffinischen Äquivalente von Säuren, Alkoholen und den früher untersuchten Estern und Äthern zusammengestellt. In dieser Abb. stellt die horizontale Linie durch 1.0 den Viskositätsverlauf sämtlicher unverzweigter Paraffine dar. Die Äther und Ester liegen dicht in der Nähe dieser Linie. Die Säuren und Alkohole liegen mehr in der Nähe von 2.0. Die Veränderung der Viskosität mit der Temperatur ist bei den Alkoholen am grössten.

GEPLANTE WEITERE UNTERSUCHUNG:

Von Herrn Dr. Verberg wurden einige neubereitete Kohlenwasserstoffe erhalten. Mit der Untersuchung dieser Kohlenwasserstoffe wurde angefangen.

-
1. E.C. Bingham und L.C. Darral, J. Rheology 1, 174 (1930).
 2. " " H. J. Fornwalt, " 1, 372 (1930).
 3. " " H. L. de Turek, " 2, 479 (1932).
 4. L. Deffet, Bull. soc. chim. belg. 40, 385 (1931).
 5. Y. Delcourt, " " 40, 284 (1931).
 6. Evans, J. Inst. Petr. Tech. 24, 38 (1938).
 7. Thorpe und Rodger, Phil. Trans 185 A, 397 (1894).
 8. J. Timmermans und Y. Delcourt, J. chim. phys. 31, 85 (1934).
 9. " " Martin, " " 25, 411 (1928).
 10. " " Hennant-Roland, " " 27, 401 (1930).
 11. " " " " " " 29, 529 (1932).
 12. T. Titani, Bull. chem. Soc. Japan 2 (1927).



001260

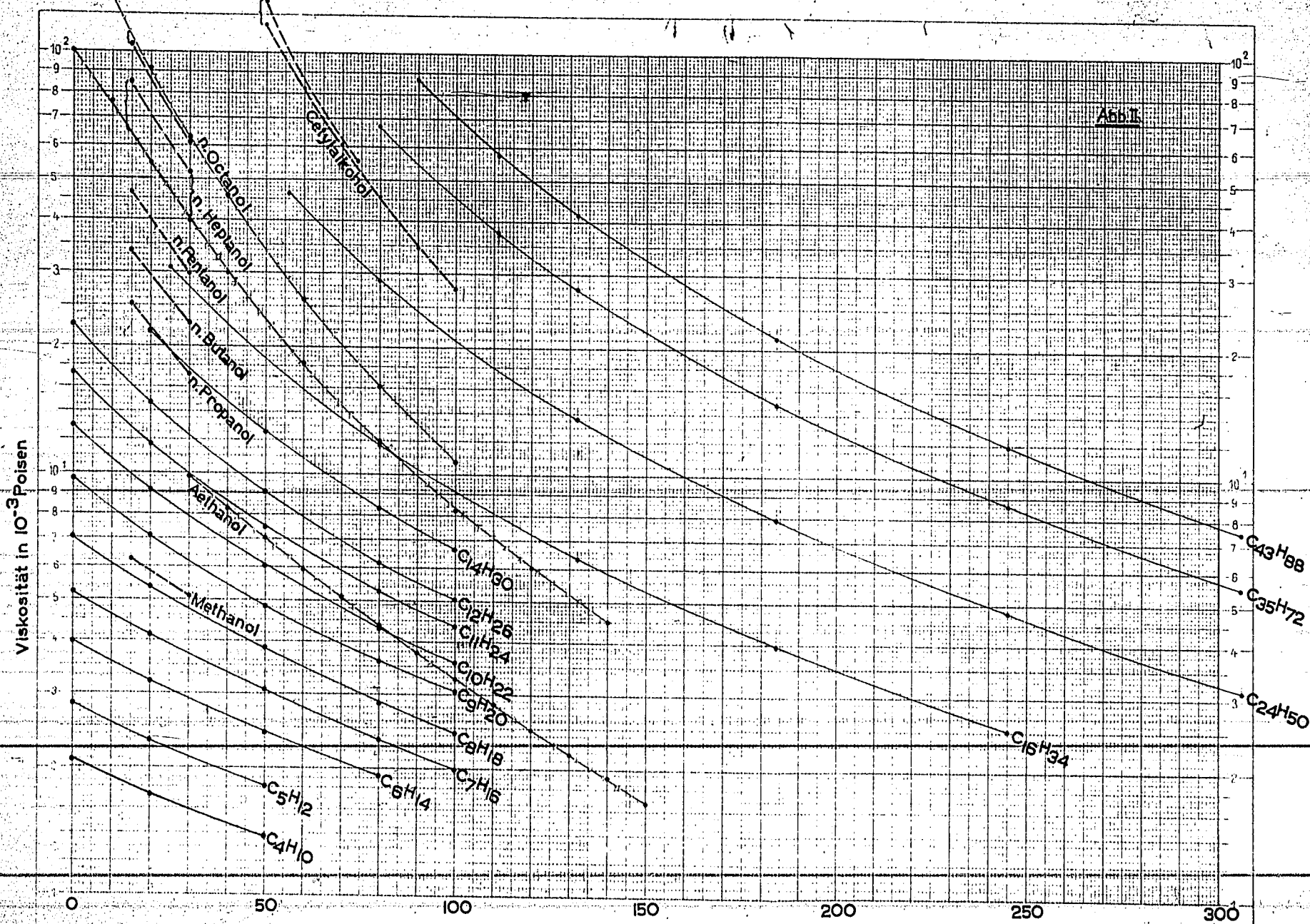
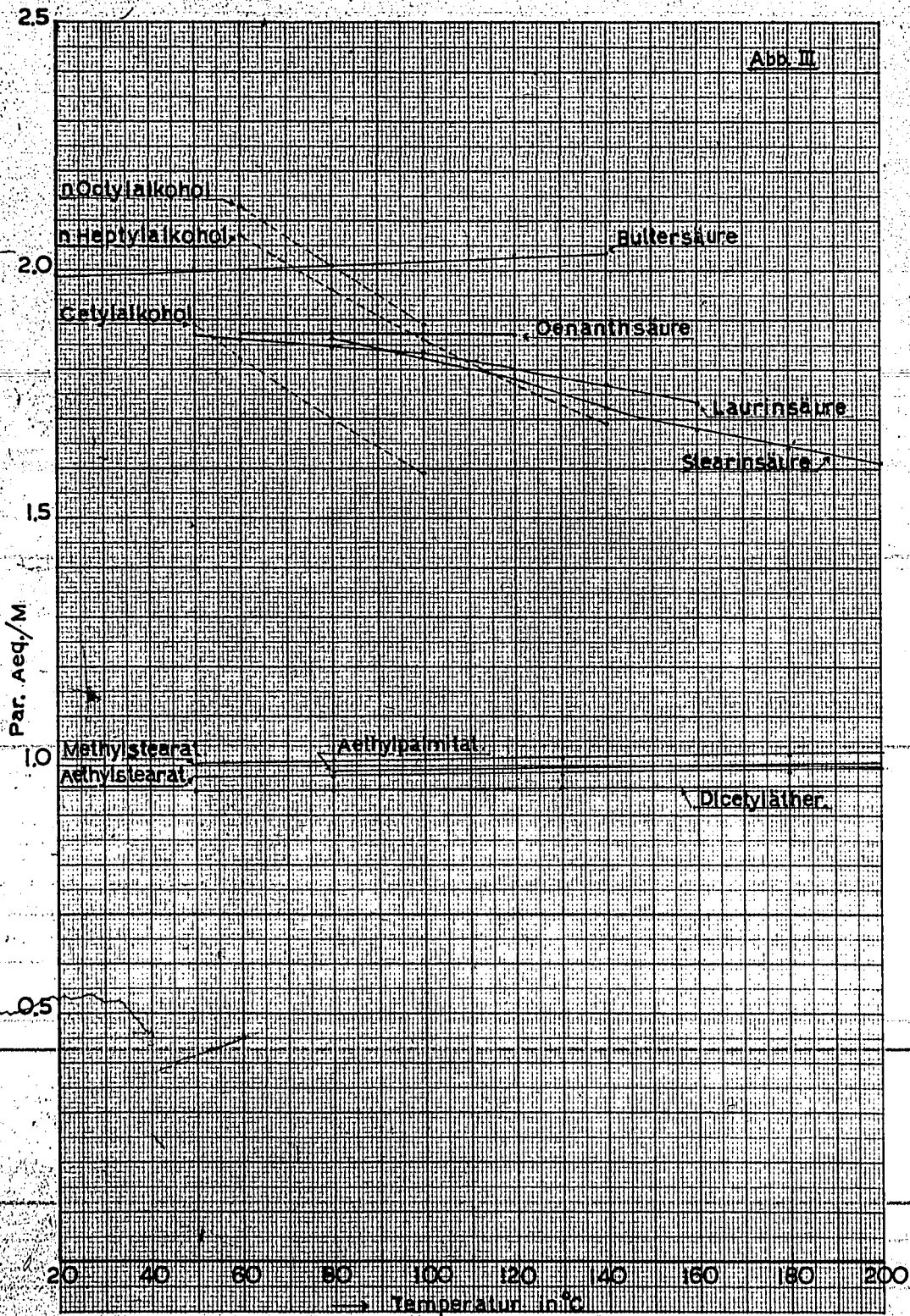


Abb. II



November - Dezember 1943.

III. KONSTITUTION VON SCHMIERÖLEN.

(M.J. van der Zijden)

UNTERSUCHUNGSTHEMA: MESSVERFAHREN FÜR OXYDATIONS-
BESTÄNDIGKEIT UND KORROSION.OXYDATIONSBESTÄNDIGKEIT.

Die Versuche mit der Oxydationsapparatur wurden fortgesetzt, nachdem versucht worden war die Temperatur der Schalen 6 und 7 durch grössere oder geringere Isolierung der der anderen Schalen gleich zu machen. Wir führten nun einige Versuche aus mit einem mit Säure raffinierten venezolanischen und mit einem indischen Schmieröledestillat mit Viskosität Engler 50° C von etwa 10. Weiter wurde die Viskosität der im Septemberbericht erwähnten Öle bei 25° C bestimmt. In beigehendem Diagramm ist nunmehr der Zusammenhang zwischen der Viskosität eines Öles und des Kugelbahndurchmessers dargestellt.

