

001299

30 / 143 G
51

G E H E I M .

Amsterdamer Laboratorium der N.V. De Bataafsche
Petroleum Maatschappij

Monatsbericht Januar 1944.

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 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 Dopezusatz
- III Konstitution von Schmierölen (186-198
199-200)
- IV Voltolisierung
- V Papierleimung
- VI Die kontinuierliche Herstellung von Kalkseifenfetten 14-17
- VII SYNTHESE.
- A Analyse und Kennzeichnung der Grundstoffe für die Spaltung der Grundstoffe für die Polymerisation der Syntheseöle 35-46
- B Spalten.
Einfluss der Grundstoffe und der Spaltbedingungen auf die Zusammensetzung und Polymerisationseignung der Spaltdestillate
- C Polymerisieren.
Einfluss der Polymerisationsbedingungen und der Zusätze von flüssigem Kohlenwasserstoff- oder Nichtkohlenwasserstoffmaterial auf den Polymerisationsvorgang und die Eigenschaften der Polymerisate 39-43

Seite

- D Ausscheidung unerwünschter Komponenten
aus den Grundstoffen der Spaltung oder
Polymerisation 13-25
- E Gaspolymerisation
- F Herstellung synthetischer Schmieröle
auf anderem Wege als durch Spalten und
Polymerisieren mit $AlCl_3$

Anlage:

Einwirkung chlorierter Kohlenwasserstoffe
auf Aluminium-Legierungen

1-2

Januar 1944.

III. KONSTITUTION VON SCHMIERÖLEN.

(M.J. van der Zijden)

UNTERSUCHUNGSTHEMA: MESSVERFAHREN FÜR OXYDATIONSBESTÄNDIGKEIT UND KORROSION.OXYDATIONSBESTÄNDIGKEIT.

Bei den in den vorigen Monatsberichten erwähnten Versuchen stellte sich heraus, dass es ziemlich schwierig war die Oxydationsschalen auf konstanter Temperatur zu halten. Diese Schwierigkeit war darauf zurückzuführen, dass für eine Temperatur von 300°C auch nach möglichst guter Isolierung eine hohe Stromstärke nötig ist und wir für eine solche Stromstärke keinen geeigneten Widerstand erhalten konnten. Im vergangenen Monat wurde nun ein "Blink" Schalter eingebaut, wodurch die Temperaturregulierung sehr vereinfacht ist. Zur Erzielung einer gleichmäßigeren Wärmeverteilung über die unterschiedlichen Schalen werden jetzt auch noch die Heizelemente der Schalen Nr. 6 und 7 neu gewickelt.

Inzwischen wurden noch einige Oxydationsversuche bei 300°C mit CY₂ und Rectiflow Öl durchgeführt, deren Ergebnisse hier folgen:

CY₂ - TMC 1730

	Versuch beendet nach	Verdampfungsverlust
Al-Schale (Nr. 5)	4½ St.	91%
Fe- " (" 7)	5=1/3 "	87%

Rectiflow Heavy - TMC 222

	Versuch beendet nach	Verdampfungsverlust
Al-Schale (Nr. 1)	13½ St.	58%
" " (" 3)	13½ "	57%
Fe- " (" 2)	12 "	55%
" " (" 4)	10 "	57%

Merkwürdig ist, dass CY₂, das laut dem Verdampfungsverlust in Flüchtigkeit wenig von BE₃ abweicht, bei diesem Oxydationsversuch schlechter ist als BE₃.

Auch das Rectiflow Öl ist im Vergleich zu Penna Bright Stock ziemlich viel schlechter. Dabei kann jedoch der Unterschied in Flüchtigkeit noch eine Rolle spielen.

Weiter ist es noch möglich, obwohl nicht wahrscheinlich, dass die neue Temperaturregulierung von Einfluss gewesen ist. Wir wollen also BE₃ und CY₂ noch einmal neben einander untersuchen, ebenso wie Rectiflow Öl neben einem Penna Öl mit möglichst ähnlicher Flüchtigkeit.

Die Oxydationsprodukte von CY₂ waren sehr hart und spröde und waren denen von BE₃ sehr ähnlich. Die Oxydationsprodukte von Rectiflow-Öl waren weicher und zäher und waren denen von Penna Öl ähnlich.

KORROSION.

Wir prüften einige reine Stoffe auf dem Lagerapparat unter den üblichen Bedingungen. Gleichzeitig wurden einige Versuche durchgeführt, wobei versucht wurde die Korrosion von synthetischem Öl mittels Inhibitoren zu verhindern. Da die Korrosion wahrscheinlich eine Folge der Oxydation des synthetischen Öls ist, wodurch Säuren entstehen (siehe November/Dezemberbericht 1943, Seite III-177), wurden als Inhibitoren einige bekannte Antioxydante ausprobiert. Die Resultate oben-erwähnter Versuche waren wie folgt:

Korrosion auf Säurezahl
CdNi per 4 cm² nach Ver-
(nach 3 St.bei such
130°C Belas-
tung 4.4 kg/cm²)

duplo

Hentriakontan (n C ₃₁)	4	2	0,5
Dicetyläther	220	225	23
p.Dicetylbenzen	3	12	5,3
Stearinsaurer Methylester	2	11	1,3
Synth.Br.Stock TMC 9702	7	13	0,5 1,0
Idem + 1% Phenyl-α-Naphthylamin	7	5	0,3
" + 0,5% Guajakol	22	10	1,0
" + 0,2% *) Disalicylal-			
äthylendiamin	24	24	1,4
Synth.Öl E 50 = 19, TMC 6544	6	6	
50 Gew.% Idem + 50 Gew.% Penna			
Double Shell	9	6	1,2

*) Löslichkeitsgrenze

Aus obigen Daten geht hervor, dass der Diccetyläther ausserordentlich korrosiv ist im Gegensatz zu Dicetylbenzen.

Weiter ist es auffallend, dass der stearinsaurer Methylester im Gegensatz zu den fetten Ölen sehr wenig korrosiv ist. (Siehe Septemberbericht 1943, Seite III-146). Dies könnte verursacht werden durch eventuell vorhandene Verunreinigungen in den fetten Ölen, durch die Gegenwart

von Doppelbindungen in den Estern der fetten Öle oder dadurch, dass ein Triglycerid leichter oxydiert wird als ein Ester eines einwertigen Alkohols.

Schliesslich stellt sich heraus, dass die von uns benutzten Antioxydanten nicht imstande sind die Oxydation und also die Korrosion von synthetischem Öl zu verhindern. Auch Mischen mit einem nicht-korrosiven Öl hat keinen Effekt.

GEPLANTE WEITERE UNTERSUCHUNG:

Wir werden noch einige reine Stoffe prüfen. Weiter erscheint es uns wichtig festzustellen wodurch der stearinsäure Methylester soviel weniger korrosiv ist als fette Öle. Zunächst werden wir dazu einige fette Öle durch Hydrierung völlig sättigen.

Januar 1944.

III. KONSTITUTION VON SCHMIERÖLEN.

(Dr. G. W. Nederbragt)

UNTERSUCHUNGSTHEMA: DAS CHROMATOGRAPHIEREN VON MINERALÖLEN.EINLEITUNG:

Bei den vorhergehenden Versuchen wurden 5 g Öl durch eine Säule von 60 g Bleicherde LL oder Floridin filtriert. Man kann sich fragen, ob eine solche Menge Erde genügt um sämtlichen Ölmolekülen an der Oberfläche Raum zu bieten.

Wie bereits im Maibericht mitgeteilt, wurden von Herrn W. P. van Oort die Oberflächen der Erden nach Erhitzung auf 300°C bestimmt durch Adsorptionsmessungen mit Gas. Für Bleicherde LL wurde 32×10^4 cm² pro g, für Floridin 90×10^4 cm² pro g gefunden. Adsorbieren der gesamten 5 g würde also bei Benutzung der Bleicherde eine Schicht von durchschnittlich 30 Å Stärke auf der Oberfläche, bei Floridin eine Schicht von 10 Å stark ergeben. Aus diesen Zahlen geht hervor, dass die Menge Erde derart ist, dass die Moleküle senkrecht auf der Oberfläche stehen müssen, wenn sie sämtlich Raum finden wollen. Einige Versuche mit einer wesentlich grösseren Menge Erde werden nun in diesem Bericht beschrieben werden.

ZUSAMMENFASSUNG DER UNTERSUCHUNG:

In Glasrohren von 200 cm Länge und gut 3 cm inn. Ø wurden kleine Mengen Kohlenwasserstoff durch grosse Mengen Erde perkoliert.

Es wurden 4 Versuche angestellt:

- 1) 5 g Penna IV durch 500 g Floridin
- 2) 2 g " " " "
- 3) 2 g Oktadecylbenzen durch 200 g Floridin
- 4) 2 g " " " " 560 g Bleicherde LL

Die 560 g Bleicherde in Versuch 4 hatten eine ungefähr gleiche Oberfläche wie die 200 g Floridin in Versuch 3.

Die Erde wurde immer bei etwa 300°C getrocknet, bei Versuch 2 sogar bei einer etwas höheren Temperatur.

Die Penna IV-Fraktion wurde in 20 cm³ aromatifreiem Benzin-60/80 gelöst auf die Erde gebracht, das Oktadecylbenzen war in 20 cm³ Isooktan gelöst. Nur bei Versuch 3 war die Erdesäule vorgespült und zwar mit Isooktan.

Bei sämtlichen Versuchen wurde nacheinander mit gesättigtem Kohlenwasserstoff, mit Benzol und mit einer Methanol enthaltenden Mischung nachgespült. Die Filtrationsgeschwindigkeiten waren gering, jede vierundzwanzig Stunden filtrierten etwa 100 cm³. Die aufgefangenen Fraktionen wurden eingedampft und danach wurde, wenn möglich, der Brechungsindex bestimmt.

Die Daten der Perkolationen sind in den Tabellen I und II zusammengestellt. In den Tabellen III und IV findet man die von Herrn Dr. J. J. Leendertse erhaltenen Werte für Ringanalysen und Elementaranalysen. Tabelle V gibt die Resultate der Soxhlet Extraktion von Floridin und Bleicherde mit Methanol und Benzol. Tabelle VI stellt die Analysen von Floridin und Bleicherde dar laut Daten der Abteilung Musterprüfung. Das gesamte Material gibt Anlass zu den folgenden Bemerkungen:

1. Weder beim ersten noch beim zweiten Versuch mit Penna IV hatte die erste Fraktion einen ausgesprochen niedrigen Brechungsindex.

Tabelle III gibt als Resultat einer Ringanalyse der ersten Fraktion des ersten Versuchs denn auch 31% C in Naphthenstruktur. Das ist mehr als der Prozentsatz C in Ringstruktur beim ursprünglichen Öl.

Da ausserdem die Brechungsindizes nächstliegender Fraktionen niedriger sind, ist man geneigt an eine Trennung von Paraffinen und Naphthenen zu denken, als Folge einer geringeren Adsorption der Naphthene am Floridin. Aus der chromatographischen Analyse des hydrierten Penna IV im Maibericht (Seite III-109) lässt sich eine solche Trennung jedoch nicht schliessen. Dort wurde jedoch bedeutend weniger Erde pro Gramm Öl angewandt.

2. Die Brechungsindizes der mit Benzol gewonnenen Fraktionen sind hoch. Als Molekulargewicht der grössten dieser Fraktionen fand Herr Dr. J. J. Leendertse 287, neben 297 für Penna IV an sich.

Bemerkenswert ist der sehr niedrige Brechungsindex der ersten mit Chloroform-Methanol erhaltenen Fraktion im ersten Versuch. Die Elementaranalyse von Tabelle IV mit einem Gesamtwert von 99,8% für C und H zeigt, dass das stark Adsorbierbleiben dieser Fraktion sich nicht durch die Gegenwart von Sauerstoff erklären lässt.

Auch beim zweiten Versuch ist der Brechungsindex der mit Benzol-Methanol gewonnenen Fraktion niedrig im Vergleich zu der der mit Benzol allein erhaltenen Fraktion.

3. Die Ausbeute an Öl beim zweiten Versuch betrug nach dem Spülen mit aromatifreiem Benzin 42%, nach dem Spülen mit Benzol 50%. Beim Spülen mit Benzol-Methanol

ergaben die aufeinanderfolgenden Filtrate bei Eindampfen immer wieder einen Rückstand, so dass der Versuch an einem ziemlich willkürlichen Moment abgebrochen wurde. Die Ausbeute an eingedampftem Filtrat betrug dann bereits 153% in bezug auf das Ausgangsöl.

Der erste Versuch entspricht dem zweiten, wurde jedoch eher abgebrochen.

Mit Rücksicht auf die zu hohe Ausbeute wurde die Erde Floridin mit Methanol gewaschen. Nach 16 Stunden in einem Soxhlet Apparat war der Gewichtsverlust von 50 g Floridin gut 1,4 g. Der durch Methanol entfernte Teil wurde zurückgewonnen und von Herrn Dr. Beintema spektrographisch untersucht. Viel Na wurde gefunden mit Ca, Mg und Spuren C, während im Spektrum der Ausgangserde Si überwiegt.

/Iso-
oktan

4. Auch bei den Versuchen mit Oktadecylbenzen verdient der Verlauf der Ausbeute Aufmerksamkeit. Beim letzten Versuch z.B. wurde mit einer grossen Menge überhaupt kein Oktadecylbenzen aus der Schale gewaschen. Beim Waschen mit Benzol wurde eine Ausbeute von 74% erhalten. Beim Waschen mit Benzol-Methanol enthielten die aufeinanderfolgenden Fraktionen immer wieder Rückstand. Der Versuch wurde abgebrochen als die Ausbeute 138% betrug.

Auch die bei diesen Versuchen benutzte Erde, nämlich aus Hamburg erhaltene Bleicherde, wurde mit Methanol gewaschen. Nach 16 Stunden in einem Soxhlet Apparat war der Gewichtsverlust von 50 g 0,2 g. Hierdurch ist nicht nachgewiesen, dass von der Bleicherde ein geringerer Teil löslich ist als vom Floridin, da von beiden Erden nach 16 Stunden noch immer weitere Teile vom Methanol aufgenommen wurden.

5. Bemerkenswert bei den Versuchen mit Oktadecylbenzen ist noch die Zunahme des Brechungsindex der aufeinanderfolgenden Fraktionen. Besonders hoch ist der Brechungsindex (gut 1,54) einer mit Benzol-Methanol erhaltenen Fraktion. Diese Fraktion hatte in der Schale einen dunklen Ring von etwa 1 cm Höhe gebildet, der sich mit einer Geschwindigkeit von etwa 6 cm pro vierundzwanzig Stunden fortbeweg. Der Brechungsindex wurde bestimmt, nachdem das mit aromatfreiem 60/80 Benzin verdünnte Öl filtriert worden war.