Die Ergebnisse der Oxydationsversuche waren wie folgt:

Venezolanisches Säureraffinat E₅₀ = 10
TMC 2501

	Versuch beendet nach	Verdampfungsverlust
Al-Schale (Nr. 1)	7 $\frac{3}{4}$ St.	87 Gew. %
" " (" 3)	8 $\frac{1}{2}$ "	86 " "
Gusseiserne Schale (" 2)	7 $\frac{3}{4}$ "	83 " "
" " (" 4)	7 $\frac{1}{4}$ "	82 " "

Indisches Säureraffinat E₅₀ = 10
TMC 7102

	Versuch beendet nach	Verdampfungsverlust
Al-Schale (Nr. 5)	6 $\frac{1}{2}$ St.	90 Gew. %
" " (" 7)	8 "	90 " "
Gusseiserne Schale (Nr. 6)	5 $\frac{3}{4}$ "	89 " "
" " (" 8)	6 $\frac{1}{2}$ "	89 " "

Die Temperaturverteilung über die Schalen war bei diesen Versuchen wie folgt:

Schale Nr.	1	2	3	4	5	6	7	8
Temperatur, ° C	300	298	295	300	300	307	292	300

Die Temperaturen der Schalen 6 und 7 weichen noch zu viel vom Durchschnitt ab, was sich in den gefundenen Werten ausprägt.

Die Säure- und Verseifungszahlen der oxydierten Öle waren annähernd wie folgt:

	<u>Säurezahl</u>	<u>Verseifungszahl</u>
Venez.Säureraffinat	-	-
Indisches Säureraffinat	-	-

Auch bei diesen Ölen waren die oxydierten Produkte nahezu unlöslich in Benzol und Benzol.

Die Oxydationsprodukte waren bei Zimmertemperatur sehr spröde und lösten sich sehr leicht von der Metalloberfläche der Schalen und Kugeln.

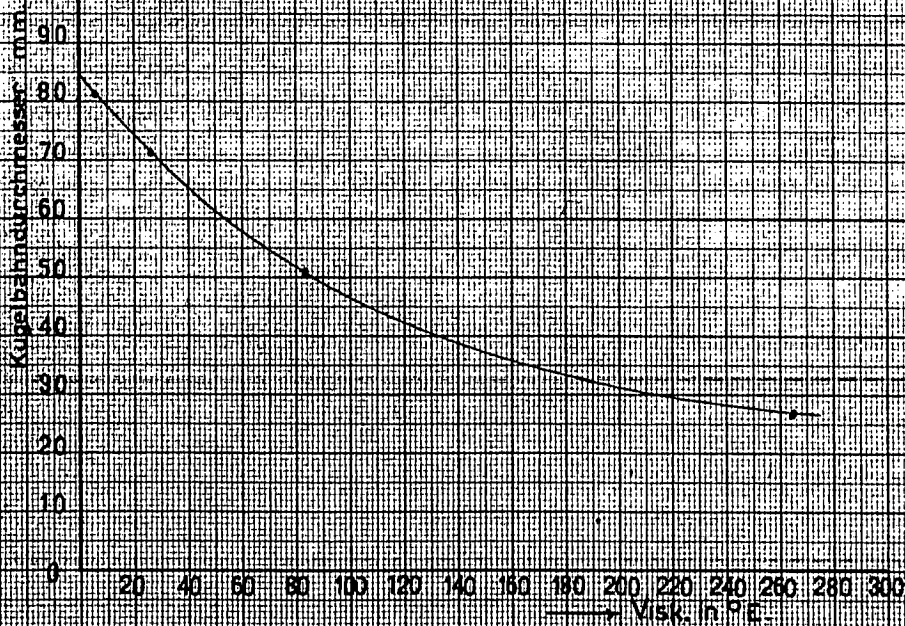
SCHLUSSFOLGERUNG:

Die Versuche mit venezolanischem und indischem gesäuertem Schmierölestillat wiesen die bekannte geringere Oxydationsbeständigkeit dieser Öle gegenüber Penna oder synthetischem Öl nach. Aus dem hohen Verdampfungsverlust ergibt sich auch die Flüchtigkeit dieser Öle.

Bei der Oxydation wurde kein grösserer katalytischer Einfluss von Eisen als von Aluminium gefunden.

Die Oxydationsprodukte weichen wegen ihrer Sprödigkeit und schlechter Haftung an Metall stark von den Oxydationsprodukten aus Penna oder synthetischem Öl ab.

OXYDATIONSAPPARAT Beziehung zwischen Kugelbahndurch-
messer und Viskosität des Öles



GEPLANTE UNTERSUCHUNG:

Wir werden noch einige Mineralöle untersuchen, u. a. einige Öle, die ungefähr ebenso flüchtig sind wie die jetzt untersuchten aber oxydationsbeständiger, zur Gewinnung eines Eindruckes betr. den Einfluss der Verdampfung auf die Oxydationszeit.

KORROSION.

Bei den bisher ausgeführten Versuchen mit dem Lagerapparat stellte sich heraus, dass einige Öle (z.B. Weissöl und synthetisches Öl) auf Cd-Ni korrosiv sind, während diese Öle nach dem Versuch eine höhere Säurezahl als die anderen Öle aufwiesen. Wir prüften nunmehr, ob diese Säurebildung durch den innigen Kontakt einer kleinen Ölmenge mit einer grossen Eisenoberfläche oder durch die Gegenwart von Cd-Ni verursacht wurde.

Dazu führten wir einige Versuche aus, wobei das Cd-Ni Lagermetall durch Gusseisen ersetzt wurde. Nach Ablauf des Versuches wurde die Säurezahl des Öles bestimmt.

Die Ergebnisse sind untenstehend aufgeführt:

	Säurezahl nach Versuch (3 St. bei 130° C, Belastung 4.4 kg/cm ²)
Double Shell	< 0.05
Elk Bright Stock	< 0.05
CY ₂	< 0.05
Synth. Öl TMC 6544	1.2
Synth. Bright Stock TMC 9702	2.6
Weissöl P 36	11.5
Rizinusöl	6.3

SCHLUSSFOLGERUNG:

Da die Säurezahlen bei den Versuchen, wobei die Cd-Ni Lagerschale durch eine gusseiserne ersetzt worden war, im allgemeinen höher liegen als bei den Versuchen mit Cd-Ni, wird die starke Säurebildung nicht durch die Gegenwart von Cd-Ni verursacht. Die starke Säurebildung bei der

verhältnismässig niedrigen Versuchstemperatur von 130° C ist also zurückzuführen auf die Gegenwart einer kleinen Ölmenge, die während des Versuches in innige Berührung mit einer relativ grossen Eisenoberfläche gebracht wird.

Die geringere Oxydationsbeständigkeit von Weissöl mit gleichzeitiger starker Säurebildung ist auch aus anderen Oxydationsproben bekannt. Dies gilt gewissermassen auch für synthetisches Öl.

November - Dezember 1943.III. KONSTITUTION VON SCHMIERÖLEN.

(Dr. J. J. Leendertse)

UNTERSUCHUNGSTHEMA: UNTERSUCHUNGEN ÜBER UND
ANALYSENMETHODEN FÜR SYN-
THETISCHE SCHMIERÖLE.Die Bestimmung des Chlorgehaltes in Syntheseölen:

(Fortsetzung von Seite III-139).

EINLEITUNG:

Im Julibericht sind die Ergebnisse zusammengestellt, die wir bei Anwendung der Rhenania Vorschrift für die Chlorbestimmung in Syntheseölen auf unsere Amsterdamer Produkte erhielten. Gelegentlich seines letzten Besuchs behändigte Heer Prof. Zerbe uns den Kommentar der Rhenania auf unsere Mitteilungen im Julibericht (Brief an Herrn Prof. Zerbe von Zen-Wah. vom 16. Okt. 1943; RO 57 vom 26.10.1943) sowie etwa 100 cm³ eines Syntheseöls, das nach der Rhenania wenigstens 0.1 % Chlor enthalten sollte. Er bat uns dieses Produkt eingehend zu untersuchen, unter Berücksichtigung der im genannten Kommentar aufgeführten Wünsche.

Einige Bemerkungen betr. den Rhenania Kommentar.

Es hat uns bei Durchsicht des Kommentars sehr getroffen, dass der Verfasser von vornherein von dem Standpunkt ausgeht, "dass in verschiedenen von Amsterdam untersuchten Ölmustern doch Chlor enthalten sei". Mit Rücksicht auf die im selben Satz vorkommende Bemerkung, dass Amsterdam dagegen kein Chlor finde, zielt er anscheinend auf einen Chlorgehalt von 0.1 % und höher in den Amsterdamer Ölen und nicht auf Spuren Chlor in der Größenordnung von 0.01-0.02 %, die auch wir, wie aus unseren früheren Berichten ersichtlich, für unsere Produkte nicht immer als ausgeschlossen betrachteten.

Wir bedauern, dass dieser Standpunkt der Rhenania im Kommentar nicht auch begründet wird, umso mehr als er unserer Meinung nach nicht ohne weiteres auf das in unseren früheren Berichten

vorkommende ausführliche Zahlenmaterial begründet sein kann.

Die Tatsache, dass wir nach der Ansicht des Kommentarverfassers zu niedrige Chlorgehalte finden, veranlasst ihn selbstverständlich zu Kritik auf unsere Ausführungsweise der Chlorbestimmungsmethode durch Hydrieren.

Als wesentlichste Fehlerquelle wird die von uns angewandte hohe Verdampfungsgeschwindigkeit betrachtet, die nach dem Kommentar "auf jeden Fall untragbar hoch" sei. Wir hätten es auch hier zu schätzen gewusst wenn der Kommentar die Gründe zu letzterer Folgerung erwähnt hätte, umso mehr als unsere eigenen im Julibericht beschriebenen Versuche damit in vollkommenem Widerspruch sind und uns veranlassten zu folgern, dass die Geschwindigkeit zwar hoch, doch nicht zu hoch war. So stimmte u.a. der für eine Hexachlorbenzollösung in Syntheseöl gefundene Chlorgehalt (0.50 %) gut mit dem berechneten Wert (0.48 %) überein; bei der Untersuchung eines anderen Produktes mit etwa 0.1 % Chlor (Vers. 42) stellte sich heraus, dass eine Abänderung der Verdampfungsgeschwindigkeit von 0.5 auf 2.5 g/St. keine wesentliche Veränderung im Chlorwert ergab.