SCHLUSSFOLGERUNGEN:

1. Wenn kleine Ölmengen durch grosse Mengen Floridin oder Bleicherde perkoliert werden, bleiben nach dem Spülen mit Benzol mehrere Zehnte-Prozente Öl in der Erde zurück. Wird dann ein Gemisch von Benzol und Methanol angewandt zur Rückgewinnung des zurückbleibenden Öls,

so werden zugleich wesentliche Mengen der Metallverbindungen der Erde in einer oder anderen Form gelöst oder entfernt.

2. Es gibt Andeutungen, dass Paraffine stärker an Floridin adsorbiert werden als Naphthene. Überzeugend sind die experimentellen Daten jedoch noch nicht.

GEPLANTE WEITERE UNTERSUCHUNG:

Perkolation einer bekannten Mischung eines Paraffins und eines Naphthens.

Mit 6 Tabellen.

Tabelle 1.

Perkolation von Penna IV.

5 g Penna IV durch 500 g Floridin				2 g Penna IV durch 500 g Floridin			
Flüssigk. über der Erde	Fil- trat- men- ge	Einge- dampf- tes Filtr.	Brech.- index n_D	Flüssigk. über der Erde	Fil- trat- men- ge	Einge- dampf- tes Filtr.	Brech.- index n_D
Aromat-	in cm ³	in g	bei 20°C	Aromat-	in cm ³	in g	bei 20°C
freies	70	1,457	1,4630	freies	90	0,682	1,4623
Benzin	70	0,789	1,4622	Benzin	90	0,100	1,4610
60/80	70	0,353	1,4618	60/80	90	0,034	1,4599
	70	0,113	1,4610		450	0,031	1,4648
	70	0,057	1,4610		270	0,001	
	200	0,015					
Benzol	140	0,026	bei 20°C	Benzol	90	0,001	bei 20°C
	140	0,024			90	0,140	1,532
	250	0,378	1,528		180	0,016	
	70	0,081	1,547		180	0,001	
	70	0,041	1,545				
	140	0,050		Benzol-	540	0,003	bei 65°C
	280	0,049		Methanol	90	0,317	1,477
				70 : 30	90	0,200	
Chloro-	70	0,013	bei 70°C		90	0,180	
form-Me-	70	0,006			90	0,159	
thanol	70	0,004					
70 : 30	70	0,219	1,4390		270	0,397	
	70	0,351	1,4856		800	0,613	
	120	0,122			270	0,181	

Tabelle 2.

Perkolation von Oktadeacylbenzen $C_{24}H_{42}$ ($n_D^{70} = 1,4610$)

2 g $C_{24}H_{42}$ durch 200 g Floridin				2 g $C_{24}H_{42}$ durch 560 g Bleicherde			
Flüssigk. über der Erde	Fil- trat- men- ge	Einge- dampf- tes Filtr.	Brech.- index n_D	Flüssigk. über der Erde	Fl- trat- men- ge	Einge- dampf- tes Filtr.	Brech.- index n_D^{70}
Isooktan	in cm ³	in g	bei 70°C	Isooktan	in cm ³	in g	
	70	0,000			1230	0,000	
	70	0,006					
	200	0,109		Benzol	470	0,000	
	300	0,086			250	0,231	1,4611
	300	0,052			40	0,317	1,4617
	700	0,031			100	0,345	1,4623
	700	0,005			100	0,186	1,4629
					100	0,112	1,4633
					100	0,072	1,4648
Benzol	200	0,022	1,4652		100	0,043	1,4650
	200	0,385			200	0,055	1,4680
	600	0,106			100	0,021	
	600	0,027			1000	0,138	1,4691
	600	0,015			700	0,066	1,4714
	200	0,002					
Benzol- Methanol 70 : 30	200	0,005	gut 1,54	Benzol- Methanol 70 : 30	1000	0,086	
	100	0,005			100	0,023	
	100	0,144			30	0,015	
	100	-			50	0,552	
	200	0,079			340	0,254	
	200	0,085			200	0,244	

Tabelle 3.

Ringanalysen

	Penna IV	Fraktion 1 von 5 g Penna IV durch 500 g Floridin
n_D^{20}	1,4694	1,4630
d_4^{20}	0,8425	0,8379
$\frac{n_D^{20}-1}{n_D^{20}+2} \cdot \frac{1}{d}$	0,3308	0,3287
Molekulargewicht	297	307
Anilinpunkt, °C.	93,2	99
% C in Paraffinstruktur	75	69
% C in Naphthenstruktur	19	31
% C in Aromatstruktur	6	0
Anzahl Ringe pro Mol.	0,9	1,1

Tabelle 4.

Elementaranalyse (Mikro Methode)

	% C	% H	% Ver- brenn. Rück- stand
Versuch mit Fr. 1	85,7	14,2	0,0
5 g Penna IV und " 9	87,6	11,1	0,0
500 g Floridin " 17	85,9	13,9	0,1

Tabelle 5.

Gew.% Erde gelöst in 16 Stunden
Soxhlet Extraktion

	Benzol	Methanol
Floridin	,08 %	2,84 %
Bleicherde	,03	,37
		Die Stoffe lösen sich noch weiter

Tabelle 6.

Erdeanalysen.

	Floridin TMC 267	Bleicherde 2881
Wasser bis zu 105°C über "	8,80 % 8,50	8,60 % 7,10
SiO ₂ -Gehalt	52,9	54,9
Al ₂ O ₃ - "	10,6	8,1
Fe ₂ O ₃	3,33	2,28
CaO	3,10	10,1
MgO	9,05	2,21
Na ₂ O	3,07	3,50
	Ausserdem Phosphat und Karbonat	

Januar 1944:III. KONSTITUTION VON SCHMIERÖLEN.

(Dr. G. Verberg)

UNTERSUCHUNGSTHEMA: HERSTELLUNG SYNTHETISCHER SCHMIERMITTEL, DEREN MOLEKÜLTYPUS IM GROSSEN GANZEN BEKANNT IST.

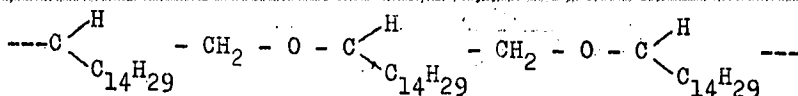
EINLEITUNG:

Bisher wurden bei der allgemeinen Schmierölforschung immer entweder konventionelle Schmiermittel oder reine Kohlenwasserstoffe oder sonstige definierte chemische Verbindungen (Säuren, Ester, Alkohole u.dgl.) untersucht und synthetisiert.

Es lag jedoch von Anfang an in der Absicht, neben diesen beiden Gruppen Substanzen noch eine andere Kategorie zu untersuchen und zwar Stoffe, deren Typus der Moleküle in grossen Zügen als bekannt angenommen werden darf; aber die deshalb noch keineswegs individuelle Stoffe zu sein brauchen.

Mit der Synthese von zwei Substanzen, die zu dieser dritten Kategorie gehören, wurde nunmehr angefangen und zwar wurde nach einer Besprechung mit den verschiedenen dabei interessierten Forschern beschlossen zu bereiten:

1. Polymeres Cetenoxyd



2. Einen linearen Polyester, und zwar ein Kondensationspolymer, bereitet aus Adipinsäure und einem zweiwertigen Alkohol.

ZUSAMMENFASSUNG DER UNTERSUCHUNG:Bereitung von Cetenoxyd.

Das Cetenoxyd war bereits hergestellt durch Carius 1), der HOCl zu Ceten addierte und nach Ablauf aus dem gebildeten Chlorhydrin HCl abspaltete. Das Cetenoxyd von Carius enthielt jedoch noch Chlor.

Die Bereitung nach Braun 2) erschien uns, in Anbetracht der umständlichen Methode und der geringen

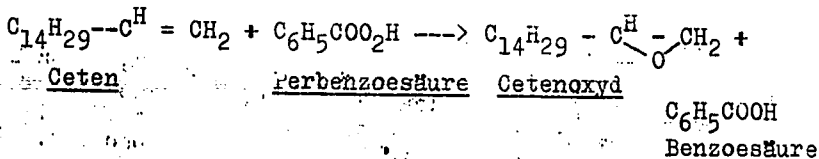
1) Ann. 1863, 126, 202.

2) v. Braun, Ber. 1923, 56, 2178.

Ausbeute weniger geeignet.

Die Einwirkung eines Übermasses Perbenzoesäure auf eine Anzahl Alkene wurde durch Rileschajew 3) geprüft. Die verwendeten Alkene waren: Okten, Diisobuten und Decen. In sämtlichen Fällen entstehen Alkenoxyde.

Wir haben nun in ähnlicher Weise das Cetenoxyd bereitet indem wir in Chloroform gelöstes Perbenzoesäure bei 0°C auf Ceten einwirken liessen nach:



Die Perbenzoesäure bereiteten wir nach Asmus 4) durch Reaktion von Benzoylperoxyd mit Natriummethylat. Um nun bei der Umsetzung von Ceten-1 mit Benzoylperoxyd die Schwierigkeit zu umgehen, dass nach Ablauf der Reaktion das Cetenoxyd von unumgesetztem Ceten getrennt werden musste, haben wir ein grosses Übermass Perbenzoesäure in bezug auf Ceten verwendet.

Nach Aufarbeiten erhielten wir ein Produkt mit einem Siedepunkt/15 = 177-185°C und einem Erstarrungspunkt = 16,0°C.

SCHLUSSFOLGERUNG:

Cetenoxyd kann bereitet werden durch Einwirkung eines Übermasses in Chloroform gelöste Perbenzoesäure auf Ceten bei 0°C.

3) Ber. 1909, 42, 4811.

4) Asmus, Organische Synthesen, 1937, 431.

Januar 1944.III. KONSTITUTION VON SCHMIERÖLEN.

(Dr. G. W. Niederbragt)

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

Es wurde die Viskosität von 1-6 Diphenylhexan und von 1-6 Diparatolylhexan bestimmt. Beide Stoffe wurden von Herrn Dr. Verberg bereitet. Das Diphenylhexan war flüssig, während für das Ditolylhexan 53,8-54,1°C als Schmelzpunkt angegeben war.

Vom Diphenylhexan wurden auch noch Dampfspannungen gemessen; das Muster Ditolylhexan war dafür zu klein.

ZUSAMMENFASSUNG DER UNTERSUCHUNG:

Die Dichten und Viskositäten von 1-6 Diphenylhexan und 1-6 Diparatolylhexan wurden gemessen. Die Dichten wurden mit Hilfe eines Pyknometers von etwa 1 cm³ mit langem kalibriertem Stiel bestimmt; die Viskositäten wurden mit dem Fallkörperviskosimeter gemessen. Als Eichkonstante wurde der Wert 0,00487 benutzt, für die Diparatolylhexanmessungen von 130°C an jedoch der Wert 0,00483, der bei Neueichung nach einer kleinen Reparatur gefunden worden war.

Dichte und Viskosität (Fallkörper)
von 1-6 Diphenylhexan C₁₈H₂₂

<u>Temp.</u>	<u>Dichte</u>	<u>Dyn. Visk.</u>	<u>Kin. Visk.</u>
20,0°C	0,9540 g/cm ³	9,33 cp	9,78 cS
50,0	0,9312	3,93	4,22
80,0	0,9101	2,182	2,397
130,0	0,8750	1,100	1,257
180,0	0,8396	0,681	0,811
240,0	(0,795) ')	0,432	0,544
280,0	0,7623	0,330	0,432

*) Durch Interpolation ~~erhalten~~ erhalten.

Dichte und Viskosität (Fallkörper) von
1-6 Diparatolylhexan, C₂₀H₂₆

<u>Temp.</u>	<u>Dichte</u>	<u>Dyn. Visk.</u>	<u>Kin. Visk.</u>
55,0°C	0,9158 g/cm ³	4,28. cp	4,68 cS
80,0	0,8985	2,571	2,861
130,0	0,8643	1,232	1,426
180,0	0,8293	0,743	0,896
240,0	0,7872	0,466	0,592
300,0	0,7401	0,314	0,424

Vom 1-6 Diphenylhexan wurde noch die Dampfspannung in der im Oktoberbericht 1943 beschriebenen Weise gemessen.

Dampfspannung 1-6 Diphenyl-
hexan.

142,9°C	0,00135 Atm.	$\frac{1}{T} = 0,002404$
157,7	0,00290	0,002321
174,5	0,00631	0,002234
194,7	0,01487	0,002138
180,0	(0,00861) ¹⁾	0,002207

¹⁾ Durch Interpolation ~~aus der Extrapolation~~ erhalten.

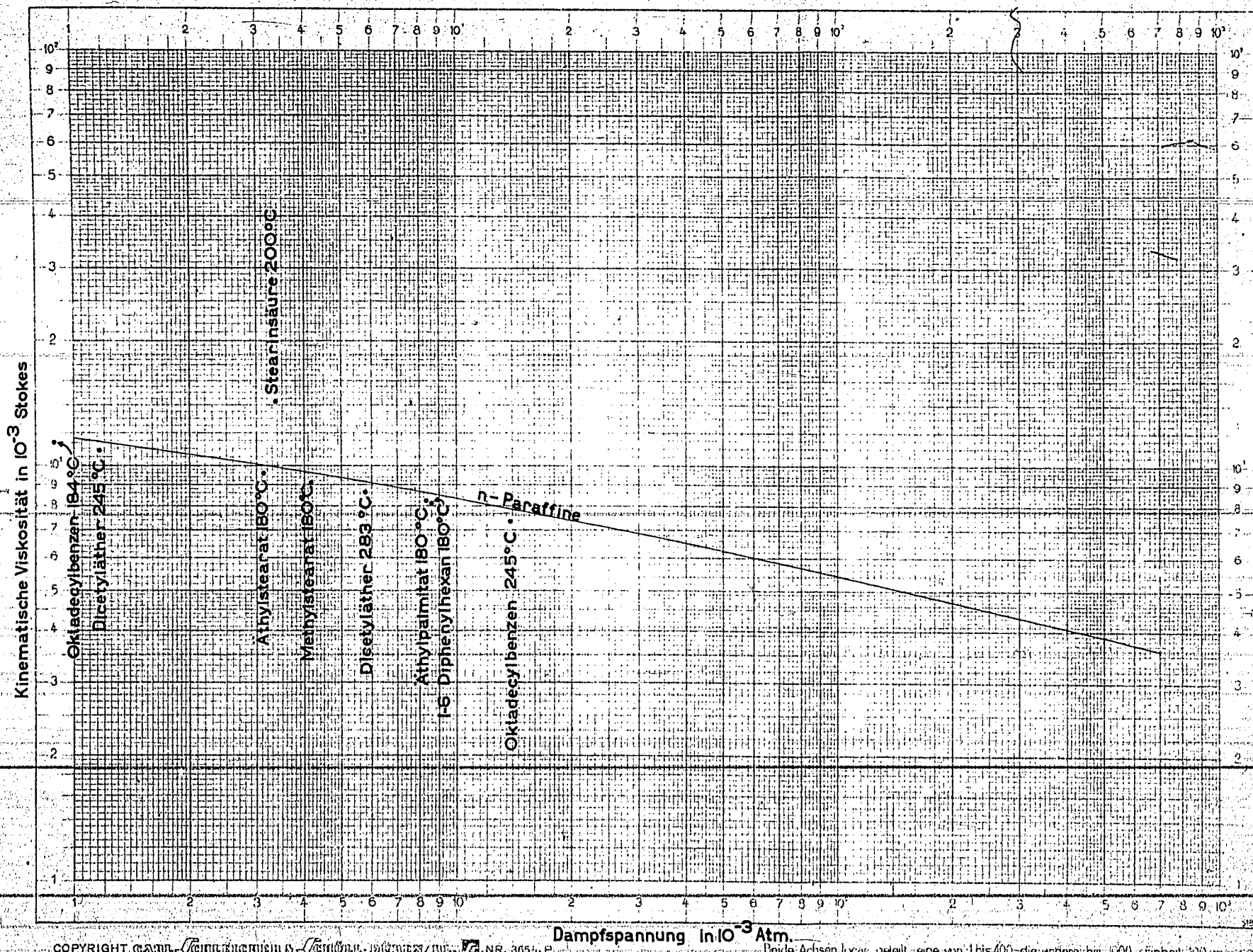
Jetzt können wir auch die Dampfspannung mitteilen von Oktadecylbenzen, dessen Viskosität im Juli-bericht 1943 gefunden werden kann.

Dampfspannung Oktadecylbenzen.

194,7°C	0,00149 Atm.	$\frac{1}{T} = 0,002140$
207,8	0,00281	0,002079
221,3	0,00522	0,002023
230,9	0,00786	0,001984
245,9	0,01434	0,001927
245,0	(0,0138) ¹⁾	0,001930
184,0	(0,00089) ¹⁾	0,002187

¹⁾ Durch Interpolation oder Extrapolation erhalten.

Diesem Bericht ist ein Diagramm (5876-2-B₃) beigelegt, das ~~bereits in den Oktoberbericht 1943~~ (Seite III-164) aufgenommen wurde und worin jetzt die Viskositäten für die oben besprochenen, aromatischen Kohlenwasserstoffe Diphenylhexan und Oktadecylbenzen angegeben worden sind. Logarithmen kinematischer Viskositäten sind als Funktion von Dampfspannungslogarithmen aufgetragen worden. Die Punkte für Diphenylhexan und Oktadecylbenzen liegen dicht bei der Gerade für die Normalalkane.



001318

III - 201

GEPLANTE WEITERE UNTERSUCHUNG:

Wir werden weiter die Viskosität eines aromatischen Äthers, wozu wir Phenetol gewählt haben, bestimmen.

Januar 1944.

VI. DIE KONTINUIERLICHE HERSTELLUNG
VON KALKSEIFENFETTEN.

(Dipl.Ing.R.de Bruyn)

EINLEITUNG:

Da die Ventile der Fettsäurepumpe durch Verunreinigungen verstopft waren, entschlossen wir uns - wie bereits im vorigen Bericht erwähnt - ein Filter in der der Zufuhrleitung anzubringen.

Darauf sind wir zu der partiellen Trocknung des Stammfettes übergegangen.

Schliesslich haben wir, bevor wir einen Teil des Stammfettes völlig trockneten, den Seife Prozentsatz von 15% allmählich bis auf 30% gesteigert bei gleichbleibender Ausbeute.

ZUSAMMENFASSUNG DER UNTERSUCHUNG:

In der Leitung zwischen Fettsäureschmelztank und Fettsäurewartetank haben wir ein Filter eingebaut, bestehend aus einem dampfgeheizten Gefäss aus V₂A-Stahl; darin wird die ungereinigte Fettsäure von der Seite her eingeführt und durch eine am Boden befindliche Abfuhrleitung abgelassen. Auf der Abfuhröffnung liegt ein Stück Monelgewebe, worauf sich ein Bausch Watte befindet. Dieser Wattenbausch kann, da der Deckel abnehmbar ist, leicht ausgewechselt werden.

Das Filter bewährt sich und stellt sich - in Anbetracht der grossen Menge Verunreinigungen die zurückbleibt, (besonders Holzsplitter) - als unentbehrlich heraus.

Beim nächsten Versuch (Nr.9) haben wir wieder ein 15%-iges Fett bereitet; dabei blieb der Säuregrad gut konstant, so dass wir beschlossen zur Einstellung des Wassergehaltes überzugehen.

Wir wählten zunächst die Methode der partiellen Trocknung. Dabei liegt es in der Absicht das ganze Stammfett durch den Trockner zu leiten, in dem ein solcher Druck herrscht, dass gerade die verlangte Menge Wasser verdampft.

Zur Einstellung dieses Druckes ist auf den Trockner eine Leitung vorgesehen, die in einem vertikalen Zylinder mündet. Darin ruht ein mit Gewichten belasteter Plunger. Wird nun der Plunger - der zu Behebung der axialen Reibung mittels eines Gramophonmotors rotiert wird - durch den Druck im Trockner aufgehoben,

so schliesst er den Stromkreislauf eines magnetischen Ventils, das in die obenerwähnte Leitung aufgenommen ist, wobei dann der Surplus an Dampf abgelassen wird.

Die Belastung des Plungers ist empirisch festzusetzen.

Bei diesem Verfahren lassen wir also den ganzen Stammfettstrom nach einem niedrigeren Druck ab. Das Nadelventil des Trockners soll also derart regulierbar sein, dass im Autoklav immer ein konstanter Druck von 20 Atm. herrscht. Wie wir uns diese Regulierung dachten, wurde im Monatsbericht über August 1943 auseinanderge- (Seite VI-5) setzt. Das Konstanthalten des Druckes ergab keine Schwierigkeiten, dagegen die partielle Trocknung wohl.

Es stellte sich nämlich heraus, dass die Leitung nach dem Druckregler als Rückflussskühler zu funktionieren anfang. Der Druck im Trockner stieg also auch nicht über die Dampfspannung von 2 Atm. hinaus bei der niedrigsten Temperatur in dieser Leitung.

Dies hatte zur Folge, dass das Fett bei diesem Druck so stark schäumte, dass die Trocknerpumpe versagte und das Fett aus dem Ventil strömte, sobald dies geöffnet wurde. Diesem Übel werden wir abhelfen können indem wir dafür sorgen, dass im Trockner und in den anschließenden Räumen überall eine so hohe Temperatur herrscht, dass die dazugehörige Dampfspannung von Wasser höher ist als der verlangte Druck im Trockner.

Obwohl der Versuch unterbrochen werden musste, hat er dennoch seinen Nutzen gehabt. Es fiel uns nämlich auf, dass das Endprodukt, das ohne Trocknung 2 Mole Wasser pro Mol. Seife enthält, verhältnismässig wenig trübe war. Wir führten dies zurück auf die Tatsache, dass das Surplus an Wasser, das als Verseifungswasser entstanden war, sehr fein verteilt war.

Beim betreffenden Versuch nun war, da der Trocknerdruck weit niedriger war als die Dampfspannung des im Fett anwesenden Wassers, das ganze Verseifungswasser erst verdampft und darauf durch die Trocknerpumpe wieder kondensiert. Dabei geriet es in Tropfenform, wodurch das Endprodukt sehr trübe wurde.

Diesem Übergang vom feinverteilten Verseifungswasser in Tropfenform kann unserer Meinung nach bei partieller Trocknung nicht vorgebeugt werden, so dass, wenn das Endprodukt etwas mehr Wasser enthält als die für die Hydratation erforderliche Menge, sehr bald eine merkliche Trübung auftreten wird.

Dies wird nicht der Fall sein, wenn verhindert wird, dass das Verseifungswasser in solche Verhältnisse kommt, dass es in Dampfphase übergehen kann. Dies ist möglich wenn man den Wassergehalt einstellt, indem man

einen Teil des Stammfettes so vollständig wie möglich trocknet.

Da diese Wassereinstellungsmethode - soweit wir feststellen konnten - nicht im Schrifttum beschrieben worden ist, hat die Patentabteilung, in Anbetracht der Vorzüge dieser Methode dafür einen speziellen Anspruch abgefasst, welche der kürzlich von uns eingereichten Patentanmeldung betr. die Einstellung des Wassergehalts nach der Verseifung und vor dem Ausrühren des Fettes, hinzugefügt werden konnte.

Bevor wir zu einer so vollständig möglichen Trocknung eines Teiles des Stammfettes übergehen, haben wir zunächst unter Ausschaltung des Trockners den Seifengehalt des Stammfettes allmählich bis auf 30% gesteigert, indem wir die Menge des Endproduktes konstant hielten.

Der Stammfettstrom wurde also von 12 auf 6 kg/St. herabgesetzt und die Mischölpumpe auf 6 kg/St. eingestellt.

Es war immer die Absicht ein 30%-iges Stammfett zu bereiten und wir führten dies durch, bevor wir zu der Trocknung eines Teiles des Stammfettes übergingen, um die Trocknerpumpe zu entlasten. Diese bekommt dann nämlich etwa 3 statt etwa 6 kg/St. zu verarbeiten.

Die Steigerung des Stammfettes bis zu 30% Seife verlief ohne Schwierigkeiten. Bei einer neuen Ingangsetzung soll jedoch darauf geachtet werden, dass beim Anlassen der Pumpen infolge Durchpressen der kalten Leitungen keine Bruchplatte zerspringt.

Bei diesen Versuchen blieben Säuregrad und ASTM Penetration gut konstant.

So fanden wir bei Versuch 21, bei dem ein 25%-iges Stammfett und ein 15%-iges Endprodukt bereitet wurde, nach Erreichen eines Gleichgewichtszustandes:

	Säuregrad	ASTM-Penetration nicht ge- gekne- knetet tet	
13 Stunden	0,92		
14 "	0,94	254	280
15 "	0,93	266	280
16 "		250	271

Das Konstanthalten der Penetration gelang anfänglich nicht sehr gut. Schliesslich stellte sich heraus, dass das Thermoelement im Ablasserohr zu niedrig aufwies, so dass die Ablassatemperatur, welche etwa 80°C betragen soll, in der Nähe des Tropfpunktes lag.

Bekanntlich können kleine Temperaturschwankungen eine starke Veränderung in der ASTM Penetration herbei-

führen. Wir fanden sogar Penetrationsunterschiede von 40 Punkten.

SCHLUSSFOLGERUNG:

Bei partieller Trocknung ging das feinverteilte Verseifungswasser in Tropfenform über; demzufolge wird eine grössere als für die Hydratation erforderliche Menge Wasser eher zu Trübung des Fettes führen als wenn es in feinverteiltem Zustand bleibt. Dieser Nachteil kann behoben werden wenn man verhindert, dass das Verseifungswasser in Dampfform übergeht; dies kann man erreichen wenn der Wassergehalt eingestellt wird durch möglichst vollständige Trocknung eines Teiles des Stammfettes. Für diese Wassereinstellungsmethode haben wir eine Patentanmeldung eingereicht.

GEPLANTE WEITERE UNTERSUCHUNG:

Wir werden versuchen ein 30%-iges Stammfett zu bereiten, wovon ein Teil derart getrocknet wird, dass ein Stammfett mit 1 Mol. Wasser per Mol. Seife entsteht. Dieses wird dann zu einem 15%-igem Fett unter Konstanthalten des Säuregrades und der Penetration ausgeführt werden.

Januar 1944.

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 - 31).

ZUSAMMENFASSUNG DER UNTERSUCHUNG:

Im vorigen Monatsbericht wurde die Beziehung zwischen Wasserstoffgehalt und spezifischer Refraktion bei völlig gesättigten Erdölfractionen ausführlich besprochen. Auf Grund der genauen Bestimmung des Wasserstoffgehaltes (% H) und der spezifischen Refraktion (r_D^{20}) von 44 Ölfractionen verschiedenen Typus und Molekulargewichts konnte geschlossen werden, dass für die Gruppe der gesättigten Erdölfractionen im allgemeinen gilt, dass

$$\% H = 110,48 r_D^{20} - 22,078$$

Da die Beziehung zwischen % H und r_D^{20} einigermaßen von der damals den Waterman-Diagrammen zugrundegelegten abweicht, führte dies zu der Notwendigkeit einer Revision der nunmehr gangbaren Ringanalysendiagramme.

Das abgeänderte Ringanalysendiagramm von völlig gesättigten Ölen ist inzwischen fertig geworden und als Abbildung 5938-1-B₃ hier aufgenommen worden.

An erster Stelle sind hierin die Linien gezogen, welche den Verlauf der spezifischen Refraktion (bzw. des Wasserstoffgehaltes) für Produkte mit einer durchschnittlich konstanten Ringenzahl pro Molekül darstellen.

Ausserdem sind in diese Abbildung auch die Linien für gleiche Prozentsätze der C-Atome in Naphthenstruktur aufgenommen. Bei der Berechnung dieser Prozentsätze wurde von derselben Annahme ausgegangen, die auch den ursprünglichen Ringanalysendiagrammen zu Grunde lag, nämlich, dass jeder Ring aus 6 C-Atomen aufgebaut worden ist; wenn mehr als ein Ring pro Molekül anwesend ist, ist der kondensierte Typus (wie in Dekalin) als Basis genommen.

Kommt man bei der Analyse eines gesättigten Öls zu einer gebrochenen Ringenzahl pro Molekül, so wird beim betreffenden Molekulargewicht das Produkt betrachtet als ein Gemisch von einem Öl mit der nächstliegenden, höheren Ringenzahl pro Molekül einerseits, und einem Öl mit der

nächstliegenden niedrigeren Ringenanzahl pro Molekül andererseits.

Wurde bisher das Molekulargewicht selbst auf der horizontalen Achse aufgetragen, bei der Abänderung des Diagramms haben wir dem reziproken Wert des Molekulargewichts den Vorzug gegeben. Dieser hat mehrere Vorteile *): die Linien für gleiche Anzahl Ringe pro Molekül sind gerade; die Linien für gleichen Prozentsatz der C-Atome in Naphthenstruktur sind nahezu gerade; $1/m$ ist ebenso wie die spezifische Refraktion gewichtsadditiv (was bei m nicht der Fall ist); das ganze Gebiet bis zu Molekulargewicht unendlich lässt sich leicht in einem Diagramm unterbringen; das Gebiet der hohen Molekulargewichte, wo die absoluten Fehler bei der Bestimmung von m relativ gross werden, ist stark eingeschränkt.