Wir möchten hier betonen, dass die hohe Verdampfungsgeschwindigkeit zielbewusst gewählt wurde (siehe Julibericht) und zwar besonders um in einer angemessenen Zeit eine Ölmenge verdampfen zu können, die in bezug auf die sehr niedrigen Chlorgehalte, um die es sich handelt, zur Erzielung der verlangten Genauigkeit genügt. Halten wir nämlich die Genauigkeitsnorm mit der wir immer rechneten, nämlich eine Genauigkeit bis auf etwa ± 0.02 % Chlor, ein, so bedeutet das, dass man beim Einwägen von 100 mg Öl die Chlormenge bis auf ± 0.02 mg genau festsetzen muss, entsprechend etwa ± 0.02 cm³ 0.02 n AgNO₃-Lösung. Es ist klar, dass wir uns damit sehr dicht dem Gebiet der Mikrotechnik nähern; die Erzielung dieser Genauigkeit stellt besondere Anforderungen an die Vorkehrungen bei der Ausführung und an die Geschicklichkeit des Experimentators. Es lag denn auch auf der Hand die Menge Ausgangsmuster zu vergrößern (wobei wir 1 g Öl als Minimum annahmen), was uns jedoch logisch auch dazu brachte zu prüfen, ob Steigerung der Verdampfungsgeschwindigkeit z.B. über die der Bestimmungsvorschrift von ter Meulen-Heslinga zulässig war, u.a. mit dem Zweck die Analysendauer

auf angemessene Verhältnisse zu beschränken. Wie bereits oben erwähnt, waren die Ergebnisse der Kontrollanalysen in dieser Richtung zufriedenstellend. Nebenbei müssen wir bemerken, dass es uns bei der Wahl der Menge Ausgangsstoff und der Verdampfungsgeschwindigkeit nicht möglich war dem Rhenania Verfahren in dieser Hinsicht Rechnung zu tragen: das uns damals von der Rhenania zur Verfügung gestellte Rezept erwähnte weder die Menge zu verdampfenden Öles noch die Verdampfungsgeschwindigkeit.

Inzwischen geht aus dem Kommentar hervor, dass die Rhenania bei der Ausführung der Chlorbestimmung durch Hydrieren nur 0.1 - 0.5 g Öl verdampft. In Anbetracht der vorerwähnten Genauigkeitsberechnung für 100 mg verdampftes Öl ist es klar, welchen hohen Anforderungen bei der Ausführung der Bestimmungen zu genügen war. Liegt darin vielleicht schon eine der Ursachen der schlechten Reproduzierbarkeit, worüber im Kommentar geklagt wird? Wir hätten es jedenfalls zur Förderung einer fruchtbaren Diskussion sehr geschätzt, wenn der Kommentarfasser uns in dieser Hinsicht eine detailliertere Umschreibung der Ausführung und der dabei getroffenen Vorsichtsmaßnahmen gegeben hätte, sowie wenigstens etwas Zahlenmaterial, das eine konkretere Beurteilung des Wertes der verschiedenen Äusserungen im Kommentar der Rhenania ermöglichte.

Ohne solche Angaben bleiben uns verschiedene Fragen, die einen gewissen Zweifel bei uns erregen in bezug auf die Ergebnisse der Rhenania, um so mehr wo weiter aus diesem Bericht hervorgehen wird, dass wir auch für das Rhenania Öl R wieder viel niedrigere Chlorwerte finden als die Rhenania erwähnt. Es würde uns z.B. besonders interessieren zu erfahren, ob man Leerversuche genügend Aufmerksamkeit geschenkt hat, da deren Bedeutung unserer Erfahrung gemäss nicht imaginär ist. Zwar bemerkt man im Kommentar, dass "Modellversuche an Testmischungen von verschiedenen Mineralölen mit Benzylchlorid und Chloräminobenzol die Brauchbarkeit der Methode erwiesen hätten", aber auch in dieser Hinsicht wäre eine nähere Erörterung mit Analysendaten überzeugender gewesen; man kann in diesem Fall z.B. leicht denken an einen Ausgleich von Fehlern, und zwar einerseits zu hohe Werte durch Vernachlässigung kleiner Chlormengen aus Apparatur und Chemikalien (m.a.W. durch Vernachlässigung des Leerversuches), andererseits zu niedrige Werte durch unvollständige

Hydrierung oder andere Ursachen. Besonders wenn Lösungen der Testmischungen in Öl mit relativ viel Chlor verwendet würden (z.B. 1 % Chlor), könnte auf diese Weise der Einfluss des Leerversuches sich leicht der Aufmerksamkeit entziehen.

Schliesslich kann anlässlich der Bemerkung im Kommentar, dass bei unserer Methode der Bereitung der Wasserstoff-Ammoniak-Mischung (Perlen von H_2 durch Ammoniak) die Konzentration des Ammoniaks ungenügend geworden sei, noch die Aufmerksamkeit darauf gelenkt werden, dass nach der Literatur ¹⁾ die Chlorbestimmungen vielfach auch ganz ohne Zusatz von NH_3 mit H_2 allein durchgeführt werden können. Es ist also in bezug auf die von uns angewandte Methode mehr angebracht von einer niedrigeren als von einer ungenügenden NH_3 -Konzentration in der Gasmischung zu reden.

ZUSAMMENFASSUNG DER UNTERSUCHUNG:

Das uns von Herrn Prof. Zorbe behändigte Muster R.O. I wurde eingehend sowohl nach der Hydriermethode wie nach der Kalkmethode, untersucht.

Eine ausführliche Aufstellung der Versuchsbedingungen (insoweit noch nicht in früheren Berichten erwähnt) und der Ergebnisse gibt Tabelle I für die Hydriermethode, Tabelle II für die Kalkmethode. Alle angestellten Bestimmungen sind darin aufgenommen, ausgenommen Versuch 1, der durch nebensächliche Ursachen wertlos geworden war und die Versuche 15 und 16, worüber im folgenden näher berichtet wird. Die Bestimmungen sind nach den Versuchsbedingungen geordnet; die chronologische Reihenfolge kann leicht aus den angegebenen Daten und laufenden Nummern abgeleitet werden.

Da es u.a. in der Absicht lag den Ausführungsbedingungen der Rhenania genau zu folgen, besonders in bezug auf die Menge verdampften Öls, ist es nach dem oben über die verlangte Genauigkeit Ausgesagten klar, dass zunächst dem eventuell aus der Apparatur und den verwendeten Chemikalien stammenden Chlor besondere Aufmerksamkeit geschenkt wurde. Dazu wurden einige Leerversuche durchgeführt, ganz wie die üblichen Bestimmungen, entweder mit der chlorfreien Tarakan V-Fraktion oder ohne Öl. Tatsächlich erwies es sich, dass dabei eine gewisse Menge Chlor freikam; durchschnittlich betrug diese bei der Hydriermethode mit einer Versuchsdauer

¹⁾ Siehe u.a. Diss. A. Slooff, Delft 1939.

von etwa 3 Stunden 0.22 mg, während bei einer Versuchsdauer von 6 - 7 Stunden 0.34 g als Mittelwert angenommen werden konnte. Dieses Chlor rührte bei der Hydriermethode hauptsächlich vom Katalysator her (siehe Versuch 13). In diesem Zusammenhang sei erwähnt, dass der Katalysator auch bereits für die endgültigen im Julibericht aufgenommenen Versuche verwendet worden war; es ist das übliche Material, das normalerweise bei den ter Meulen-Healinga-Bestimmungen benutzt wird.

Das Finden von etwas Chlor ist übrigens in Übereinstimmung mit den Ergebnissen im Julibericht, wo wir bereits die Bemerkung machten, dass die bei der Hydriermethode erhaltenen Werte um 0.02 - 0.05 % höher seien als die nach den anderen Methoden. Von welcher Bedeutung diese Chlormengen von 0.22 - 0.34 mg bei Leerversuchen sind für die Ergebnisse der Chloranalyse nach der Rhenania Methode leuchtet ein, wenn man bedenkt, dass nach der letztgenannten Methode nur 0.1 - 0.5 g Öl verdampft wird, so dass 0.1 % Chlor im Muster nur 0.1 - 0.5 mg Chlor bedeutet. Es ist in diesem Zusammenhang wichtig darauf hinzuweisen, dass die Werte der Kontrollversuche eine gewisse Neigung zu Schwankungen zeigen (eine Streuung von 0.1 mg Chlor um den Mittelwert herum ist bestimmt nicht unwahrscheinlich).

Da allem Anschein nach diese Unwissenheit in der Korrektur des Blankohlors sowie übrigens der Einfluss konstanter Fehler anderer Art sich weniger geltend machen werden, je nachdem die Menge verdampfes Öl zunimmt, führten wir nur zwei Hydrierbestimmungen (Vers. 5 und 18) aus mit der geringeren Ölmenge nach der Rhenania Vorschrift. (Dabei wurde gleichfalls die niedrige Verdampfungsgeschwindigkeit der Rhenania angewandt). Es erschien uns mehr angebracht das Analysenmaterial mit einer Anzahl Bestimmungen nach der Hydriermethode zu vermehren, wobei von mehr Öl (1 g wie bisher) ausgegangen wurde, aber wohl die niedrige Verdampfungsgeschwindigkeit der Rhenania beibehalten wurde. Auch wurden schließlich noch zwei Analysen durchgeführt nach unserem ursprünglichen Verfahren mit etwa 1 g Öl und einer Verdampfungsgeschwindigkeit von etwa 0.5 g/St.

In allen Fällen war der Chlorgehalt nach Abzug des Kontrollversuchwertes 0 oder praktisch 0. Dieses Ergebnis wird völlig

durch die 6 Bestimmungen mit Öl R.O. I nach der Kalkmethode bestätigt.

Da wir in vorigen Berichten an Hand von Lösungen des schwer auf Chlor zu analysierenden Hexachlorbenzols in Öl nachgewiesen haben, dass die Hydriermethode nach unserer Ausführungsart sehr befriedigende Resultate ergibt (siehe den Julibericht) und dass die Kalkmethode jedenfalls den grössten Teil des Chlors zu Tage bringt (siehe den Märzbericht 1943), ist u.E. nunmehr ohne weiteres die Schlussfolgerung gerechtfertigt, dass das R.O.I Öl kein oder nur sehr wenig Chlor enthält, jedenfalls wesentlich weniger als die 0.1 % welche die Rhenania erwähnt.

Die uns zur Verfügung stehende Zeit für diese Untersuchung liess nicht zu festzustellen, ob wir mit unserer Technik die Chlorverbindungen, welche die Rhenania für ihre Leerversuche benutzte, auch quantitativ ermitteln können. Wir haben jedoch mit Hilfe von nicht ganz reinen Präparaten von Chlordinitrobenzol und Benzylchlorid noch schnell 2 Versuche (Nr. 15 und 16) mit Lösungen dieser Stoffe in chlorfreiem Syntheseöl (Chlorgehalt der Lösungen 0.15 - 0.20 %) angestellt, die unumstösslich nachwiesen, dass auch bei Anwendung unserer Technik wenigstens ein Chlorgehalt in der richtigen Grössenordnung gefunden wird.

Da inzwischen im Einverständnis mit Herrn Prof. Zerbe beschlossen wurde diese Untersuchung sofort und endgültig zu beenden, müssen wir auf weitere mit mehr Sorgfalt ausgeführte Bestimmungen mit Lösungen besserer gereinigter Präparate verzichten.