Im vorigen Bericht (Seite VII-A - 26 ff) wiesen wir bereits auf die Möglichkeit hin, dass Anwendung der neuen Beziehung zwischen % H und r_D^{20} bei gesättigten Paraffinen zu Werten für den Prozentsatz der C-Atome in Naphthenstruktur führt, die etwa 2% zu niedrig sind. Dies gilt also auch für diese Abbildung.

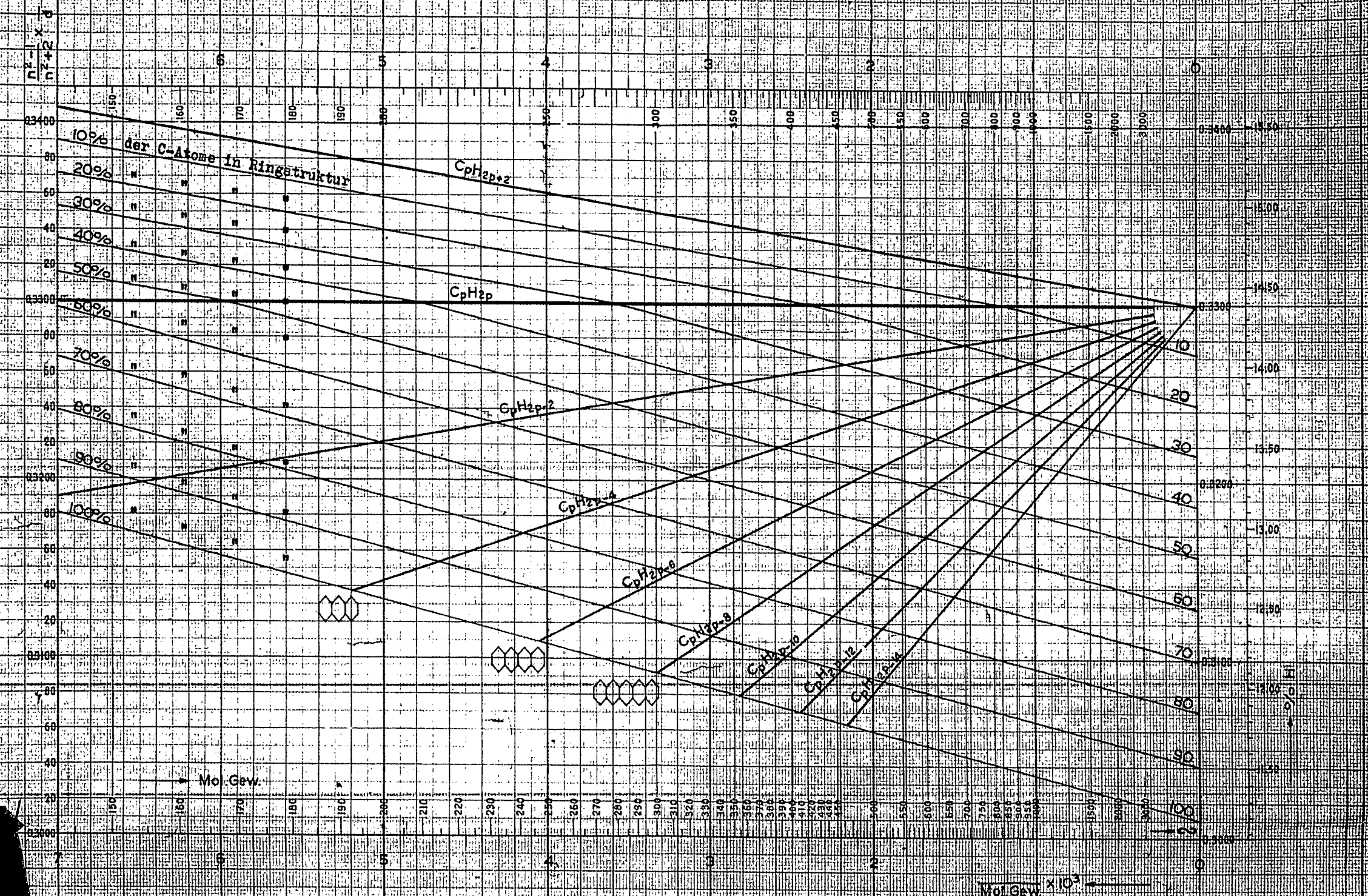
SCHLUSSFOLGERUNGEN:

Die im vorigen Monatsbericht erwähnte abgeleitete neue Beziehung zwischen Wasserstoffgehalt und spezifischer Refraktion für gesättigte Erdölfraktionen bildete die Grundlage für eine Revision des Waterman-Diagramms für gesättigte Öle. Das revidierte Ringanalysendiagramm ist als Abb. 5938-1-B₃ beigelegt.

GEPLANTE WEITERE UNTERSUCHUNG:

Vermehrung des Analysenmaterials für gesättigte Paraffine.

*) Siehe auch N.Schoorl, Chem.Weekblad 1925, 22, 249;
Organische Analyse II, Amsterdam 1937, Seite 50.



Januar 1944.

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

(Dr. J. J. Leendertse)

UNTERSUCHUNGSTHEMA: DIE CHARAKTERISIERUNGSMETHODE FÜR PARAFFINE NACH GROSS & GRODDE.

(Fortsetzung von Seite VII-A-22).

EINLEITUNG:

Aus früheren Berichten geht hervor, dass es eine deutliche und einfache Beziehung zwischen dem Ringwert R_w und dem wirklichen cyclischen Charakter der Produkte gibt (siehe u.a. Diagramm 5841-3-B4 im Septemberbericht, Seite VII-A-15). Anschliessend ist jetzt eine Untersuchung nach der Beziehung zwischen dem Asymmetriewert A_w und der Struktur der Produkte angestellt worden.

Ein zweites Untersuchungsthema war die Trennung der Paraffine in enge Fraktionen, die nach Gross & Grodde der eigentlichen Bestimmung von R_w und A_w vorangehen soll und wobei die Trennung der Produkte in Hartparaffin, Weichparaffin und Öl eine wichtige Rolle spielt. Diese Trennung der Produkte kostet unverhältnismässig viel Zeit im Vergleich zu der R_w - und A_w -Bestimmung an sich; es erschien also vorteilhaft zu prüfen inwiefern die von Gross & Grodde gegebenen Vorschriften sich in dieser Hinsicht vereinfachen lassen.

ZUSAMMENFASSUNG DER UNTERSUCHUNG:

1. Die Beziehung zwischen A_w und Struktur.

Bei der Beurteilung des Strukturtypus gesättigter Paraffinfraktionen mittels R_w und A_w kann zwischen zwei Fällen unterschieden werden:

- a. das Paraffin enthält keine Ringe, R_w muss grundsätzlich 0 sein. Bei Anwesenheit von Isoparaffinen ~~mass~~ kann A_w von 0 abweichen; in diesem Fall ist man geneigt zu fragen, inwiefern der Wert für A_w uns etwas über die Art der Verzweigungen aussagen kann;
- b. das Paraffin ist nicht frei von Ringen, m.a.w. R_w wird nicht 0 sein. Die Gegenwart der Ringe führt im allgemeinen eine gewisse Asymmetrie herbei, so dass also auch A_w nicht 0 sein darf. Dabei kommt unwillkürlich die Frage auf, in welchem Masse die Anwesenheit der Ringe A_w beeinflusst, m.a.w. inwiefern der Unterschied zwischen A_w und R_w uns etwas lehren kann über die Beschaffenheit des paraffinischen Teiles der Moleküle (Anzahl, Stellung und Verzweigungsgrad der Seitenketten der Ringe).

Wir haben versucht uns über diese Fragen zu orientieren an Hand von Literaturdaten für individuelle Kohlenwasserstoffe. Diese Orientierung umfasste sowohl normale und verzweigte Paraffine wie Naphthenringsysteme verschiedenen Typus. Die benötigten Daten wurden hauptsächlich dem Werk von Egloff¹⁾ entnommen, und mit Angaben aus einer hier vorhandenen Sonderkartothek ergänzt. Obwohl damit kein Anspruch auf absolute Vollständigkeit gemacht werden kann, ist doch zweifellos der grösste Teil der für die Beurteilung des A_w brauchbaren Daten verarbeitet.

Es würde zu weit führen wenn wir das ganze Zahlenmaterial in diesen Bericht aufnehmen wollten, so dass wir uns mit einigen allgemeinen Schlussfolgerungen begnügen müssen, teilweise erläutert mit den entsprechenden Daten:

- a) Es stellt sich heraus, dass R_w und A_w der normalen Paraffine tatsächlich immer 0^w oder praktisch 0 sind, insoweit diese Paraffine beim R_w mehr als 16-18, und beim A_w mehr als 14 C-Atome besitzen. Unterhalb dieser Grenze ist R_w negativ, A_w positiv und zwar mehr je nachdem die Anzahl C-Atome pro Molekül abnimmt (für n.Pentan z.B. R_w etwa -85, A_w etwa +25).
- b) Für die Isoparaffine ist R_w im niedrigmolekularen Gebiet stark vom Verbindungstypus abhängig. Bei den 18 Oktanen schwankt R_w von etwa -10 bis etwa -50! Bei den höhermolekularen Isoparaffinen erscheint die Lage jedoch günstiger, obwohl dabei die Beurteilung viel schwieriger wird, weil viel weniger Daten über meistens ausserdem noch nicht stark verzweigten Verbindungen zur Verfügung stehen. Auch mussten wir damit rechnen, dass mehrere dieser Daten nicht ganz zuverlässig sind.

Der Ringwert wurde berechnet für 18 verzweigte Paraffine mit über 17 C-Atomen pro Mol.; die grösste Abweichung in bezug auf den "theoretischen" Wert 0 hatte 18-n.Propylpentatriakontan mit einem R_w von etwa 11.

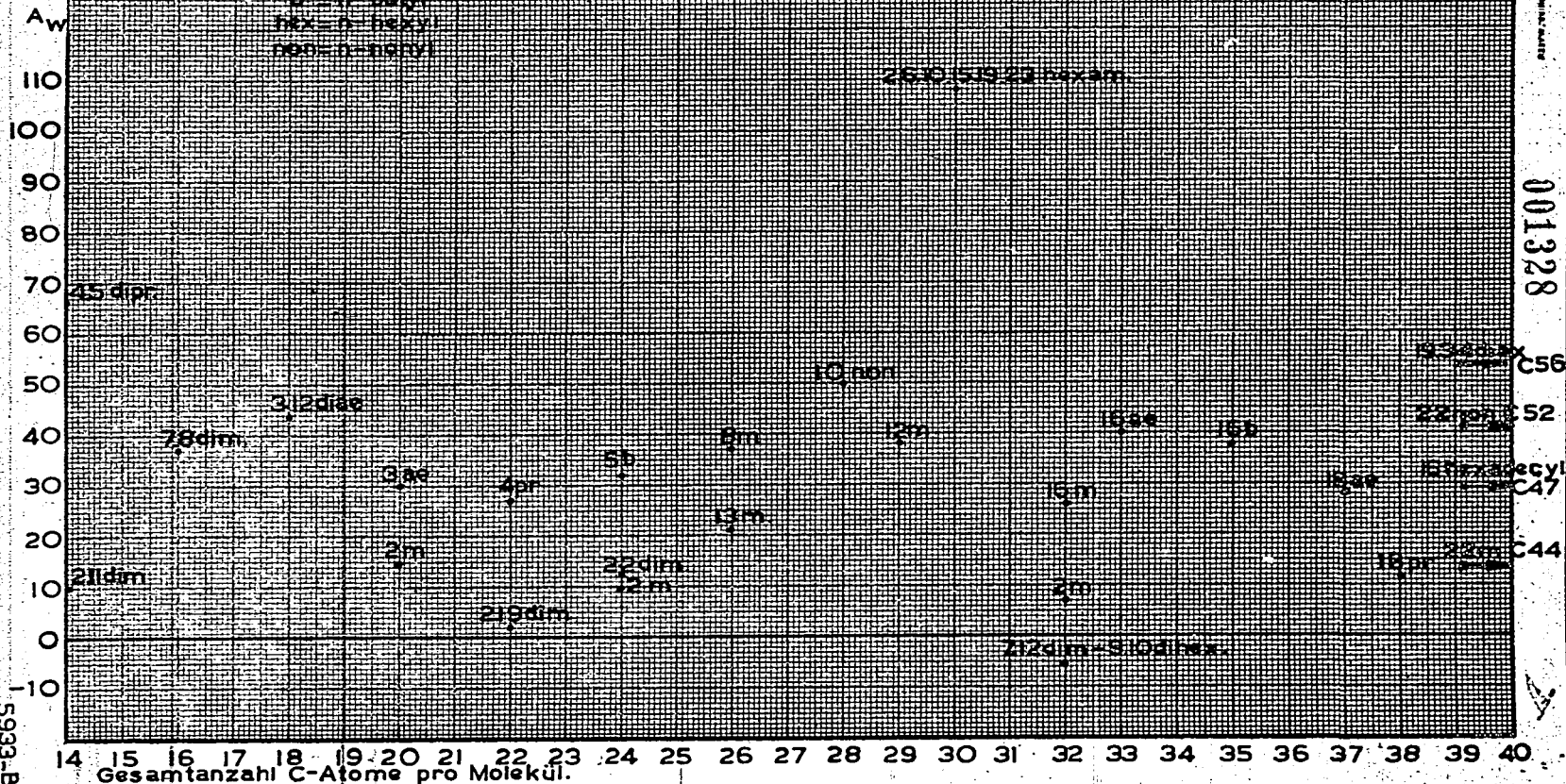
Der A_w der Isoparaffine weicht, entsprechend den Erwartungen, meistens deutlich vom A_w der n.Paraffine ab. Im Gebiete über C_{14} sind 27 Isoparaffine geprüft worden, grösstenteils wieder Produkte mit nicht sehr starkem Verzweigungsgrad. Die Resultate wiesen ein sehr unregelmässiges Bild auf; allgemeine Regeln konnten nicht gegeben werden. Jedenfalls war bei den geprüften Produkten keine direkt nachweisbare Beziehung vorhanden zwischen der Anzahl, der Stelle und der Länge der Seitenketten einerseits und dem A_w anderseits. Der A_w -Beitrag, pro Verzweigung berechnet²⁾, schwankt zwischen -1 und etwa +50. (Siehe Diagramm 5933-B⁴⁾).