SCHLUSSFOLGERUNGEN:

Eine eingehende Betrachtung ist dem Kommentar gewidmet, den die Rhenania auf unsere Bestimmungen des Chlorgehaltes in Syntheseölen nach der Hydriermethode gab, wobei besonders hingewiesen wurde auf den wenig überzeugenden Charakter der verschiedenen Bemerkungen in diesem Kommentar, u.a. weil jegliches konkretes Zahlenmaterial darin fehlt, und weiter auf die sehr hohen Anforderungen, die an die Ausführung der Chlorbestimmungen nach der Rhenania Vorschrift zu stellen sind.

Das uns von Herrn Prof. Zerbe behändigte Syntheseöl R.O.I von der Rhenania ist eingehend untersucht worden nach der Hydrier- und nach der Kalkmethode, wobei besonders bei der Hydriermethode verschiedene Variationen in den Versuchsbedingungen versucht wurden. Unserer Meinung nach enthält dieses Öl kein oder höchstens Spuren Chlor, jedenfalls wesentlich weniger als 0.1 %, wie von der Rhenania angegeben. Die Untersuchung ist im Einverständnis mit Herrn Prof. Zerbe endgültig eingestellt.

TABEL I.
Chlorbestimmungen nach der Hydriermethode.

Datum	Lfd Nr. der Bestimmung	Muster	Abgewogene Menge in g	Verdampfungs- geschwindigkeit in g/St. (bzw. Dauer)	Flüssigkeitsmenge		Auskoch- dauer (Min.)	Zugesetzte Menge AgNO ₃ Lösung 0.02 n.	Gefundene Chlormenge			Bemerkungen
					vor	nach			Nicht- korrigiert	Abzug f. Kontroll- versuchs- wert	korri- giert %	
Kontrollbestimmungen.												
27-10	2	Tarakan V hydriert	0.4302	0.12	200	75	20	6	0.18	-	-	
29-10	6	kein	-	Dauer 3 Std.	200	50	20	5.5	0.25	-	-	
3-11	8	kein	-	" 7 "	200	50	20	6.0	0.25	-	-	
4-11	9	kein	-	" 6 "	200	50	20	6.0	0.43	-	-	← Vor Anfang des Vers. 9 wurde die Bombe techn. H ₂ durch eine Bombe chem. reinen H ₂ ersetzt.
8-11	11	kein	-	" 6 "	200	50	20	5.0	0.36	-	-	
10-11	13	kein	-	" 6 1/2 "	200	50	20	5.2	0.04	-	-	← Katalysator herausgenommen ← Wieder wie üblich ausgeführt mit altem Kat., jedoch mit neuem Quarzrohr.
11-11	14	kein	-	" 6 1/2 "	200	50	20	5.0	0.21	-	-	
Versuche mit Rhenania Öl, geringe Stoffmenge, niedrige Verdampfungsgeschwindigkeit.												
29-10	5	R-Öl	0.3438	0.14	150	50	20	5.15	0.28	0.22	0.02	
18-11	18	R-Öl	0.3889	0.11	200	50	20	5.0	0.36	0.22	0.04	
Versuche mit Rhenania Öl, größere Stoffmenge, hohe Verdampfungsgeschwindigkeit.												
28-10	3	R-Öl	1.1588	0.56	100	50	20	5.3	0.28	0.22	0.01	
28-10	4	R-Öl	1.0517	0.53	150	50	20	5.6	0.28	0.22	0.01	
Versuche mit Rhenania Öl, größere Stoffmenge, niedrige Verdampfungsgeschwindigkeit.												
2-11	7	R-Öl	1.0139	0.17	200	50	20	5.0	0.21	0.34	-0.01	
5-11	10	R-Öl	1.0055	0.17	200	50	20	durch Bruch geschüttelt				
9-11	12	R-Öl	1.0656	0.16	200	50	20	5.0	0.28	0.34	-0.01	
17-11	17	R-Öl	0.9774	0.16	200	50	20	5.0	0.32	0.34	0	

- 1) Bei den Versuchen wurden immer 40 cm³ 0.1 n Sodalösung verwendet, während die Flüssigkeit nach der Analyse mit 25 cm³ 2 n HNO_3 angesäuert wurde. Nach dem Auskochen war die Flüssigkeit in sämtlichen Fällen noch genügend sauer. Die Geschwindigkeit der H_2 - NH_3 -Mischung war immer 8 l/St. Der Titer der AgNO_3 -Lösung betrug 0.0200; das NH_4CNS wurde darauf gemessen vor und nach Versuch 2 und nach den Versuchen 5, 6, 7, 8, 9, 11, 12, 14 und 15, wobei als Titer gefunden wurde 0.0215 bzw. 0.0217, 0.0215, 0.0214, 0.0217, 0.0216, 0.0215, 0.0215, 0.0215 und 0.0215 (immer dieselben AgNO_3 und NH_4CNS -Lösungen).
- 2) Ein Versuch, wobei 40 cm³ der benutzten 0.1 n Sodalösung mit 25 cm³ 2 n HNO_3 angesäuert und während 20 Minuten gekocht wurden (bis Restvolumen etwa 25 cm³) ergab keine Spur Chlor (nicht die geringste Trübung nach Zusatz von AgNO_3 -Lösung).

TABELLE II.
Chlorbestimmung nach der Kalkmethode.¹⁾

Datum	Lfd. Nummer der Bestimmung	Muster	Abgewogene Menge in g	Verdampfungs- geschwindigkeit in g/St. (bzw. Dauer)	Flüssigkeitsmenge		Auskoch- dauer (Min.)	Zugesetzte Menge AgNO ₃ - Lösung 0.02 n	Gefundene Chlormenge		Korrigiert
					vor	nach			Nicht korrigiert	Abzug für Kontrollversuchswert	
					Auskochen (cm ³)						
<u>Kontrollbestimmungen.</u>											
4-11	e	-	-	Dauer 2 Std.	250	100	30	5.0	0.60	-	-
8-11	f	-	-	" 2 "	250	100	30	5.2	0.36	-	-
<u>Rhenania-Öl.</u>											
22-10	a	R-01	5.3	2.7	250	100	30	6.0	0.78	0.48	0.01
2-11	b ²⁾	R-01	5.4	2.2	500	200	45	5.0	0.28	0.48	0
3-11	c	R-01	4.7	2.4	250	100	30	5.0	0.25	0.48	0
4-11	d	R-01	4.6	2.3	250	100	30	5.0	0.39	0.48	0
8-11	g	R-01	5.0	2.5	250	100	30	5.0	0.85	0.48	0.01
9-11	h	R-01	4.5	2.3	250	100	30	5.15	0.60	0.48	0

- 1) In sämtlichen Fällen, ausgenommen Versuch b (siehe Fussnote 2) wurde die übliche Ausführung der Kalkmethode angewandt (mit an einer Seite geschlossenem Quarzrohr); es wurden immer 10 g verpulvertes CaO und 2 g $\text{Ce}(\text{NO}_3)_2$ benutzt. Zum Ansäuern und Lösen des Kalkes wurden 200 cm^3 2 n HNO_3 zugesetzt, nach Lösen von Kalk + Kalziumnitrat wurde die Flüssigkeit zur Entfernung zurückbleibender Kohle filtriert. Die Titration ist weniger scharf als bei der Hydriermethode.
- 2) Bei Versuch b wurde die Ausführungsweise angewandt, wobei das Öl zugetröpfelt wird während dem zur Verbrennung des Öles Luft eingeführt wird (siehe Junibericht 1943). In diesem Fall ist eine doppelte Kalkmenge, eine doppelte Länge der Glühzone und eine doppelte HNO_3 -Menge benutzt.

November - Dezember 1943.**VI. DIE KONTINUIERLICHE HERSTELLUNG
VON KALKSEIFENRETTEN.**

(Dipl. Ing. R. de Bruyn)

EINLEITUNG:

Die im Oktoberbericht angegebenen geplanten Arbeiten wurden ausgeführt.

Dann wurde versucht ein 15 % Fett mit 2 Mol. Wasser pro Mol. Seife zu machen, das eine konstante Penetration hat.

Der Versuch misslang, weil Unreinheiten in den Fettsäuren zu Verschmutzung der Ventile der Fettsäurepumpen führten.

ZUSAMMENFASSUNG DER UNTERSUCHUNG:

Die Manostaten der Kühler wurden in einfache Ölfen verwandelt. Zugleich wurden dabei alle überflüssig gewordenen Leitungen entfernt.

Die Leitung des Verdünnungsöls wurde mit einem Heissölmantel versehen um die Leitungsverluste aufzuheben und schliesslich wurden in den Stopfbüchsen der Kühler Ringnutmanschetten, von der Firma Herkel speziell für uns hergestellt, montiert. Alle Änderungen entsprachen den Erwartungen. Besonders wollen wir hervorheben, dass die Ringnutmanschetten tadellos dichthielten. Wir haben uns deshalb entschlossen, diese Art Packung in allen Stopfbüchsen zu verwenden, wenn sie noch zu haben ist und auch zu versuchen, das Reduzierventil, das an dem Plunger entlang Fett verliert, mit ihr abzudichten.

Nach dem Umbau wurden die Versuche wieder aufgenommen, mussten aber gleich wieder gestoppt werden, weil die Heizung des Heissöl-ofens defekt geriet. Es stellte sich heraus, dass die verwendete Verbindung bei den auftretenden Temperaturen unzuverlässig war. Sie wurde durch eine Klemmschraubenverbindung ersetzt. Es wurde nun von neuem gestartet und nun gelang es uns, nachdem der Ölvorlauf allmählich in Fett

übergangen war, nicht mehr, den Säuregrad konstant zu halten. Die Schwankungen nahmen sogar dauernd zu.

Obschon wir immer für die Genauigkeit der Kalk-Ölmischungspumpe gefürchtet hatten, hatten wir Anweisungen, dass die Fettsäurepumpe uns im Stiche gelassen hatte. Tatsächlich war das auch der Fall: die Pumpenventile hatten als Sieb fungiert und sich mit Verunreinigungen aus der Fettsäure allmählich verstopft.

Weitere Versuche waren unter diesen Umständen natürlich vergeblich und wir haben wiederum gestoppt bis ein Sieb in der Fettsäurezufuhrleitung angebracht ist. Diese Arbeit wird jetzt ausgeführt.

Wir haben in unserem vorigen Monatsbericht einige Analysendaten der Fette des zweiten und dritten Versuches gegeben.