Im heutigen Stadium kann also umgekehrt der Wert von A_w für Isoparaffine wenig oder kein Einblick

¹⁾ G. Egloff, Physical constants of hydrocarbons I/II, New York 1939 (I), 1940 (II).

Asymetrierwert einiger verzweigter Paraffine

m = methyl
 ae = ethyl
 pr = n-propyl
 b = n-butyl
 hex = n-hexyl
 non = n-nonyl



in den Grad und die Art der Verzweigung geben. Auch räumlich ist in vielen Fällen kein deutlicher Zusammenhang zwischen A_w und der Asymmetrie in der Struktur zu sehen. Die Lage wird nicht günstiger wenn statt des A_w selbst die Differenz zwischen A_w und R_w genommen wird.

c) Auch für die cyclisch gesättigten Kohlenwasserstoffe ist die reelle Bedeutung des A_w schwer zu schätzen. Der Einfluss, den der A_w durch die Einführung von Ringen erfährt, ist manchmal sehr verschieden.

In Tabelle 1 ist zur Erläuterung dieser Tatsache der A_w (neben R_w und $A_w - R_w$) aufgenommen von einer Reihe Cyclopentan- und Cyclohexanderivate mit unverzweigter Seitenkette, von einigen Ringen mit mehr als 6 C-Atomen und von einigen Verbindungen mit mehr als einem Ring pro Molekül. (Tabelle 1 gibt nur einen kleinen Teil des verfügbaren Zahlenmaterials).

Tabelle 1.

Ringwert und Asymmetriewert für einige cyclische gesättigte Kohlenwasserstoffe.

Verbindung	A_w	R_w	$A_w - R_w$
n-Decylcyclopentan	28	40	-12
n-Dodecylcyclopentan	23	36	-13
n-Tetradecylcyclopentan	18	33	-15
n-Hexadecylcyclopentan	15	28	-13
n-Oktadecylcyclopentan	14	24	-10
n-Dodecylcyclohexan	12	25	-13
n-Tetradecylcyclohexan	8	20	-12
n-Pentadecylcyclohexan	11	26	-15
n-Hexadecylcyclohexan	9	17	-8
n-Oktadecylcyclohexan	8	25	-17
n-Dokosylcyclohexan	7	17	-10
Cyclotetradekan	-35	97	-132
Cyclodokosan	-1	61	-62
Cycloooktakosan	9	44	-35
Cyclodotriakontan	7	48	-41
1.2-Dicyclohexylcyclohexan	-14		
1.3- " "	-29	134	-163
1.4- " "	-21		
1.10-Dicyclohexyldekan	6	73	-67
1.1-Dicyclohexylhexadekan	31	69	-38
Tricyclohexylmethan	-22	162	-184
1.1.1.2-Tetracyclohexyläethan	-44	157	-201

Aus unseren Daten war ersichtlich, dass mitunter der Cyclisierungseinfluss gering ist, manchmal sogar einen stark negativen A_w herbeiführt. Letzterer Erscheinung begegnen wir besonders im Falle der mehrkernigen Ringsysteme. Bei einer grossen Anzahl der untersuchten Fälle war $A_w < R_w$, also $A_w - R_w$ negativ. Es leuchtet also ein, dass man bei der Prüfung von Paraffinen mit unbekannter Zusammensetzung bestimmt nicht A_w und R_w ohne weiteres vergleichen darf zur Gewinnung eines Eindrucks der Beschaffenheit des paraffinischen Teils der Moleküle. Auch die Beziehung zwischen räumlicher Asymmetrie und A_w ist oft wenig deutlich.

Die negativen A_w -Werte einiger Ringsysteme machen es sogar grundsätzlich möglich, dass A_w 0 ist, während doch Ringe und Isoparaffine anwesend sind.

Die beobachteten Unregelmässigkeiten im A_w sind nicht ganz unerwartet, wenn man bedenkt, dass der A_w hauptsächlich eine Funktion des Schmelzpunktes ist.

Übrigens ist nachdrücklich darauf hinzuweisen, dass die Kohlenwasserstoffdaten in der Literatur zu vereinzelt, zu einseitig und teilweise zu unzuverlässig sind um diese Angelegenheit augenblicklich völlig übersehen zu können. Auch ist dabei die Möglichkeit zu berücksichtigen, dass die Bedingungen für die Erdölparaffine, z.B. infolge einer gewissen natürlichen Selektion der Komponenten dieser Kohlenwasserstoffgemische, günstiger sind als obige Ausführungen für individuelle Kohlenwasserstoffe vermuten lassen. Doch möchten wir auf Grund obengenannter Feststellungen die etwaige technische Bedeutung des A_w als Kennzahl für Paraffine eher direkt in der Richtung einer Beziehung zwischen bestimmten Eigenschaften oder Verhalten des Paraffins suchen als in der Richtung bestimmter Verhältnisse in der chemischen Struktur.

2. Die Trennung des Paraffins in enge Fraktionen.

Die Vorschrift von Gross & Grodde für die Untersuchung von Paraffinen fordert eine Trennung in enge Fraktionen, sowohl nach Molekulargewicht (Destillation) wie nach chemischer Zusammensetzung (fraktionierte Kristallisation). Die bei dieser Kristallisation erhaltenen Werte für den Gehalt an Öl, Hart- und Weichparaffin werden an sich in vielen Fällen von Bedeutung sein für die Einsicht in die Beschaffenheit des Produktes. Es erschien also angebracht, festzustellen, inwiefern die Ergebnisse bei diesem Teil der Methode von Gross & Grodde durch die Ausführungsbedingungen der Trennung beeinflusst werden; sind die Trennungen genau normalisiert durchzuführen oder kann man sie noch wesentlich vereinfachen? Eine Serie Versuche, wobei der Einfluss der Ausführungsbedingungen systematisch variiert wird, ist im Gange und sämtliche Ergebnisse werden in einen weiteren Bericht aufgenommen werden.

Es sind jedoch auch Fälle denkbar, in denen man weniger Wert legt auf Zahlen für den Öl-, Hart- und Weichparaffingehalt, sondern vielmehr eine schnelle Kennzeichnung bevorzugt, z.B. durch R_w und A_w -Bestimmung von weniger gut getrennten Fraktionen, bzw. von Produkten, die nicht einer vorherigen Trennung nach Gross & Grodde unterworfen wurden. Mit anderen Worten: Kann man R_w und A_w auch bestimmen von verhältnismässig "weiten" Paraffinfraktionen, ohne Gefahr, dass dadurch eine unrichtige Vorstellung der Beschaffenheit des Produktes erhalten wird?

Ausgehend von der Kennzeichnung enger Fraktionen mit Hilfe des R_w und des A_w leuchtet es ein, dass man bei Bestimmung des R_w und A_w für "weite" Fraktionen nur dann eine richtige Vorstellung der Beschaffenheit der Produkte erhalten wird, wenn R_w und A_w für diese weiten Fraktionen additiv berechnet werden können aus den entsprechenden Grössen der engen Fraktionen, aus denen sie aufgebaut sind.

Über die Additivität von R_w und A_w ist folgendes zu bemerken:

Definiert ist $R_w = 10^3 \times d^{90-511-311} \cdot \frac{m}{m+95}$

Die Dichte ist bei Produkten des vorliegenden Typus meistens ziemlich additiv (nach Volumen, aber bei den wenig verschiedenen spezifischen Gewichten, die hier in Betracht kommen, auch gehörig annähernd nach dem Gewicht). Die Additivität von R_w wird also praktisch nur bedingt durch die Additivität von $\frac{m}{m+95}$. Einige Berech-

nungen wiesen nach, dass $\frac{m}{m+95}$ annähernd gewichtsadditiv ist; in Tabelle 2 ist für einige Gemische der Faktor $\frac{m}{m+95}$ gewichtsadditiv berechnet und dieses Resultat verglichen mit dem Wert für $\frac{m}{m+95}$, der gefunden wird aus dem

für die Gemische auf normale Weise (also molar additiv) berechneten Molekulargewicht. Es stellt sich heraus, dass die Unterschiede immer gering sind; sogar bei der extremen Kombination von Molekulargewicht 200 und Molekulargewicht 800 entsprach der Unterschied nur noch einer Abweichung von 4.5 Einheit in R_w -M.a.W., wir dürfen für R_w immer eine gehörige Gewichtsadditivität erwarten.

Tabelle 2.

Additivität von $\frac{m}{m+95}$

Gemisch in Gewichtsverhältnis 1 : 1 von zwei Komponenten mit betreffenden Mol.-gewichten	$\frac{m}{m+95}$	
	Gewichtsadditiv berechnet	Aus molar additiv berechnetes Mol.gew.
200 & 300	0,719	0,716
400 & 500	0,824	0,823
700 & 800	0,887	0,887
200 & 800	0,786	0,771

Für den A_w gilt als Definition:

$$A_w = 311 \cdot \frac{m}{m+95} - 205 = 0,75 \text{ Ep}$$

Hierbei gilt für die Additivität von $\frac{m}{m+95}$ dasselbe wie oben erwähnt, so dass der Grad der Additivität von A_w hauptsächlich durch die grössere oder kleinere Additivität des Erstarrungspunktes (Ep.) bedingt wird. Obwohl letztere im grossen ganzen viel zu wünschen übrig lässt, wird in vielen Fällen durch Mischkristallbildung die Lage günstiger sein bei den gegenseitig engverwandten Paraffinkomponenten. Die grössten Abweichungen sind vielleicht zu erwarten bei Anwesenheit von "Öl". (Übrigens ist es wichtig darauf hinzuweisen, dass ein Unterschied von 1°C im Erstarrungspunkt nur eine Veränderung von 0,75 im A_w herbeiführt). Bei Paraffinen mit wenig Öl darf man denn auch eine ziemlich gute Gewichtsadditivität des A_w erwarten.

Es wurde eine experimentelle Kontrolle in oben-erwählter Richtung ausgeführt, indem wir einige Mischungen bereiteten, deren experimentell bestimmte R_w und A_w mit den aus der Gewichtsmenge, R_w und A_w der Komponenten berechneten Werten verglichen wurden.

Die Zusammensetzung der Mischungen und die erzielten Resultate sind in Tabelle 3 aufgenommen. Daraus ist ersichtlich, dass die Additivität von R_w und A_w in den untersuchten Fällen tatsächlich zufriedenstellend ist.

nach Tabelle 3.

Die Additivität von Ringwerten und Asymmetriewerten.

Gemisch	Zusammensetzung der Gemische		Ringwert		Asymmetriewert	
	Komponenten ¹⁾	Gew. %	Bestimmt	Berechnet	Bestimmt	Berechnet
I	Hartparaffin ex V 1207 nach Hydrierung Weichparaffin ex V 1207 nach Hydrierung	27 73	4	3	2	3
II	Hartparaffin ex V 1208 nach Hydrierung Weichparaffin ex V 1208 nach Hydrierung	65 35	7	7	5	6
III	Gemisch I " II Hartparaffin ex V 1209 nach Hydrierung	33 33 34	7	6	3	5
IV	Gemisch III Öl ex V 1208	83 17	16	20	7	10

¹⁾ Für die Analysedaten der Paraffinfraktionen ex V 1207, V 1208 und V 1209 siehe Augustbericht 1943 (Seite VII-A-1 ff.) und Septemberbericht 1943 (Seite VII-A-10 ff.).

SCHLUSSFOLGERUNGEN:

1. Im Gegensatz zum R_w , der eine deutlich nachweisbare Beziehung zum cyclischen Charakter der Kohlenwasserstoffgemische hatte, konnte für den A_w keine allgemeine Beziehung zur Struktur der Produkte gegeben werden. Der A_w ist denn auch als eine vereinzelte Kennzahl der Produkte zu betrachten; der dafür gefundene Wert wird im allgemeinen wenig oder gar keine Einsicht in die strukturellen Einzelheiten geben.
2. Beobachtungen und Versuche betreffend die Additivität von R_w und A_w lassen erwarten, dass man bei verhältnismässig "weiten" Paraffinfraktionen, wenn verlangt, die Trennung nach Gross & Grodde unterlassen oder stark vereinfachen kann, ohne dass R_w - und A_w -Werte gefunden werden, die zu einer unrichtigen Vorstellung der Beschaffenheit des Produktes Anlass geben. Eventuelle Abweichungen können zu-

nächst beim A_w erwartet werden, da dieser Wert fast ganz durch die Additivität des Erstarrungspunktes bedingt wird; in dieser Hinsicht sind die möglichen Bedingungen am ungünstigsten bei Anwesenheit von die "Öl" in den Produkten. sein

GEPLANTE WEITERE UNTERSUCHUNG:

Beendigung der Versuche betreffend den Einfluss der Ausführungsbedingungen auf die Resultate der Trennung nach Gross und Grodde.

Januar 1944.VII-A. ANALYSE UND KENNZEICHNUNG DER
GRUNDSTOFFE FÜR DIE POLYMERISATION

(Dr. G. Verberg)

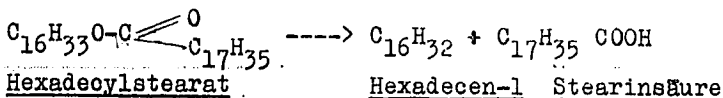
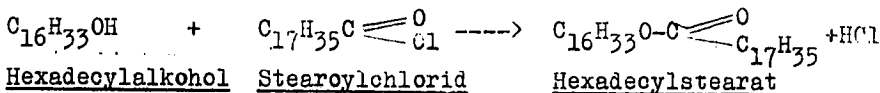
UNTERSUCHUNGSTHEMA: BEREITUNG VON HEXADEZEN-1.EINLEITUNG:

Wie bereits im Bericht vom August 1943 (Seite VII-A-8) angekündigt, haben wir nach Analogie von der durch uns ausgeführten Bereitung von Oktadecen-1 nunmehr auch Hexadecen-1 bereitet und zwar durch Pyrolyse von Hexadecylstearat unter vermindertem Druck.

ZUSAMMENFASSUNG DER UNTERSUCHUNG:

Den für die Bereitung von Hexadecylstearat benötigten Hexadecylalkohol haben wir auf die übliche Weise durch Hydrierung von palmitinsäurem Ester in Gegenwart von Adkins Katalysator bereitet. Aus unerklärlichen Gründen stellte er sich jedoch als nicht ganz rein heraus; er hatte nämlich einen viel zu grossen Schmelzbereich (49,0 - 40,2°C). Nun kann der C₁₆-Alkohol durch Umkristallisieren nur schwierig gereinigt werden. Wir bevorzugten deshalb den Weg der Rektifizierung. Der Alkohol wurde erst in Azetat umgesetzt, dieses rektifiziert und das rektifizierte Azetat verseift. Auf diese Weise wurde der C₁₆-Alkohol in sehr reinem Zustande erhalten.