Wir können jetzt noch hinzufügen, dass keines der untersuchten Muster freien Kalk enthielt, so dass eine Verseifungszeit von 20 Minuten also ausreichend ist.

Weiterhin kann noch folgendes bemerkt werden: Die Muster waren ziemlich glatt und leicht transparent. Da sie nun theoretisch etwa 0.6 % Wasser zu viel enthielten, hätte man eigentlich eine Trübung durch Wasser erwarten dürfen. Wir dachten darum an die Möglichkeit, dass durch die undichten Stopfbüchsen des Kühlers Wasserverlust stattgefunden hätten. Eine Prüfung auf Wassergehalt zeigte aber, dass dies nicht der Fall war. Wir erachteten es möglich dass das Ausbleiben einer deutlichen Trübung darauf zurückzuführen ist, dass das bei der Verseifung freikommende Wasser ausserst fein verteilt ist und bleibt, während eine solche intensive Verteilung nicht erzielt werden kann, wenn man wasserfreies gekochtes Fett Wasser zusetzt.

Die Stabilität der Muster wurde nicht geprüft. Sie besagt über die Herstellungsweise nur dann etwas, wenn man nach demselben Rezept bereitete Fette, die aber auf normale Weise hergestellt sind, als Vergleichsfette heranziehen kann.

Wir werden solche Fette, auch um andere Eigenschaften zu vergleichen, bereiten.

GEPLANTE WEITERE UNTERSUCHUNG:

Es soll ein 15 % Fett mit 2 Molen Wasser pro Mol. Seife von konstantem Säuregrad und konstanter Penetration hergestellt werden. Dann soll der Trockner eingeschaltet werden.

Die erhaltenen Fette sollen mit nach demselben Rezepten, aber in normaler Weise hergestellten Fetten verglichen werden.

November - Dezember 1943.

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

(Dr. J. J. Leendertse)

UNTERSUCHUNGSTHEMA: ANALYSE UND KENNZEICHNUNG
EINIGER RHENANIA PARAFFINE
(REVISION DER WATERMAN-
ANALYSE).
(Fortsetzung von Seite VII-A-22)

EINLEITUNG:

Im vorigen Bericht wurde u.a. die Genauigkeit besprochen, welche die Waterman Analyse bei Anwendung auf aromatifreie Paraffine erreicht. Bei diesen Produkten konnte sie einen Fehler von - 5 bis - 6 Einheiten im Prozentsatz Kohlenstoff in Naphthenstruktur ergeben.

Im heutigen Bericht wird die Frage studiert, wie die Waterman Diagramme für aromatifreie Öle zu revidieren sind. Wir verwenden dazu eine grosse Anzahl genauer analytische Daten für derartige Öle von verschiedenem Typus und Molekulargewicht, welche von uns im Laufe der Zeit bestimmt wurden.

Insbesondere wird auch die Frage diskutiert inwiefern die ziemlich grosse Abweichung für Paraffine sich mit der benötigten Korrektur für aromatifreie Öle reimt.

ZUSAMMENFASSUNG DER UNTERSUCHUNG:

1. Der durchschnittliche zyklische Charakter gesättigter Kohlenwasserstoffgemische ist genau gekennzeichnet durch die Kenntnis des Wasserstoffgehalts und des Molekulargewichts. Bekanntlich geht auch die Waterman Analyse davon aus, sie benutzt jedoch die relativ einfach und genau zu messende spezifische Refraktion zum Vorhersagen des viel schwieriger mit genügender Genauigkeit zu bestimmenden Wasserstoffgehalts der Produkte. Es ist also von grundlegender Bedeutung die Beziehung zwischen Wasserstoffgehalt und spezifischer Refraktion für gesättigte Produkte genau festzustellen.

Bei der Ausarbeitung der Waterman Analyse ging man aus von der Möglichkeit einer additiven Berechnung der molekularen Refraktion für gesättigte Produkte aus der Anzahl C- und H-Atome ohne weiteres; dies führt zu einer geradlinigen Beziehung zwischen Wasserstoffgehalt und spezifischer Refraktion. Für die Beiträge jedes C- und H-Atoms zur molekularen Refraktion wurden die Atominkremente nach Eisenlohr benutzt.

Die inzwischen in der Literatur veröffentlichten Daten betr. reine Kohlenwasserstoffe weisen jedoch deutlich nach, dass die molekulare Refraktion ausser vom zyklischen Charakter und Molekulargewicht meistens auch noch einermassen von anderen Struktureigenschaften wie Verzweigungsgrad usw. abhängig ist, wodurch es tatsächlich nicht möglich ist ohne weiteres von einem allgemein konstanten Beitrag pro C- und H-Atom zu reden.

Für die Erdölprodukte war jedoch eine günstigere Lage zu erwarten, da in diesem Fall die Anwesenheit einer relativ grossen Anzahl Verbindungen sehr wahrscheinlich ist. Letzteres kann leicht zu einer gewissen Nivellierung der Schwankungen führen. Obiges bedeutet gleichzeitig, dass die Beziehung zwischen Wasserstoffgehalt und spezifischer Refraktion für die gesättigten Erdölprodukte augenblicklich nur noch durch direkten Vergleich der experimentell bestimmten Werte für diese Grössen abgeleitet werden kann und dass diese experimentell bestimmte Beziehung gewissermassen als einen Durchschnittswert zu betrachten ist.

Der experimentelle Zusammenhang zwischen Wasserstoffgehalt und spezifischer Refraktion der Paraffine kam bereits in unserem vorigen Bericht zur Sprache. Da das dazu verfügbare Material noch beschränkt war und nur ein kleines Gebiet von Wasserstoffgehalten umfasste, lag es auf der Hand die Grundlage dieser Arbeit zu erweitern, indem wir die uns zur Verfügung stehenden Daten einer grossen Anzahl aromatischer Öle in die vergleichende Untersuchung aufnahmen.

Diese Daten betrafen 44 Produkte, herrührend aus 6 hohlen von sehr verschiedenem Typus. Durch Destillation sind aus diesen Rohölen 6 Reihen Destillate abgesondert (Mol. Gew. im Bereich von etwa 200 - 500), die schliesslich durch sorgfältige Hydrierung, eventuell mit nachträglicher Sulfonierung, ganz aromatifreigemacht

worden sind. Die meisten dieser Produkte sind bereits im Septemberbericht zur Sprache gebracht (siehe Tabelle auf Seite VII-A-15). Der Wasserstoffgehalt dieser Produkte ist gleichmässig über ein Gebiet von etwa 13 - 14.5 % verteilt und wurde nach unserer sehr genauen Methode bestimmt, die eigens zu diesem Zwecke ausgearbeitet wurde und deren Entwicklung in den Monatsberichten März 1942 - Januar 1943 beschrieben worden ist.

Die Werte des Wasserstoffgehaltes (% H) und der spezifischen Refraktion (r_D) dieser Produkte deuteten bei graphischer Darstellung tatsächlich auf eine geradlinige Beziehung zwischen diesen beiden Grössen hin. Nach Anwendung der Methode der kleinsten Quadrate wurde hierfür gefunden:

$$\% H = 110.48 \times r_D^{20} - 22.078.$$

Die Schwankung der einzelnen Werte um diesen Mittelwert herum war sehr gering; die grösste Abweichung betrug nur 0.06 % H, die durchschnittliche Abweichung (alle Abweichungen mit Pluszeichen) 0.02 %. Dies ist sehr zufriedenstellend, mit in Anbetracht der Tatsache, dass der mögliche Beobachtungsfehler im Wasserstoffgehalt etwa ± 0.02 % beträgt, in der spezifischen Refraktion ± 0.0001 bis ± 0.0002 . Aus diesem Grunde kann auch für diese Gruppe von Erdölprodukten die spezifische Refraktion einwandfrei als Grundlage für die Ableitung des Wasserstoffgehaltes dienen.

Inwiefern nun diese neue Beziehung zwischen Wasserstoffgehalt und spezifischer Refraktion von der früher der Waterman Analyse zugrunde gelegten abweicht, ist aus nachstehender Tabelle ersichtlich, in der bei verschiedenen spezifischen Refraktionen der Wasserstoffgehalt nach der oben erwähnten neuen Gleichung und nach den üblichen Waterman Diagrammen angegeben ist. Ausserdem ist in der dritten Spalte der Wasserstoffgehalt angegeben, den man auf Grund der Atominkremente für C und H, abgeleitet für normale Paraffine *) ($C = 2.560$, $H = 1.0395$) erwarten durfte.

*) Siehe besonders: J.P. Wibaut und S.L. Langedijk, Rec. trav. chim. 59, 1220 (1940) und J.A. de Bruyn Jr., Rec. trav. chim. 61, 577 (1942).

Spezifische Refraktion	Wasserstoffgehalt nach		
	% H = $110.48 \frac{20}{D} - 22.078$	Waterman Diagramm	Atominkremente für normale Paraffine
0.3100	12.17	12.19	11.635
0.3200	13.275	13.32	13.055
0.3300	14.38	14.44	14.28
0.3400	15.485	15.57	15.50

Die grössten Abweichungen fallen für die Waterman Diagramme im Gebiet der hohen Wasserstoffgehalte, also im Gebiet der paraffinösen Produkte; bei stark zyklischen Ölen sind die Abweichungen gering. Deutlich stellte sich weiter heraus, dass man im allgemeinen zum Analysieren der Erdölprodukte nicht die Atominkremente benutzen kann, die für die normalen Paraffine abgeleitet sind, obwohl sie viel neuer sind und eine exaktere Grundlage haben als die Eisenlohr'schen Atominkremente, welche der Waterman Analyse zugrunde liegen.

Schliesslich möchten wir noch die Frage diskutieren inwiefern die im vorigen Bericht beschriebene Beziehung zwischen Wasserstoffgehalt und spezifischer Refraktion der hydrierten Fraktionen aus den Rhenania-Paraffinen V-1207, V-1208, und V-1209 mit dem obenaufgeführten Resultat der Ölfractionen übereinstimmt. In nachstehender Tabelle ist ein Vergleich gemacht zwischen dem experimentell bestimmten und den aus der spezifischen Refraktion (r_{20}) auf zwei Weisen abgeleiteten Wasserstoffgehalt dieser Paraffine.