Die Bereitung von Hexadecylstearat und dessen Pyrolyse zu Hexadecen-1 führten wir nach dem untenstehenden Schema aus:



Das Hexadecylstearat wurde bereitet wie durch Kraft 1) für das Hexadecylpalmitat beschrieben, nämlich durch Erhitzung des Alkohols mit dem Stearoylchlorid während kurzer Zeit auf 180°C. Asinger & Eckholdt 2) bereiteten das Stearat indem sie den Hexadecylalkohol (ein wenig Übermass) mit Stearoylchlorid während 2 Stun-

1) Ber. 1883, 16, 3018.

2) Ber. 1943, 76, 585.

den auf 100°C und darauf noch weitere 2 Stunden auf 120°C erhitzten.

SCHLUSSFOLGERUNG:

Hexadecen-1 kann bereitet werden durch Destillation von Hexadecylstearat bei einem Druck von 10 cm und einer Temperatur von 330-360°C. Die Ausbeute an Hexadecen-1 ist niedrig. Indem man das in Vakuum rektifizierte Hexadecen-1 aus Aceton umkristallisiert, kann es weiter gereinigt werden. Dabei wird ein Produkt erhalten, das wesentlich reiner ist als die in der Literatur beschriebenen Produkte.

Wir haben dieses Präparat Herrn Ir. Verheus behändigt zur näheren Untersuchung der Oxydationsgeschwindigkeit in bezug auf Peressigsäure.

Januar 1944.VII-C. POLYMERISIEREN.

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

UNTERSUCHUNGSTHEMA: Einfluss des Zusatzes fremder Olefine auf die Polymerisation und die Eigenschaften der Polymerisate.

EINLEITUNG:

Die im Oktoberbericht. (Seite VII-C-15) erwähnten Versuche betr. Zusatz von Penten-2, Hepten-1 und Hexen-2 (statt Hepten-2) sind nunmehr vollendet. Ausserdem haben wir den Versuch mit Cyclohexenzusatz wiederholt. Da, wie bereits eher erwähnt wurde, das verwendete Normalspaltdestillat sich bei Lagerung verändert hatte, werden wir die Versuche mit Zusatz fremder Olefine erneut mit den Blindversuchen vergleichen.

ZUSAMMENFASSUNG DER UNTERSUCHUNG:Polymerisation.

In den nachfolgenden Tabellen sind unter Nr. 90 und 95 die Versuche mit dem infolge Lagerung veränderten Spaltdestillat an sich erwähnt. Dies sind also die Werte der Blindversuche, mit denen die anderen Zahlen zu vergleichen sind. Versuch 92 ist die Wiederholung mit Cyclohexenzusatz. Zum Vergleich haben wir den ersten Versuch mit aufgenommen (78).

Tabelle 1.

Polymerisationsverlauf.

Versuch Nr.	90	95	78	92	82	86	87
Zusatz	kein	kein	Cyclohexen	Cyclohexen	Penten	Hepten	Hexen
Menge, Gew. %	-	-	5	5	5	5	5
Bromzahl, 4 St.	30	45	66	57	53	27	46
Endbromzahl	1,8	1,5	2,6	1,4	1,1	1,2	1,9
Dauer in St.	24	12	10½	11	11	15	13
AlCl ₃ , Gew. %	7	8	9	9	9	7	8
Temp. °C	20	20	20	20	20	20	20

Tabelle 2.

Ausbeute Polymerisation in Gew. %.

Versuch Nr.	90	95	78	92	82	86	87
Obere Schicht auf Grundstoff	63	55	57	64	57	72	68
Öl auf Laugungs- oberfläche	78	72	74	76	72	81	74
Öl auf Reaktions- oberfläche	73	72	73	75	71	80	73
Öl auf Grundst.	49	40	42	49	41	58	50

Tabelle 3.

Öleigenschaften.

Versuch Nr.	90	95	78	92	82	86	87
Viskosität E50	40	44	43	42	38	40	40
V _k 100°F	622	684	718	655	592	641	711
V _k 210°F	41,7	44,0	42,2	41,9	34,6	43,0	41,5
V.I.	111	110	104	108	98	111	104
Flammpunkt PM geschl. °C	263	271	266	265	266	268	266
C.C.R.	0,22	0,35	0,15	0,17	0,14	0,20	0,14
Asche	0	0,07	0	0	0	0	0
Farbe	2+	4	2+	2-	2-	1½+	1½+
d ₄ ²⁰	0,8704	0,8706	0,8757	0,8746	0,8679	0,8685	0,8685
n _D ²⁰	1,4848	1,4847	1,4866	1,4865	1,4835	1,4838	1,4834
r _D ²⁰	0,3292	0,3290	0,3282	0,3285	0,3294	0,3293	0,3290

Aus Tabelle 1 geht zunächst hervor, dass der Zusatz von Cyclohexen, Penten-2 oder Hexen-2 die Polymerisation deutlich stört. Nicht nur ist die Bromzahl nach 4-stündigem Reagieren höher, also die Reaktionsgeschwindigkeit kleiner als ohne Zusatz, sondern es ist auch mehr $AlCl_3$ nötig um die Reaktion zu Ende zu führen.

Hepten-1 hingegen hat eher einen fördernden als störenden Einfluss auf die Reaktion, wie auch zu erwarten war.

Tabelle 2 zeigt, dass die Ausbeute im grossen ganzen wenig durch die verschiedenen Zusätze verändert wurde. Nur Hepten-1 ergab eine deutliche Zunahme der Ausbeute.

Nach Tabelle 3 wurde die Viskosität bei 50°C kaum beeinflusst. Der V.I. ging zurück bei Cyclohexen und Hexen-2, sogar bedeutend bei Penten-2. Hepten-1-Zusatz gab keine Veränderung des V.I. Merkwürdig ist, dass der C.C.R. durch die störenden Zusätze zurückgeht.

Die Dichte wurde etwas niedriger durch Penten-2, Hepten-1 und Hexen-2, aber zugleich änderte sich der Brechungsindex, so dass die spezifische Refraktion ungefähr gleich blieb. Die Abnahme der Dichte erachten wir für nicht gross genug um ihr eine bestimmte Bedeutung beizumessen. Anders verhielt sich dies bei den Cyclohexenversuchen. Dabei wurde eine deutliche Zunahme der Dichte beobachtet, mit einer derartigen Veränderung des Brechungsindex, dass die spezifische Refraktion deutlich zurückging. Dies wird zweifellos mit einem höheren Ringgehalt des mit Cyclohexen erhaltenen Öls zusammenhängen.

Wir prüfen dies nun noch durch Ausführung von Ringanalysen der Öle 78 und 90. Auch beim früher erwähnten Versuch mit Hexadien-2-4-Zusatz fanden wir eine niedrigere spezifische Refraktion, so dass auch dieses Öl auf Ringgehalt geprüft wird.

Wir möchten hier besonders darauf hinweisen, dass zwischen zwei Duploversuchen mitunter ziemlich grosse Unterschiede gefunden werden. Wenn wir die Versuche 90-95 und 78-92 vergleichen, fällt es auf, dass verschiedene Grössen ziemlich schwanken, wie z.B. die Bromzahl nach 4 Stunden, die Reaktionsdauer, die Ausbeuten. Dagegen ist der Prozentsatz $AlCl_3$ ziemlich gut reproduzierbar, ebenso wie die Eigenschaften des Öls.

Übersicht der Resultate.

Tabelle 4.

Veränderung Eigenschaften durch Zusätze.

Eigenschaft	E 50	V.I.	d_4^{20}	C.C.R.	Öl: Grund- stoff	Br-Zahl 4 St.	$AlCl_3$ Gew.%
Hepten-1	(-)	.	(-)	(-)	+	-	.
Hexadien-1-5	++	.	++	+	.	-	.
Hexadien-2-4	++	-	+	(-)	.	+	.
Cyclohexen	.	-	+	-	.	+	+
Hepten-3	(-)	(+)	-	-	-	+	+
Hexen-2	(-)	-	(-)	-	(+)	+	.
Penten-2	-	-	-	-	(-)	+	+

+ bezeichnet Zunahme, - Abnahme, . keine Veränderung in bezug auf Blindversuche. Eingeklammert bedeutet geringe Veränderung, ++ oder -- starke Schwankung.

Tabelle 4 stellt eine Übersicht dar der bisherigen Versuche betreffend die Polymerisation mit Zusatz fremder Olefine. Die Veränderung der verschiedenen Eigenschaften und Größen ist nur qualitativ angegeben, weil wir die Reproduzierbarkeit dieser Versuche zu gering achten um ohne mehrmalige Wiederholungen sämtlicher Polymerisationen genaue quantitative Vergleiche zusammenzustellen.

Die verwendeten Stoffe können ungefähr in 3 Gruppen verteilt werden.

Als erste nennen wir das Hepten-1, das als reines α -Olefin die Reaktion nur fördert. Dass sich dabei einige Eigenschaften etwas ändern, ist Nebensache.

Die zweite Gruppe umfasst die beiden Diene und Cyclohexen. Diese Stoffe haben mit einander gemein, dass sie die Dichte des erhaltenen Öls (bei gleichem Flammpunkt) steigern. Dabei bleibt die Ausbeute unverändert. Das Öl ist viskoser bei einem schlechteren V.I.

Die dritte Gruppe, welche die β - und γ -Olefine umfasst, gibt eine Abnahme der Dichte. Dabei wird die Reaktion unter Verwendung von mehr $AlCl_3$ verzögert, aber dieses Mal wahrscheinlich mit geringerer Ausbeute. Ein Unterschied mit der vorigen Gruppe ist auch, dass die Viskosität niedriger wird. Der V.I. ist gleichfalls schlechter.

Weiter ist noch zu bemerken, dass die beiden α -Olefine (Hepten-1 und Hexadien-1-5) die Reaktionsgeschwindigkeit steigern, während sämtliche andere untersuchte Olefine diese vermindern.

SCHLUSSFOLGERUNG:

Das Resultat von Polymerisationsversuchen mit Rhenania Spaltdestillat V 1194 unter Zusatz von Cyclohexen, Penten-2, Hexen-2 und Hepten-1 wird beschrieben. Hepten-1 fördert die Reaktion und gibt eine höhere Ausbeute an Öl mit gleichen Eigenschaften wie die Blindversuche. Hexen-2 und Penten-2 ergeben Öle mit schlechteren Eigenschaften, die Polymerisation verläuft langsamer. Der Versuch mit Cyclohexen ist eine Wiederholung einer früher ausgeführten Polymerisation und ergab dieselben Resultate.

Es wird eine Übersicht gegeben vom Einfluss verschiedener Olefine auf die Polymerisation und auf die Eigenschaften der Öle, wobei 3 Gruppen unterschieden werden:

1. Hepten-1: günstiger Einfluss.

2. Diene und Cyclohexen: höhere d und E 50, niedrigerer V.I., gleiche Ausbeute.

3. β - und γ -Olefine: niedrigere d und E 50, niedrigerer V.I., niedrigere Ausbeute.

Die Gruppen 2 und 3 hemmen die Polymerisation.

001341

VII-C - 43 -

GEPLANTE WEITERE UNTERSUCHUNG:

Zusatz von α - und β -Olefine mit Verzweigung an der Doppelbindung und an sonstigen Stellen.

Ringanalyse einiger der obenbeschriebenen synthetischen Ole.

Januar 1944.

VII-D. AUSSCHIEDUNG UNERWÜNSCHTER
KOMPONENTEN AUS DEN GRUNDSTOFFEN FÜR DIE
POLYMERISATION.

(Ir. J. Verheus)

UNTERSUCHUNGSTHEMA: BEHANDLUNG VON SPALTDESTILLAT MIT
CHEMISCHEN AGENZIEEN.

EINLEITUNG:

Wir beabsichtigen den Einfluss einer Vorbehandlung mit chemischen Agenzien auf das Polymerisationsverhalten der Rhenania Spaltdestillate zu prüfen. Dabei ist zunächst gedacht an einer Phosphorsäurebehandlung, wobei wir die Phosphorsäure in Form des U.O.P. Polymerisationskatalysators anwenden werden. Das Resultat der Behandlung wird an Hand eines Polymerisationsversuchs studiert werden. Zur Zeitersparnis wollen wir vorläufig den Polymerisationsverlauf als Kriterium des Raffinationseffektes betrachten. Eventuell können Strukturveränderungen im olefinischen Material mit Hilfe der Peressigsäuremethode überprüft werden.

ZUSAMMENFASSUNG DER UNTERSUCHUNG:

In der Berichtsperiode wurden einige Vorarbeiten ausgeführt, nämlich:

1. Vorbehandlung von $\frac{1}{2}$ kg U.O.P. Katalysator.
Da die Vorgeschichte der augenblicklich in Amsterdam vorhandenen Partie Katalysator nicht bekannt ist, wurde er, nach Trocknen auf 150°C, während 16 Stunden bei 260°C mit Dampf behandelt.
2. Abdestillieren von 3 l Rhenania Spaltdestillat (V 1191) auf 75°C um das Produkt ohne wesentliche Verdampfungsverluste verarbeiten zu können.
3. Zusammenstellen eines Apparates zur Ausführung von normalisierten Polymerisationsversuchen.
4. Vergleich einiger Bromzahlbestimmungsmethoden.

GEPLANTE WEITERE UNTERSUCHUNG:

Siehe oben.

Januar 1944.

VII-D. AUSSCHIEDUNG UNERWÜNSCHTER KOMPONENTEN AUS DEN GRUNDSTOFFEN DER POLYMERISIERUNG.

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

UNTERSUCHUNGSTHEMA: RAFFINATION VON SPALTDESTILLAT DURCH OXYDATION.

EINLEITUNG:

Aus den Versuchen von Stuurman 1) und Ir. Verheus 2) hat sich ergeben, dass β -, γ -, Cyclo- und Di-Olefine viel schneller durch Peressigsäure oxydiert werden als die α -Olefine. Da die erstgenannten Olefine gerade bei der Polymerisierung stark störend wirken, haben wir geprüft, ob durch Oxydation mit Peressigsäure ein Spaltdestillat verbessert werden kann.

ZUSAMMENFASSUNG DER UNTERSUCHUNG:

Ausgegangen wurde vom normalen von uns benutzten Rhenania Spaltdestillat V 1194 (TMC 2731). Davon wurde 1 kg bei 15°C gerührt mit 482 g essigsaurer Lösung von Peressigsäure, die von Herrn Verheus hergestellt worden war. Diese Lösung enthielt 4,08 m.aeq. aktiven Sauerstoff pro cm³.