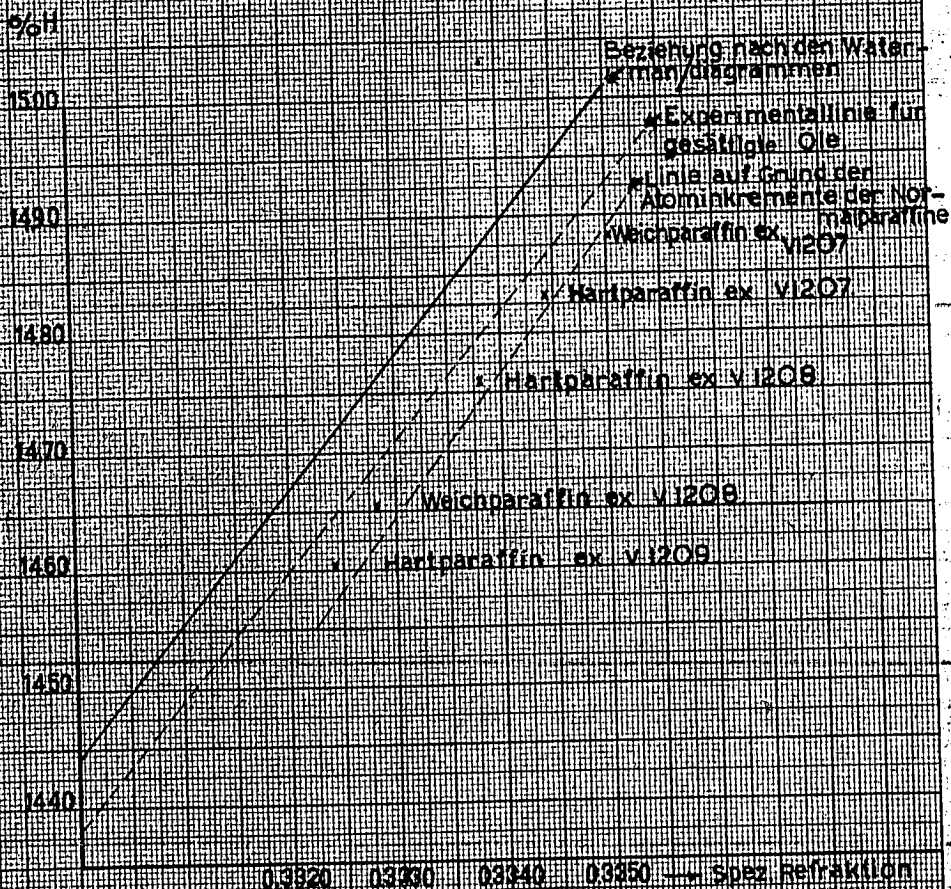
Produkt	Spez. Refraktion r_{20}	Wasserstoffgehalt %						
		Bestimmt	Berechnet 1)	Bestimmt	Berechnet 2)	Bestimmt	Berechnet 3)	Bestimmt
Hartparaffin ex V-1207 nach Hydrierung	0.3344	14.63	14.07	- 0.04	14.94	- 0.13	14.82	+ 0.01
Weichparaffin idem	0.3350	14.69	14.93	- 0.05	15.01	- 0.15	14.89	- 0.01
Hartparaffin ex V-1208 idem	0.3350	14.76	14.80	- 0.04	14.87	- 0.11	14.74	+ 0.02
Weichparaffin idem	0.3328	14.65	14.69	- 0.04	14.76	- 0.11	14.62	+ 0.03
Hartparaffin ex V-1209 idem	0.3324	14.60	14.65	- 0.05	14.71	- 0.11	14.57	+ 0.03

1) % H = $110.48 \frac{20}{D} - 22.078$

2) Nach Waterman Diagramm

3) Berechnet auf Grund der Atominkremente für die normalen Paraffine.

BEZIEHUNG ZWISCHEN WASSERSTOFFGEHALT UND SPEZIFISCHE REFRAKTION FÜR EINIGE VOLLIGHYDRIERTE PARAFFINFRAKTIONEN



Eine graphische Darstellung der Resultate gibt die Abb.

Die Werte, welche für den Wasserstoffgehalt der Paraffine mit Hilfe der revidierten Beziehung $\% H = r_D^{20}$ der Öle berechnet sind, sind immer um 0.04 - 0.05 % höher als die bestimmten Werte; dagegen sind die auf die normalen Paraffine basierten Atominkremente dieses Mal zufriedenstellender. Obwohl die eben genannten Abweichungen von 0.04 - 0.05 % H sich der Grenze des möglichen Fehlers sehr dicht nähern, ist man geneigt ihnen doch eine reelle Bedeutung beizumessen, in Anbetracht der grossen Regelmässigkeit der Abweichungen und der Tatsache, dass für diese Produkte ein ausgesprochen einseitiger Strukturtypus annehmbar ist und zwar gerade der Typus der wenig oder nicht zyklischen unverzweigten Verbindungen. Vorläufig kommen wir also zu der Schlussfolgerung, dass die allgemeine Beziehung zwischen spezifischer Refraktion und Wasserstoffgehalt, die oben für gesättigte Öle beschrieben wurde, auch für Paraffine anwendbar ist, unter der Bedingung, dass man dabei rechnet mit einem Wert für den Wasserstoffgehalt, der etwa 0.04 % zu hoch liegt; diese Differenz in Wasserstoffgehalt entspricht einer Differenz von etwa 2 % der Kohlenstoffatome in Naphthenstruktur.

Wir können uns jedoch nicht verhehlen, dass das Analysenmaterial für die Paraffine wohl sehr beschränkt ist für eine solche weitgehende Folgerung; wir möchten das Material also noch mit Daten für andere Paraffine verschiedener Herkunft vermehren.

SCHLUSSFOLGERUNGEN:

Für 44 vollkommen gesättigte Ölfractionen sehr verschiedenen Typus und Molekulargewichts besteht eine geradlinige Beziehung zwischen Wasserstoffgehalt und spezifischer Refraktion, ausgedrückt in der Gleichung:

$$\% H = 110.48 \times r_D^{20} - 22.078.$$

Die grösste Differenz zwischen dem experimentell bestimmten und dem mit Hilfe dieser Gleichung aus der spez. Refraktion abgeleiteten Wasserstoffgehalt betrug 0.06 % H, die mittlere Abweichung (bei Vernachlässigung des Zeichens der Abweichungen) 0.02 % H. Diese Beziehung weicht merklich von der Beziehung zwischen Wasserstoffgehalt und spez.

Refraktion ab, die den Waterman Diagrammen zugrunde liegt, und wird für die Revision der Waterman Diagramme verwendet werden.

Diese abgeänderte Beziehung kann auch für die Analyse der Paraffine benutzt werden; in diesem Falle soll man jedoch bei der Vorhersagung des Wasserstoffgehaltes aus der spezifischen Refraktion mit einem etwa 0.04 % zu hohen Wert für den Wasserstoffgehalt rechnen, was etwa 2 % der Kohlenstoffatome in Naphthenstruktur entspricht. Das Analysenmaterial für die Paraffine soll jedoch noch vermehrt werden.

GEPLANTE WEITERE UNTERSUCHUNG:

Revidieren der Waterman Diagramme auf Grund der gefundenen Beziehung zwischen Wasserstoffgehalt und spez. Refraktion für gesättigte Ole.

Vermehrung des Analysenmaterials für gesättigte Paraffine.

Für die weiteren Untersuchungspunkte kann auf den vorigen Bericht verwiesen werden.

November - Dezember 1943.

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

(Ir. J. Verheus)

UNTERSUCHUNGSTHEMA: DIE BEREITUNG VON PERESSIGSÄURE.

EINLEITUNG:

Die in diesem Monat verfügbare Arbeitszeit wurde hauptsächlich ausgenutzt zur Bereitung einer bedeutenden Menge n-Hepten-1, da unser Vorrat dieses Kohlenwasserstoffes infolge unserer früheren Versuche sehr klein geworden war. Weiter wurden Destillationsversuche ausgeführt um aus Spaltdestillate geeignete Fraktionen zu erhalten für die Untersuchung mit Hilfe des ultravioletten Absorptionsspektrums.

Daneben wurde für eine Untersuchung des Herrn Tadema etwa $\frac{1}{2}$ l Peressigsäurelösung bereitet. Da nun die Bereitung von Peressigsäure früher oft mit Unglücksfällen verbunden war und z.B. Böseken, der sehr viel damit arbeitete, wiederholt die Bereitungsmethode änderte, erscheint es uns angebracht eine kurze Übersicht der von uns mit der Methode Stuurman erhaltenen Resultate zu geben. (Siehe Monatsbericht April 1942, I-3-8).

ZUSAMMENFASSUNG DER UNTERSUCHUNG:

Wir lenken nochmals die Aufmerksamkeit darauf, dass wir die Mischung von Wasserstoffperoxyd und Essigsäureanhydrid bei 30° C durchführten (statt bei 35-40° C wie Stuurman vorschreibt). Weiter fand die Destillation immer am gleichen Tage wie die Mischung statt und wurde sie in einem ganz gläsernen Destillationsapparat ausgeführt.

Eben bei dieser Destillation, die nötig ist zur Erzielung eines stabilen Produktes (Entfernung des Katalysators) tritt die grösste Explosionsgefahr auf. Da es wahrscheinlich ist, dass Explosionen durch das als Nebenprodukt entstandene Acetylperoxyd eingeleitet werden, ist es ratsam die Reaktionsmischung auf die Anwesenheit unerwünschter hoher Gehalte dieser Verbindung zu prüfen.

Stuurman gibt dafür eine arbiträre Methode an, nämlich die Bestimmung eines sog. Nachblauungswertes, der 8 % nicht übersteigen darf. Weiter darf bei der Destillation nur 80 % übergehen.

In nachstehender Tabelle haben wir einige Daten betreffend 17 von uns ausgeführte Bereitungen zusammengestellt.

Lfd. Nr.	Konzentration H_2O_2 -Lösung (Gew. %)	mg äq. aktiver Sauerstoff pro ml Reaktionsmischung (ohne Nachblauung)	Nachblauung %	Menge Rückstand nach Destillation (Vol. %)	Durchschn. Zusammensetzung des Destillates in mg äq. aktiven Sauerstoff pro ml.
1	49.6	5.8	3.3	7	5.7
2	44.8	4.9	4.1	29	4.9
3	44.7	4.9	2.8	30	5.3
4	50.3	5.7	3.7	26	6.8
5	45.8	4.9	5.4	23	5.4
6	50.8	5.8	2.5	27	6.3
7	45.5	5.1	2.4	25	5.2
8	47.2	5.1	6.5	47	5.6
9	47.4	3.0	47.5	—	—
10	47.4	5.2	4.6	23	5.3
11	46.3	5.2	2.4	34	5.6
12	50.9	5.4	3.1	20	6.2
13	46.6	5.2	3.8	— ¹⁾	—
14	46.3	5.2	2.7	29	5.2
15	44.4	5.0	3.0	44	5.7
16	43.9	4.8	3.9	27	5.3
17	60.0	5.5	3.0	25	6.0

¹⁾ Nicht destilliert wegen Fehlleistung der Apparatur.

Aus obigen Daten geht hervor, dass unter den von uns angewandten Bedingungen immer ein sehr günstiger, niedriger Nachblauungswert gefunden wurde. Nur bei Nr. 9 war dieser Wert abnorm hoch, vermutlich infolge eines Fehlers in den benutzten Mengen der Reagenzien. Gewöhnlich blieben wir bei den Destillationen was die Menge Rückstand betrifft auf der sicheren Seite. Auch bei Bereitung Nr. 1, wobei 93 % Destillat erhalten wurde, traten doch keine Unglücksfälle auf.

SCHLUSSFOLGERUNG:

Auf Grund obenaufgeführter Erfahrungen glauben wir die Methode von Stuurman zur Bereitung von Peressigsäure (unter Berücksichtigung der von uns beantragten Abänderungen) als eine sehr sichere empfehlen zu dürfen.

Die in dieser Weise erhaltenen Peressigsäure besitzt übrigens eine gute Stabilität. Beim Aufbewahren von Persäuremustern haben sich ebensowenig wie bei der Bereitung je Explosionen entgegengestellt.

November - Dezember 1943.

VII C. POLYMERISIEREN.

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

(Drs. H. J. Tadema)

UNTERSUCHUNGSTHEMA: ALKYLIERUNG VON NAPHTHALIN.A. Eigenschaften hydrierter Produkte.Einführung.

Die synthetischen Öle, erhalten bei den im September- und Oktoberberichten beschriebenen Alkylierungsversuchen sind nunmehr auch nach vollständiger Hydrierung untersucht worden. Das gleiche gilt für die bei der Konzentrierung dieser Öle überdestillierenden Vorläufe.

Bei den hydrierten Ölen wurden bestimmt: Viskosität, Viskositätsindex, Conradson Carbon Rückstand und Aschengehalt nebst den für die Ringanalyse benötigten Grössen.

Von den hydrierten Vorläufen wurde nur eine Ringanalyse ausgeführt. Die Ergebnisse werden an Hand der Tabellen 1 bis einschl. 3 besprochen werden.

ZUSAMMENFASSUNG DER UNTERSUCHUNG:TABELLE 1.

Eigenschaften Alkylierungsprodukte von Naphthalin vor und nach Hydrierung.

Versuch-Nr.	Fraktion Olefin ° C		Viskosität			V.I.	C.C.R. %	Asche %
			E°/50	ν_{100}	ν_{210}			
73 A	270-300	-	17	245	23.3	118	0.65	0
"	"	hydriert	18	245	24.4	120	0.015	0.005
73 B	"	-	16	217	21.7	120	0.60	0.0004
"	"	hydriert	22	218	28.8	136	0.019	0
71 A	200-250	-	20	289	24.4	111	0.81	0.010
"	"	hydriert	23	344	26.9	109	0.24	0.004
71 B	"	-	19	278	24.6	115	0.65	0
"	"	hydriert	21	313	25.3	110	0.05	0
74	175-130	-	30	482	26.0	83	2.54	0.006
"	"	hydriert	30	491	27.0	82	0.028	0
77 1)	"	"	"	"	"	"	"	"

1) Das Öl von Versuch 77, wobei in einem Verhältnis Olefin:Naphthalin 1:81 alkylirt wurde, wurde nach Hydrieren nicht auf Viskosität und C.C.R. geprüft, da wir über eine zu kleine Menge Produkt verfügten.

Zu Tabelle 1 kann folgendes bemerkt werden:

Die Viskosität der Öle nimmt bei Hydrierung ein wenig zu. Dies wurde ausnahmslos bei sämtlichen untersuchten Produkten bei allen Temperaturen gefunden und steht in unmittelbarem Zusammenhang mit einer festgestellten Steigerung des durchschnittlichen Molekulargewichtes (siehe Tabelle 2) !)

Der Viskositätsindex gibt keine regelmässige Veränderung zu sehen. Vielleicht darf man folgern, dass es bei den mit der höchsten Fraktion alkylierten Produkten zunimmt, bei den anderen mit niedrigeren Fraktionen alkylierten Ölen etwas zurückgeht, aber das Zahlenmaterial scheint uns ungenügend, um hierüber mit Sicherheit etwas aussagen zu können.

Nach Hydrieren sind die Conradson Zahlen im grossen ganzen ausserordentlich niedrig geworden.

1) Nur Öl 302 hatte nach der Hydrierung ein etwas niedrigeres Molekulargewicht. Diese Erniedrigung ist jedoch gering (- 4 %) und wurde einem Fehler in der Bestimmungsweise zugeschrieben, denn diese ist für solche hochmolekulare Produkte ziemlich unsicher.

TABELLE 2.

Analyse von Alkylierungsprodukten von Naphthalin vor und nach Hydrieren.

Versuchs- Nr.	Fraktion Olofin C°		M	A.P. C°	20 n _D ²⁰	20 d ₄ ²⁰	20 ρ _D ²⁰	A.P. berechn- net C°	Ringe/ Kol.	Ringanalyse gew. % C in		
										Arom.	Napht.	Parafl.
73 A	270-300	-	593	111.0	1.5049	0.8654	0.3349	141	-	16	-	84
"	"	hydriert	794	139.0	1.4800	0.8678	0.3274	139.0	2.07	0	18	82
73 B	"	-	748	111.4	1.5031	0.8336	0.3346	146	-	20	-	80
"	"	hydriert	810	140.8	1.4799	0.8578	0.3273	139.6	2.26	1.5	17.5	81
71 A	200-250	-	696	102.1	1.5089	0.8904	0.3553	141	-	21	-	79
"	"	hydriert	739	136.0	1.4815	0.8728	0.3264	134.6	2.34	- 1	22	79
71 B	"	-	595	107.1	1.5055	0.8669	0.3347	134	-	15	-	85
"	"	hydriert	790	137.8	1.4810	0.8705	0.3269	138.3	2.33	0.5	19.5	80
74	75-130	-	605	95.0	1.5080	0.8917	0.3343	135	-	21	-	79
"	"	hydriert	703	123.5	1.4830	0.8748	0.3265	132.8	2.35	- 3	21.5	75.5
77	50-75	-	680	103.5	1.4990	0.8904	0.3335	139	-	16	-	84
"	"	hydriert	742	130.2	1.4806	0.8698	0.3271	135.6	2.55	4	19	77
301	200-250	-	1206	139.9	1.4942	0.8767	0.3322	165	-	13	-	87
"	"	hydriert	1360	149.5	1.4825	0.8573	0.3290	150.5	1.51	1	11	88
302	160-250	-	909	123.6	1.4932	0.8810	0.3328	158	-	18	-	82
"	"	hydriert	870	145.0	1.4808	0.8700	0.3270	143.0	2.35	- 1	19	82

Die in Tabelle 2 hinter den nichthydrierten Produkten angegebene Ringanalyse wurde aus der Differenz zwischen dem gefundenen und dem aus spezifischer Refraktion und Molekulargewicht berechneten Anilinpunkt berechnet. Diese Differenz in °C, multipliziert mit 0.53 ¹⁾ gibt dann annähernd den Aromatgehalt (ausgedrückt in % C in Aromatring) des Oles. In der Annahme, dass in diesen aus Naphthalin bereiteten Produkten keine Naphthene vorkommen, folgt dann der Prozentsatz C in Paraffinketten als 100 - % C in Aromat.

Für die hydrierten Produkte wurde die Ringanalyse nach Methode E 18 ausgerechnet. Wenn man annimmt, dass der so gefundene C in Naphthalinringen vor dem Hydrieren in Aromatringen (Naphthalinkern) anwesend war, so lehrt Tabelle 2, dass es eine gute Übereinstimmung zwischen der vor und nach Hydrieren berechneten Ringanalyse gibt.

Die Anzahl Ringe pro Molekül, berechnet aus der spezifischen Refraktion der hydrierten Produkte, beträgt etwas mehr als zwei. (Versuch-Nr. 301 wurde mit nur 10 % Naphthalin ausgeführt, so dass man dort die Gegenwart vieler normaler Polymere neben alkyliertem Naphthalin

¹⁾ einem experimentellen Faktor.

erwarten darf). Die Tatsache, dass immer mehr als 2 Ringe gefunden wurden, ist u.E. der bei diesen Produkten auftretenden Zunahme des Molekulargewichts bei der Hydrierung zuzuschreiben. Wir werden noch näher prüfen auf welchen Umstand dies zurückzuführen ist.

Jedenfalls bestätigt die Anzahl Ringe von etwa 2 pro Mol. unsere Annahme, dass wir es hier mit Alkylierungsprodukten von Naphthalin zu tun haben.

TABELLE 3.

Analyse von Destillationsvorlauf alkylierten Naphthalins vor und nach Hydrieren.

Versuchs-Nr.	Fraktion Olefin C ^o		M ^o	A.P. (C ^o)	20 n _D ²⁰	20 d ₄ ²⁰	20 n _D ²⁰	A.P. berechn. C ^o	Ringe/Mol.	Ringanalyse Gew. % C in		
										Aromat.	Naphth.	Paraff.
73 A	270-300	-	283	70.5	1.4720	0.8238	0.3399	110	-	21	-	79
"	"	hydriert	259	87.2	1.4499	0.8097	0.3318	96	0.78	6	20	74
73 B	"	-	269	63.8	1.4687	0.8236	0.3379	106	-	22	-	78
"	"	hydriert	275	81.5	1.4482	0.8037	0.3332	100.5	0.76	13	10	77
71 A	200-250	-	231	43.5	1.4835	0.8423	0.3406	105	-	31	-	69
"	"	hydriert	261	67.5	1.4544	0.8202	0.3304	93.5	0.97	4	27	69
71 B	"	-	210	47.4	1.4722	0.8263	0.3382	94	-	25	-	75
"	"	hydriert	256	57.6	1.4539	0.8080	0.3351	-	(1.0)	-	-	-
74	75-150	-	287	22.8	1.5210	0.8991	0.3387	110	-	46	-	54
"	"	hydriert	326	91.0	1.4792	0.8738	0.3247	97	2.22	4	41	55
77	50-75	Vorlauf 250°	180	40.4	1.4625	0.8060	0.3414	91	(0.3)	27	-	73
"	"	10-50 250°	362	45.8	1.5230	0.9013	0.3389	122	(1.2)	40	-	60

Die Ringanalysen aus Tabelle 3 wurden auf dieselbe Weise berechnet wie die aus Tabelle 2. Der Gehalt an Ringen pro Molekül ist im Vorlauf der Versuche 73 und 71 verhältnismässig niedrig. Das zur Verdünnung beim Aufarbeiten verwendete Benzin war aus diesen untersuchten Vorlauf bereits abdestilliert. Der niedrige Gehalt an Naphthalinkernen wird also wahrscheinlich wohl durch die Gegenwart niedrigerer Polymerisationsprodukte der Olefine unter einander verursacht.