Der Verlauf der Oxydation war wie folgt:

Anfang	:	460 cm ³ mit 4,08 m.aeq./cm ³	= 1875 m.aeq. aktiver Sauerstoff
Nach $\frac{1}{2}$ St.	:	1767 " " 0,264 m.aeq./cm ³	= 466 m.aeq. aktiver Sauerstoff
" 24 "	:	1765 " " 0,0642 m.aeq./cm ³	= 113 m.aeq. aktiver Sauerstoff.

Das Reaktionsgemisch (1470 g) wurde zur Entfernung der Essigsäure wiederholt mit 2%-igem NaOH und Wasser gewaschen und schliesslich auf Na₂SO₄ getrocknet.

Erhalten wurden 703 g raffiniertes Destillat, also 70% Ausbeute. Mit einem Teil dieses Produktes wurde ein Polymerisationsversuch ausgeführt (nr. 89). Der Rest wurde zur weiteren Entfernung eventueller Oxydationsprodukte mit Methylalkohol extrahiert.

117 g oxydiertes Spaltdestillat (= 150 cm³) wurden vier Male mit 300 cm³ Methylalkohol 90% ausgeschüttelt. Nach mehrmaligem Waschen mit Wasser wurde

- 1) Rec. Trav. Chim. 56, 1035 (1937)
- 2) Rhenania-Berichte.

das Produkt auf Na_2SO_4 getrocknet. Erhalten wurden 95 g oxydiertes und extrahiertes Produkt:

Ausbeute Extraktion : 81%

Ausbeute Oxydation + Extraktion: 57%

Auch mit diesem Spaltdestillat wurde ein Polymerisationsversuch durchgeführt. Mit Rücksicht auf die geringe verfügbare Menge musste dies in einer kleineren Apparatur als normal statt finden. Durch einen Blindversuch mit nichtbehandeltem Spaltdestillat haben wir uns davon überzeugt, dass die Resultate mit dieser kleineren Apparatur mit denen der Normalapparatur verglichen werden dürfen (Versuch 94 gegen 90 und 95). Die Ausbeutewerte haben wir dabei jedoch nicht bestimmt, da diese bei diesen kleinen Mengen verhältnismässig zu ungünstig ausfallen würden.

Die Eigenschaften des Spaltdestillats wurden durch die Oxydation und die Extraktion wie folgt verändert:

Tabelle 1.

	V 1194	oxydiert	oxydiert und extrahiert
d_{4}^{20}	0,7650	0,7886	0,7854
n_D^{20}	1,4425	1,4407	1,4404
AP	40,0	36,1	47,2
BZ	105	90	85
MG	152	158	199

Nach der Oxydation hat das Produkt wesentlich in Dichte zugenommen. Weiter hat die Bromzahl, die beim ursprünglichen Destillat gut mit dem Molekulargewicht übereinstimmt, bedeutend abgenommen (ein Mol. Gew. von 158 entspricht einer Bromzahl von 101). Wir glaubten daraus schliessen zu dürfen, dass das oxydierte Spaltdestillat noch bedeutende Mengen organischer Oxydationsprodukte enthielt und haben darauf die Extraktion mit Methylalkohol ausgeführt.

Nach der Extraktion hat die Bromzahl sogar noch mehr zugenommen als mit dem Molekulargewicht übereinstimmen würde (199 würde ergeben Bromzahl = 80 $\frac{1}{2}$). Vielleicht ist dies auf eine Ungenauigkeit in einer der Bestimmungen zurückzuführen. In Anbetracht des erhöhten Molekulargewichts erscheint es uns nicht unmöglich, dass bei dieser Extraktion auch ein Teil der niedrigsten molekularen Olefine mitextrahiert wurde.

Polymerisation.

Über den Verlauf der Polymerisationsversuche kann zunächst bemerkt werden, dass der Blindversuch mit der kleinen Apparatur (94) einen ähnlichen Verlauf aufweist wie die Versuche mit dem normalen Apparat (90 und 95). (Siehe Tabelle 2).

Wohl gewannen wir den Eindruck, dass gegen Ende des Versuchs das Mischen im kleinen Rührer weniger gut verlief, so dass es schwierig war eine niedrige Endbromzahl zu erzielen.

Tabelle 2.

Versuch Nr.	90	95	94	89	93
Spaltdest.	normal	normal	normal	oxydiert	extrahiert
Apparat	"	"	klein	normal	klein
Bromzahl 4St.	30	45	29	53	22
" Ende	1,8	1,5	3,0	2,4	1,8
Dauer, St.	24	12	14	30	23
Gew.% $AlCl_3$	7	8	8	11	8

Versuch 89 mit dem oxydierten Produkt reagierte viel langsamer als die Blindversuche und verbrauchte bedeutend mehr $AlCl_3$.

Versuch 93 mit dem extrahierten Spaltdestillat reagierte nahezu ganz wie der Blindversuch. Was die etwas niedrigere Bromzahl nach 4 Stunden betrifft soll man bedenken, dass die Bromzahl dieser Menge auch anfänglich bereits niedriger war (85 gegen 105 beim normalen Versuch). Der nach 4-stündigem Reagieren umgesetzte Prozentsatz kommt mit einer Bromzahl von 27 beim Blindversuch überein, so dass man wohl sagen darf, dass dieses Produkt gleich schnell reagiert wie das nichtbehandelte Destillat.

Ausbeute:Tabelle 3.

Versuch Nr.	90	95	89
Spaltdestillat	normal	normal	oxydiert
Gew.% Oberschicht auf Grundstoff	63	55	66
Gew.% Öl auf Laugungs- oberschicht	78	72	73
Gew.% Öl auf Reaktions- oberschicht	73	72	72
Gew.% Öl auf Grundstoff	49	40	48

Die auf den Grundstoff für die Polymerisation bezogene Ausbeute ist bei Versuch 89 gleich gross wie bei den Blindversuchen. Von Versuch 95 war die Ausbeute an Oberschicht verhältnismässig gering, wodurch auch der Endwert (Öl auf Grundstoff) niedriger ist. Wenn man die Oxydation mit berücksichtigt, wird die Ausbeute für Öl auf Spaltdestillat 34 Gew.%.
 1947.12.13. 1947.12.13. 1947.12.13. 1947.12.13. 1947.12.13.

Eigenschaften.

Das Öl von Versuch 89 wurde vollständig untersucht. Von Öl 93 konnte nur der Brechungsindex bestimmt werden, danach ist dieses Öl durch Bruch des Kolbens verloren gegangen. Nun gibt es zwischen dem Brechungsindex und der Dichte sämtlicher von uns aus Spaltdestillat V 1194 bereiteter Öle, entweder mit Zusatz verschiedener fremder Olefine oder durch Raffination verändert, eine geradlinige Beziehung. Daraus haben wir abgeleitet, dass für Öl 93 zum gemessenen Brechungsindex von 1,4824 eine Dichte 0,866 gehörte. Da diese Dichte nicht gemessen worden ist, haben wir diesen Wert eingeklammert.

Tabelle 4.

Spaltdestillat V 1194, Eigenschaften des Öls.

Versuch Nr.	90	95	94	89	93
Spaltdestill.	normal	normal	normal	oxydiert	extrahiert
Apparat	"	"	klein	normal	klein
Viskosität E 50	40	44	24	51	-
V _k 100°F	622	684	347	806	-
V _k 210°F	41,7	44,0	28,7	53,3	-
V.I.	111	110	114	114	-
Flammpt. PM					
geschl. °C	263	271	-	266	-
C.C.R.	0,22	0,35	-	0,27	-
Asche, Gew. %	0	0,07	-	0	-
Farbe	2+	4	-	2½	-
d ₄ ²⁰	0,8704	0,8706	0,8702	0,8675	(0,866)
n _D ²⁰	1,4848	1,4847	1,4840	1,4834	1,4824

In bezug auf Öl 89 ist zu bemerken, dass dieses bei einem gleichen Flammpunkt eine deutlich höhere Viskosität aufweist als die Blindversuche. Weiter ist der V.I. höher, die Dichte und die Brechung sind niedriger. Wir dürfen wohl sagen, dass die Qualität des erhaltenen Öls durch die vorhergehende Oxydation tatsächlich verbessert ist.

Versuch 93 ergab ein Öl mit noch niedrigerer Brechung und (vermutlich) auch niedrigerer Dichte. Da wir immer fanden, dass ein höherer V.I. mit einer nie-

grigeren Dichte verbunden war, glauben wir, dass Öl 93 bestimmt noch bessere Eigenschaften hatte als 89 und dass die Extraktion der Oxydationsprodukte also auch noch Verbesserung gebracht hat. Mit dieser letzten Folgerung soll man jedoch sehr vorsichtig sein, denn bei der Extraktion hatte ja das mittlere Molekulargewicht des Spaltdestillats zugenommen und dies kann an sich schon eine Verbesserung zur Folge haben.

SCHLUSSFOLGERUNG:

Spaltdestillat V 1194 (TMC 2731) wurde teilweise mit Peressigsäure oxydiert. Erhalten wurden 70 Gew.% Produkt, das langsamer reagierte bei Polymerisation und mehr $AlCl_3$ verbrauchte als das unveränderte Spaltdestillat. Die Ausbeute an synthetischen Öl, bezogen auf den Grundstoff für die Polymerisation, war normal. Die Eigenschaften dieses Öls waren besser als die des Öls aus dem gewöhnlichen Spaltdestillat (E 50 = 51° , V.I. = 114).

Durch Extraktion mit Methylalkohol wurden die Oxydationsprodukte aus dem oxydierten Spaltdestillat entfernt. Diese Extraktion ergab 81 Gew.% Ausbeute. Das extrahiert Destillat hatte ein bedeutend höheres Molekulargewicht (199 gegen 158). Es polymerisierte gleich schnell wie das unveränderte Spaltdestillat. Das erhaltene Öl hatte ein noch niedrigeres spez. Gewicht als das aus dem allein oxydierten Produkt und vermutlich auch noch etwas bessere Eigenschaften. Diese Verbesserung könnte mit dem höheren Molekulargewicht zusammenhängen.

Wir schliessen aus dem Obenstehenden, dass ein Spaltdestillat durch partielle Oxydation und Extraktion der Oxydationsprodukte tatsächlich ein besseres synthetisches Öl ergeben kann, allerdings bei einer wesentlich geringeren Gesamtausbeute.

2. UNTERSUCHUNGSTHEMA: SO₂-RAFFINATION VON SPALT- DESTILLAT.

EINLEITUNG:

Aus Hamburg empfangen wir ein Muster Spaltdestillat (V 1217) das erhalten war durch Spaltung von Spindelöl. Es sollte geprüft werden inwiefern die Polymerisation dieses Spaltdestillats durch Extraktion mit flüssigem SO₂ verbessert werden kann.

Damit man nach einer SO₂-Extraktion das Spaltdestillat durch Destillation vom SO₂ trennen kann, müssen die leichtesten Bestandteile vorher abdestilliert werden. Eine A.S.T.M.-Destillation des Spaltdestillats ergab nachfolgende Resultate:

Anfangssiedepunkt 42°C	50% . . 236°C	95% . . 309°C
10% . . 99	60% . . 258	Endsiedepunkt. 316
20% . . 133	70% . . 274	Rückst. . . 2%
30% . . 169	80% . . 287	Verlust. . . 0%
40% . . 207	90% . . 299	

Vor der Extraktion wurde nun das Spaltdestillat bis 60°C abdestilliert, wobei 93,2 Gew.% Rückstand übrig blieben.

Dieser Rückstand wurde zweimal mit 150 Vol.% SO₂ bei -20°C ausgeschüttelt. Die Ausbeuten an Raffinat betrugen:

1° Extraktion	69,4 Gew.%
2° " "	83,7 " , insgesamt 58,1%

Die verschiedenen Produkte hatten die folgenden Eigenschaften:

	Spaltdestillat V 1217 (TMC 3164), Rückstand über 60°C			
	vor Extraktion	2° Raf- finat	1° Ex- trakt	2° Ex- trakt
AP	41,7°	61,6°	niedr. als -10°	niedr. als -10°
MG	174½	196½	181	171
20 nD	1,4614	1,4518	1,4880	1,4751
20 d ₄	0,8144	0,8030	0,8717	0,8433
EZ	84	68	71	73

Die beiden Extrakte haben einen hohen Aromatgehalt, wie aus dem niedrigeren Anilinpunkt, dem hohen Brechungsindex und der hohen Dichte ersichtlich. Der Aromatgehalt des Raffinats hat entsprechend abgenommen, aber das Raffinat besteht noch nicht ganz aus Olefinen, denn die Bromzahl ist niedriger als dem Molekulargewicht entsprechen würde.

Mit dem abdestillierten Spaltdestillat und dem Raffinat wurden Polymerisationsversuche durchgeführt. Die betreffenden Resultate und die Eigenschaften der erhaltenen Öle sind in nachstehender Tabelle zusammengefasst:

Versuch Nr.	80	88
Grundstoff	V 1217, über 60°C	Raff.
AlCl ₃ , Gew. %	11	9
Dauer insges., St.	9½	15
Temperatur, °C	20	20
Bromzahl nach 4 St.	42	15
Endbromzahl	1,5	1,3
<u>Ausbeute: (Gew. %)</u>	I	II
Oberschicht auf Grundstoff	30	42
Öl auf Laugungsüberschicht	42	44
" " Reaktionen "	41	44
" " Grundstoff	12½	18½
<u>Viskosität E 50:</u>	42	40
V _k 100°F	740	716
V _k 210°F	34,6	33,0
V.I.	81	77
Flammpunkt, PM geschl. °C	<200	177
C.C.R.	0,67	0,47
Asche	0	0
Farbe (Union)	4	3½
d ₂₀	0,889	0,890
d ₄		
Flammpunkt l. Konz.	213	194
Ausbeute " "	14½	23½

Bei Versuch 80 mit dem nicht-raffinierten Spaltdestillat wurde eine grosse Menge Schlamm gebildet. Durch Extraktion mit Benzin 60/80 konnte daraus noch viel Öl gewonnen werden. Diese Menge wurde separat aufgearbeitet und ist in der Tabelle mit II bezeichnet. Öl I ist das normalerweise vom Schlamm abgetrennte Öl.

Die auf diese Weise erhaltenen Öle zeigten nach der ersten Konzentrierung zu niedrige Flammpunkte

(213 bzw. 194°C). Bei weiterer Abdampfung wurde der Flammpunkt noch niedriger. Offenbar findet dann eine starke Spaltung statt.

Das Öl von Versuch 88 (mit dem SO_2 -Raffinat) hatte nach einmaliger Konzentrierung einen Flammpunkt von 221°C. Es wurde nicht weiter konzentriert, damit dieses Öl mit dem von Versuch 80 vergleichbar blieb. Bei Vergleich der Ausbeutewerte dürfte es am besten sein soviel wie möglich Öle mit gleichem Flammpunkt zu wählen und für Versuch 80 also die Zahlen des ersten Konzentrats einzuhalten.

Wenn wir nun die Polymerisationsversuche vergleichen, so ist folgendes zu bemerken:

- a) Das raffinierte Spaltdestillat reagiert anfänglich viel schneller als das Ausgangsprodukt (Bromzahl nach 4 Stunden 15 gegen 42). Am Ende der Umsetzung verläuft diese Reaktion jedoch so langsam, dass schliesslich doch noch viel AlCl_3 benötigt ist. Mit etwas weniger AlCl_3 als das ursprüngliche Destillat (9 gegen 11%) dauerte die Reaktion länger (15 gegen 9½ St.). Vom Standpunkt des Katalysatorverbrauchs wäre die Raffination also kaum vorteilhaft.
- b) Die Ausbeute an Öl nach der Raffination betrug 36%, gegen $14\frac{1}{2} + 23\frac{1}{2} = 38\%$ vor der Behandlung (1° Konzentrat). Wenn man die Ausbeute der SO_2 -Extraktion bei unserem Versuch mitrechnet (58%), wird die Ölausbeute nach Raffination insgesamt nur 21%!). Nur wenn man das Öl aus dem Schlamm des nicht-raffinierten Spaltdestillats nicht mitzählt, ist die Ausbeute nach Raffination höher. Nach der SO_2 -Behandlung wurde nur verhältnismässig wenig Schlamm gebildet, so dass Benzinextraktion dabei die Ölausbeute nur wenig steigern könnte. Wir glauben also, dass die Gesamtausbeute, bezogen auf ursprüngliches Spaltdestillat, infolge der SO_2 -Raffination abnimmt.
- c) Das Öl aus dem raffinierten Spaltdestillat hat eine bedeutend niedrigere Viskosität (28 gegen 42° E 50), einen bedeutend besseren V.I. (102 gegen 81 - 77), eine niedrigere Conradson Carbon Zahl, eine bessere Farbe und eine niedrigere Dichte. Bei weiterer Abdampfung von Öl 88 wird wahrscheinlich mit dem Flammpunkt auch die Viskosität noch etwas ansteigen. Im grossen ganzen hat also das aus dem Raffinat bereitete Öl bessere Eigenschaften, nur ist die Viskosität niedriger.

1) Es ist anzunehmen, dass die Ausbeute der Extraktion bei technischer Durchführung in mehreren Stufen günstiger wird.

Eine Schwefelbestimmung im abdestillierten Spaltdestillat wies das Vorhandensein von nur 0,013 Gew.% S nach, so dass auch hier die schlechte Polymerisierbarkeit nicht auf den S-Gehalt zurückzuführen ist.

ZUSAMMENFASSUNG:

Ein aus stark ölhaltigem Grundstoff erhaltenes Spaltdestillat wurde einer SO_2 -Extraktion unterworfen, um eventuell bei der Polymerisierung störende Aromate zu entfernen. Bei zweistufiger/Extraktion wurden 58% Raffinat erhalten.

Querstrom-

Das Raffinat polymerisierte anfänglich schneller als das Ausgangsprodukt, aber zur Vollendung der Reaktion war nur etwas weniger AlCl_3 nötig bei einer bedeutend längeren Zeitdauer.

Die Ausbeute nach Raffination betrug 36%, vor Raffination 38%. Dabei ist beim Versuch ohne Raffination das aus dem Schlamm extrahierte Öl mitgezählt. Beim Versuch nach Raffination kann dies wenig Verbesserung ergeben. Nach Raffination ist die Ausbeute, berechnet auf ursprüngliches Spaltdestillat, 21%.

Das Öl hat nach der Raffination wesentlich bessere Eigenschaften. Der V.I. hat sich von etwa 80 auf 102 erhöht, bei einer jedoch bedeutend niedrigeren Viskosität (28 gegen 42°E 50), niedrigeren Conradson Zahl, niedrigeren Dichte und besseren Farbe.

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

EINLEITUNG:

Im Oktoberbericht (Seite VII-D-11) wurde ein Polymerisationsversuch mit normalem Spaltdestillat (V 1194) unter Zusetzung von Thiophen beschrieben. Wir haben das dabei erhaltene Öl nunmehr aufgearbeitet und geprüft.

ZUSAMMENFASSUNG DER UNTERSUCHUNG:

Polymerisation:

Im genannten Bericht wurde in Tabelle 1 (Seite VII-D-11) der Versuch mit Thiophen mit den Blindversuchen 33, 34, 59 verglichen. Inzwischen stellten wir fest, dass das benutzte Spaltdestillat sich ziemlich geändert hat, wahrscheinlich durch Verdampfen im Gefäß. Dies geht u.a. aus der A.S.T.M. Destillation und den anderen bestimmten Konstanten hervor.

Tabelle 1.

	September 1942	Dezember 1943
Anf.siedepkt.	39°C	53°C
10%	85	99
20%	110½	122
30%	145	149
40%	174	175
50%	194½	201
60%	221	224
70%	246	246
80%	266	265
90%	291	280
Endsiedepkt.	306	302
Rückstand	2,2%	3,1%
Verlust	3,7%	0,4%
d ₄ ²⁰	0,765	0,777
AP	39	41
BZ	110	105

Zu urteilen nach den wesentlich höheren Siedepunkten zu Anfang der Destillation muss ein Teil der flüchtigsten Olefine verdampft sein. Dies wird noch bestätigt durch die Zunahme in Dichte und Anilinpunkt und durch den Rückgang der Bromzahl.

Der verminderte Gehalt an den niedrigsten Olefinen macht sich bei der Polymerisation bemerkbar durch längere Dauer und Verbrauch von mehr AlCl_3 . Weiter hat das erhaltene Öl eine niedrigere Viskosität, einen höheren V.I. sowie eine etwas niedrigere Conradson Carbon Zahl und Dichte.

Wir werden das durch Polymerisation in Gegenwart von Thiophen erhaltene Öl mit dem aus dem Spaltdestillat an sich vergleichen und wählen dazu einige neue Blindversuche mit dem veränderten Spaltdestillat.

Tabelle 2.

Versuch Nr. Zusatz	90 kein	95 kein	81 0,17 % Thiophen
AlCl_3 , Gew. %	7	8	7½
Dauer insges., St.	24	12	14
Bromzahl nach 4 St.	30	45	33
Endbromzahl	1,8	1,5	1,2
Temperatur, °C	20	20	20
Ausbeute, Gew. %			
Oberschicht auf Grundst.	63	55	65
Öl auf Laugungsobersch.	78	72	72
" " Reaktions "	73	72	71
" " Grundstoff	49	40	47
Viskosität E 50	40	44	40
V_k 100°F	622	684	628
V_k 210°F	41,7	44,0	41,6
V.I.	111	110	110
Flammpunkt, °M geschl. °C	263	271	271
C.C.R.	0,22	0,35	0,21
Asche	0	0,07	0
Farbe (Union)	2+	4	2
d_{20}^{20}	0,8704	0,8706	0,8706

Aus Tabelle 2 geht hervor, dass der Versuch mit Thiophenzusatz sich weder in bezug auf die Dauer der Polymerisation und die Menge AlCl_3 noch in bezug auf die Ausbeute an Öl und die Eigenschaften dieses Öls von den Blindversuchen unterscheidet.

Um weiter zu prüfen wo der Schwefel bleibt, haben wir den Schlamm des Thiophenversuchs erst noch einmal mit Benzin-60/80-extrahiert und danach den Rest des Schlamms mit NaOH zersetzt. So erhielten wir noch zwei Portionen Öl, in denen ebenso wie im normalerweise gewonnenen Öl der S-Gehalt durch Verbrennung in einem Quarzrohr bestimmt wurde. Diese Analysen ergaben folgendes Resultat:

Ausgangsprodukt: 1000 g Spaltdestillat mit 0,10 Gew.-% S
 Erhalten : 466 g Öl I (normalerweise = 1 g S abgegossen)
 mit 0,038% S = 0,18 g S
 155 g " II (Extraktion Benzin)
 mit 0,038% S = 0,06 " "
 95 g " III (Schlamm, NaOH)
 mit 0,25% S = 0,25 " "
 0,49 g S

Nur die Hälfte des Schwefels wurde also im Öl zurückgefunden. Der Rest muss entweder gasförmig entwichen sein (vielleicht bei der Dampfdestillation) oder aus dem Schlamm mit NaOH gelöst sein. Das normale synthetische Öl enthielt nur einen Teil des im Spaltdestillat vorhandenen Schwefels. Wir nehmen also an, dass das Thiophen hauptsächlich mit dem Katalysator reagiert hat.

SCHLUSSFOLGERUNG:

Bei Vergleich eines Polymerisationsversuchs mit Thiophenzusatz mit den dazu gehörigen Blindversuchen machte sich kein Unterschied bemerkbar. Es wurde eine gleiche Menge $AlCl_3$ verbraucht, die Reaktionsdauer war nahezu gleich lang, die Ausbeuten waren ähnlich, die erhaltenen Öle haben genau dieselben Eigenschaften. Wir folgern daraus, dass eine eventuelle schlechte Polymerisation nicht die Folge eines (geringen) Gehaltes an Thiophen sein kann.

Bei dieser Polymerisation wurde die Hälfte des Schwefels aus dem Spaltdestillat und dem Thiophen im Öl zurückgefunden. Das normalerweise erhaltene synthetische Öl enthielt so wenig Schwefel, dass wir glauben, dass das Thiophen sich nicht an den Polymerisationsreaktionen beteiligt, sondern hauptsächlich mit dem $AlCl_3$ reagiert.

ANLAGE ZUM JANUARBERICHT 1944.EINWIRKUNG CHLORIRTER KOHLENWASSER-
STOFFE AUF ALUMINIUM-LEGIERUNGEN.

(Drs. H. J. Tadema)

EINLEITUNG:

Auf Veranlassung des Herrn Prof. Zerbe (Besprechung im Haag am 14. September 1943) wurde anfänglich eine orientierende Untersuchung angestellt nach der Einwirkung von Chlormethanderivaten auf Silumin. Laut einer späteren Mitteilung (Besprechung im Haag am 19. Oktober 1943) handelte es sich um den Angriff von Hydronalium durch Dichloräthan, so dass auch damit einige Versuche angestellt wurden.

ZUSAMMENFASSUNG DER UNTERSUCHUNG:A. Silumin und CH_2Cl_2 , CHCl_3 , CCl_4 .

Die Flüssigkeiten wurden destilliert und getrocknet mit wasserfreiem Natriumsulfat. Silumin gibt keine sichtbare Reaktion mit diesen Stoffen, weder bei längerem Stehen noch bei Erhitzung bis zum Siedepunkt oder bei Kratzen der Metalloberfläche unter der Flüssigkeit.

Wenn etwas AlCl_3 zugesetzt wurde, trat noch keine deutliche Reaktion auf; wohl entstanden nach vielstündigem Stehen schwarze Stellen auf der Metalloberfläche, die auf die Dauer harzartige Krusten bildeten. Besonders die gekratzten Stellen wurden bald schwarz.

Wenn CCl_4 und CH_2Cl_2 mit etwas AlCl_3 und einem Stück Silumin gekocht wurden, entstand eine intensiv rote Farbe. Diese trat jedoch auch auf bei einem gleichen Versuch ohne Al-Legierung und ist also ausschliesslich auf Reaktion der Flüssigkeit mit dem AlCl_3 zurückzuführen.

Ein Tropfen konzentrierte Salzsäure, in einer der drei genannten Flüssigkeiten gelöst, verursachte eine heftige Reaktion mit dem Metall unter Gasentwicklung und Bildung von grauen geätzten Stellen auf der Metalloberfläche.

Mit Wasser, etwas HCl und etwas Brom wurde eine fortwährende Gasentwicklung festgestellt, wobei das Metall ziemlich blank blieb.

Die Erscheinungen bei diesen Versuchen mit HCl weisen deutlich auf einen gewöhnlichen Angriff des Metalls durch die Salzsäure, ohne dass der Cl-Kohlenwasserstoff dabei eine Rolle spielt.

B. Hydronalium und CH_2Cl_2 , CHCl_3 , CCl_4 , $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$

Die Flüssigkeiten wurden mit Natriumsulfat und Phosphorpentoxyd getrocknet und darauf destilliert.

Hydronalium gab mit keiner dieser vier Flüssigkeiten eine Reaktion, auch nicht bei mehrtägigem Stehen, bei Sieden und bei Kratzen unter der Flüssigkeit.

Bei Kratzen unter CCl_4 in dem etwas Brom gelöst war, trat eine sehr geringe Gasentwicklung auf unter Braunfärbung auf den Kratzen. Diese Verfärbung geht langsam weiter und gibt schliesslich eine dünne braune Kruste auf den Kratzen.

Wenn die Kratze vorher an der Luft angebracht wurde, entstand dort unter der Flüssigkeit ein weisser Ansatz, der gleichfalls allmählich dicker wurde.

Mit $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ in dem etwas Cl_2 gelöst war, wurde nach Kratzen unter der Flüssigkeit ziemlich bald eine Braunfärbung festgestellt, ausgehend von den Kratzen. Bei Erhitzung auf 30°C fing dabei eine Gasentwicklung an und nahm die Verfärbung stark zu. Es bildeten sich braune Flocken in der Flüssigkeit, die Reaktion wurde immer heftiger, wobei auch die Metalloberfläche neben den Kratzen angegriffen wurde. Schliesslich kam die ganze Metalloberfläche in heftige Reaktion unter Gasentwicklung, brausendem Kochen und Ausstossung HCl -haltiger Nebel. Die Flüssigkeit war dabei bereits undurchsichtig braunschwarz. Nach mehrstündiger Reaktion liess die Reaktion nach und stellte sich heraus, dass das Reaktionsrohr zur Hälfte mit AlCl_3 gefüllt war, über dem sich noch etwas schwarze Flüssigkeit befand. Das Metall war stark angegriffen und schwarz gefärbt.

SCHLUSSFOLGERUNG:

Silumin und Hydronalium reagieren nicht ohne weiteres mit reinen chlorierten Kohlenwasserstoffen, auch nicht nach sorgfältigem Trocknen, bei Sieden und bei Kratzen unter der Flüssigkeit.

Mit Chlor enthaltendem Dichloräthan wurde nach Kratzen unter der Flüssigkeit eine heftige Reaktion auf Hydronalium festgestellt unter Bildung von viel AlCl_3 und HCl .

Die Untersuchung, welche nur eine Orientierung über diese Korrosionsfragen bezweckte, wird nicht weiter fortgesetzt werden.