Der Vorlauf von Versuch 74 besteht jedoch, wie aus dem Gehalt von 2.22 Ringen/Mol. ersichtlich, ganz aus Naphthalin-Alkylierungsprodukten (vgl. auch Seite VII C 25).

Versuch 77 wurde anders geprüft.
Dabei fanden wir einerseits eine sehr grosse Menge Vorlauf, andererseits hatte diese noch eine Bromzahl. Gefunden wurde:

a)	9 g	übergehend unter 100° C	Bromzahl 0.0
b)	19 g	" zwischen 100-130°C	" 1.1
c)	114 g	" mit Dampf bis 250°C	" 11.5
d)	59 g	" " Dampf zwischen 250-280°C	" 3.2

Die Fraktion c) wurde näher durch Destillation getrennt. 94 g o) ergaben:

1)	35 g	übergehend unter 81° C	Bromzahl 10.9
2)	4 g	" zwischen 125-235°C	" 1.9
3)	52 g	" über 235°C	15.4

Weil vorher schon bis 130° C abdestilliert war, würde man keine grosse Fraktion unter 81° C mehr erwarten. Der grösste Teil hiervon muss also durch Spaltung des Oles unter Einwirkung von Dampf und Terrana entstanden sein.

Aus der Fraktion 2 konnte 1.5 g Naphthalin ^(c/z) abgesondert werden. Der Brechungsindex des (flüssigen) Restes dieser Fraktion war 1.458.

Bekannt sind die Brechungsindizes für:

Naphthalin	1.582
Hexylnaphthalin	1.567
Dodecen	1.436.

Diese drei Stoffe siedeln alle bei etwa 200° und könnten also in dieser Fraktion anwesend sein. Naphthalin könnte übrig geblieben sein durch unvollständiges Reagieren mit den Olefinen, Hexylnaphthalin ist das primäre Alkylierungsprodukt und Dodecen das Dimer, das bei der Polymerisation der bei diesem Versuch verwendeten C₆-Olefine entsteht. Aus dem gemessenen Brechungsindex glaubten wir schliessen zu dürfen, dass die Fraktion 2 ^(c/z) hauptsächlich aus Dodecen bestehen würde, vielleicht mit noch etwas gelöstem Naphthalin. Es sind offenbar keine nennenswerten Mengen primäres Alkylierungsprodukt entstanden. Dies stimmt überein mit den im vorigen Bericht gegebenen theoretischen Betrachtungen, nach denen hier 0.5 g der Verbindung n entstehen dürfte. Andererseits ist jedoch die Bromzahl dieser Fraktion sehr gering,

während man doch wohl erwarten darf, dass ein C_{12} -Olefin, wie es durch Polymerisation aus C entsteht, eine normale Bromzahl ergeben wird (95). Wir haben es hier also mit einem gesättigten Kohlenwasserstoff von nicht-zyklischem Bau und mit etwa 12 C-Atomen zu tun.

Die Fraktion $\sqrt{3}$ (Dest. < 81° C) enthält, zu urteilen nach der Bromzahl, noch erhebliche Mengen Hexen. Diese können nicht vom Alkylierungsversuch übrig sein, denn in diesem Falle wären sie in die Vorlaufractionen a oder b geraten, und diese enthalten gerade keine messbare Quantität Olefin. Dieses Hexen muss also bei der Konzentrierung des Öles (mit Bleicherde und Dampf bis 250° C) abgespalten sein. Es ist nicht unmöglich, dass dabei auch die obengenannte gesättigte Verbindung abgespalten wird. Dass noch andere Olefine entstanden sind, entweder beim Alkylierungsversuch oder bei der Konzentrierung mit Erde, folgt aus der hohen Bromzahl der Fraktion $\sqrt{3}$.

Zur Feststellung, ob das Öl von Versuch 77 neben Alkylierungsprodukten viel gewöhnliche Olefinpolymere enthält wurde ein Teil dieses Öles mit Nitrobenzen extrahiert. Nach zweimaligem Ausschütteln mit 100 Vol.% Nitrobenzen und Abdestillieren des Extraktionsmittels wurden 53 Gew.% Raffinat erhalten. Die Eigenschaften, gegenüber die des ursprünglichen Produktes, waren:

TABELLE 4.

	Öl 77	Raffinat
20 d	0.8804	0.8677
20 d	1.4990	1.4863
M.G.	680	928
A.P.	108.5	128.5
20 d	0.3335	0.3311
A.P. berechnet	139	153
% C in Aromastoff	16	14
Ringe/Mol.	2.55	2.4

Obwohl der Aromatgehalt also durch die Extraktion zwar ein wenig abgenommen hat, bleibt das Raffinat noch überwiegend aromatischen Charakters. Der Gehalt an Olefinpolymeren im ursprünglichen Öl von Versuch 77 kann also nicht hoch sein. Man könnte diesen Gehalt wie folgt berechnen:

Das vollständig alkylierte Produkt enthält 8 Seitenketten mit durchschnittlich 5.6 C-Atomen. Das Verhältnis C in Aromatring zum gesamten C ist also 10 : 54.8. Das Öl von Versuch 77 enthält dann

16. 5.48 = 88 % Naphthalinderivat. Das Raffinat würde enthalten:

14. 5.48 = 77 % " " "

Die Gehalte an Polymer würden also 12 bzw. 23 % sein. Wenn man annimmt, dass bei dieser Raffinierung kein Polymer in das Nitrobenzen gelöst wird, so muss der Polymergehalt sich also nach der Raffinage um das

$$\frac{100}{53} = 1.9\text{-fache}$$

vermehrt haben, was sehr gut dem Verhältnis 23/12 entspricht. Wir glauben also, dass im Alkylierungsprodukt von Versuch 77 noch etwa 12 Gew.% Polymere anwesend sind.

Die besprochenen Alkylierungsprodukte weisen einen V.I. auf, der niedriger ist als den der aus den verwendeten Olefinen erhaltenen Polymere. Wir verfügen über verschiedene Daten betreffend früher ausgeführte Polymerisationsversuche mit diesen Olefinfraktionen, so dass wir in Tabelle 5 diese Zahlen vergleichen können:

TABELLE 5.

V. I. von Polymeren und Alkylierungsprodukten
von Naphthalin (20% Naphthalin)

Durchschnittlicher Siedepunkt Olefin- fraktion	Polymer	Alkylierungsprodukt
65° C	98	80
102	109	93
225	126	111
"	"	115
285	129	118
"	"	120

Offenbar nähert sich der V.I. des Alkylierungsproduktes dichter den der Polymere, nachdem man eine höhersiedende Fraktion angewandt hat.

SCHLUSSFOLGERUNG:

Von den verschiedenen Alkylierungsprodukten von Naphthalin und den bei der Konzentrierung dieser Öle erhaltenen Vorläufen wurden nach Hydrieren verschiedene Eigenschaften bestimmt.

Das Molekulargewicht nimmt bei der Hydrierung etwas zu. Die Viskosität hat daher nach Hydrieren auch etwa zugenommen. In den Abwandlungen des V.I. konnte noch kein deutlicher systematischer Verlauf gefunden werden. Der Conradson Carbon Rückstand war nach Hydrieren sehr gering.

Die Ringanalyse der hydrierten Produkte wies die Gegenwart von etwas mehr als 2 Aromatringen pro Molekül nach, wodurch die vermutete Struktur alkylierten Naphthalins bestätigt wird.

Der Vorlauf der Versuche mit den Olefinfraktionen 270-300° und 200-250° enthielt ziemlich viel niedrige Polymere dieser Olefine.

Der Versuch mit der Fraktion 75-130° ergab einen Vorlauf, der nahezu ganz aus alkyliertem Naphthalin bestand.

Aus der Analyse des Vorlaufs des Versuches mit der Fraktion 50-75° ergab sich, dass:

- 1) nach der Alkylierung kein Olefin mehr übrig war;
- 2) noch 1.5 g Naphthalin anwesend war;
- 3) die bei etwa 200° übergehende Fraktion hauptsächlich aus einem gasförmigen Kohlenwasserstoff mit etwa 12 C-Atomen bestand;
- 4) bei der Konzentrierung Olefin abgespalten wird.

Das Konzentrat dieses Versuches wurde mit Nitrobenzen extrahiert. Aus der Analyse des Raffinats wurde berechnet, dass im Konzentrat etwa 12 % Polymere anwesend sind.

001297

VII C - 37 -

Der V.I. der alkylierten Naphthalino ist 9 - 18 Punkte niedriger als dem der entsprechenden Polymere und zwar ist dieser Unterschied für die höchsten Fraktionen am geringsten.

GEPLANTE WEITERE UNTERSUCHUNG:

Alkylierungsversuche mit anderen zyklischen Verbindungen, u.a. Toluol.

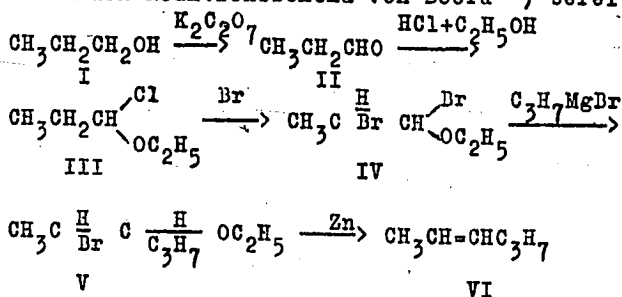
VII C - 38 -

November - Dezember 1943.VII C. POLYMERISIEREN.

(Dr. G. Verberg)

UNTERSUCHUNGSTHEMA: DEREITUNG VON HEXEN-2.EINLEITUNG:

Wir haben reines Hexen-2 (benötigt als Zusatzmittel bei der Polymerisierung von Spaltdestillaten zu Schmieröl) nach dem nachstehenden Reaktionsschema von Coord¹⁾ bereitet:

ZUSAMMENFASSUNG DER UNTERSUCHUNG:

Die erste Stufe dieser Reaktionsserie, nämlich die Oxydation von Propylalkohol zu Propionaldehyd ergab eine Ausbeute von nur 10 %; diese niedrige Ausbeute entsprach den Angaben in der Literatur.

Die Ausbeuten der übrigen Stufen waren zufriedenstellend, nämlich:

II 70%, III 86%, IV 53%, V 75%, VI.

Erhalten wurden 60 g rohes Hexen-2, das, sorgfältig fraktioniert, ein Produkt (Gemisch von cis und trans) mit Siedepunkt 68.0 - 68.2 (unkorrigiert) ergab.