

001398

30 / HBG  
53

G E H E I M .

Amsterdamer Laboratorium der N.V. De Bataafsche  
Petroleum Maatschappij

Monatsbericht MÄRZ 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  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  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 212-229
- IV Voltolisierung
- V Papierleimung
- 
- VI Die kontinuierliche Herstellung von Kalkseifenfetten 22-26
- VII SYNTHESE.
- A Analyse und Kennzeichnung der Grundstoffe für die Spaltung der Grundstoffe für die Polymerisation der Syntheseöle 49-56
- 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 57-63

Seite

- D Ausscheidung unerwünschter Komponenten  
aus den Grundstoffen der Spaltung oder  
Polymerisation 29-30
- E Gaspolymerisation
- F Herstellung synthetischer Schmieröle  
auf anderem Wege als durch Spalten und  
Polymerisieren mit  $AlCl_3$

März 1944.

III. KONSTITUTION VON SCHMIERÖLEN

(Dr. G. W. Nederbragt)

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

Die am meisten angewandte Formel für den Viskositäts-Temperatur-Verlauf von Ölen ist zweifellos:

$$\log \log (V_k + 0,8) = a \log T + b$$

Das ist die Formel von Walther, in der jedoch die zu  $V_k$  zu addierende Zahl nicht mehr gewählt werden kann, sondern auf 0,8 festgesetzt ist. Das bekannte A.S.T.M.-Viskositätspapier und das Ubbelohde Papier sind derart eingeteilt, dass Öle, welche dieser Formel genügen, durch gerade Linien dargestellt werden.

Für einige Kohlenwasserstoffe werden in diesem Bericht die Abweichungen der Formel festgestellt.

ZUSAMMENFASSUNG DER UNTERSUCHUNG:

Für die zwölf im Julibericht 1943 (Seite III-128 ff) genannten Kohlenwasserstoffe wurden Formeln obenerwähnter Form gesucht. Die Grössen a und b wurden nach der Methode der kleinsten Quadrate bestimmt, d.h. es wurden Werte für a und b gesucht, wobei

$$\sum \{ \log \log (V_k + 0,8) - a \log T - b \}^2$$

minimal ist. Die Summierung erstreckte sich auf sämtliche fünf bis sieben Messpunkte.

Die gefundenen Formeln sind in der Tabelle zusammengestellt, mit daneben die Quotienten von gemessenen und berechneten Viskositäten. Bei mehreren der Kohlenwasserstoffe sind die Fehler in den berechneten Viskositäten über das ganze Temperaturgebiet kleiner als 2%. Ziemlich grosse Abweichungen treten auf bei n.Hexadekan, dem am wenigsten viskosen n.Paraffin, das untersucht wurde, und bei Diisobutyl-Naphthalin.

Die Quotienten von gemessenen und berechneten Viskositäten sind in den Diagrammen 5979-1,2,3-B4 als Funktion der Temperatur aufgetragen.

Viskositäten bei Temperaturen zwischen den Messtemperaturen können mit Hilfe der Formeln berechnet

und mit den Diagrammen zu entnehmenden, Faktoren korrigiert werden. Auf diese Weise wurden Viskositäten bei 100°F und 210°F berechnet in der Absicht den V.I. zu bestimmen. In drei Fällen unterblieb V.I.-Bestimmung wegen hohen Schmelzpunkte, in zwei Fällen wegen niedrigen Viskositäten. Somit wurden sieben V.I.-Werte aufgegeben. Benutzt wurden die V.I.-Tabellen von Dean, Bauer und Berglund<sup>1)</sup>.

TABELLE 1.

	$V_k$ 100°F	$V_k$ 210°F	V.I.
n.Tetrakosan	9,17 cS	2,83 cS	172
10-Nonylnonadekan	11,78	3,06	135
7.12-Dimethyl-9.10-di-n-Hexyloktadekan	22,1	4,24	107
2.2-Dimethyldokosan	11,52	3,20	162
Oktadecylbenzen	9,25	2,77	160
1.1-Diphenylhexadekan	22,4	4,27	107
Di-isobutyl-naphthalen	31,8	3,25	-308

Bei 7.12-Dimethyl-9.10-di-n-Hexyloktadekan und 1.1-Diphenylhexadekan liegt 100°F innerhalb des Messgebietes. Bei Dimethyldokosan und Oktadecylbenzen liegt 100°F wenig unterhalb der niedrigsten Messtemperatur 40°C und ist die Extrapolation bestimmt unbedenklich. In den übrigen Fällen, in denen über ein grosses Temperaturgebiet extrapoliert wurde, wurde die  $V_k$  100°F auch noch auf eine zweite Weise berechnet.

Für n.Tetrakosan wurde die Formel

$$\log \log (V_k + 0,8) = -3,2067 \log T + 7,9918$$

aus den Messpunkten bei 56°C und 80°C abgeleitet und damit  $V_k$  100°F = 9,13 cS berechnet. Daraus ergibt sich V.I. = 173.

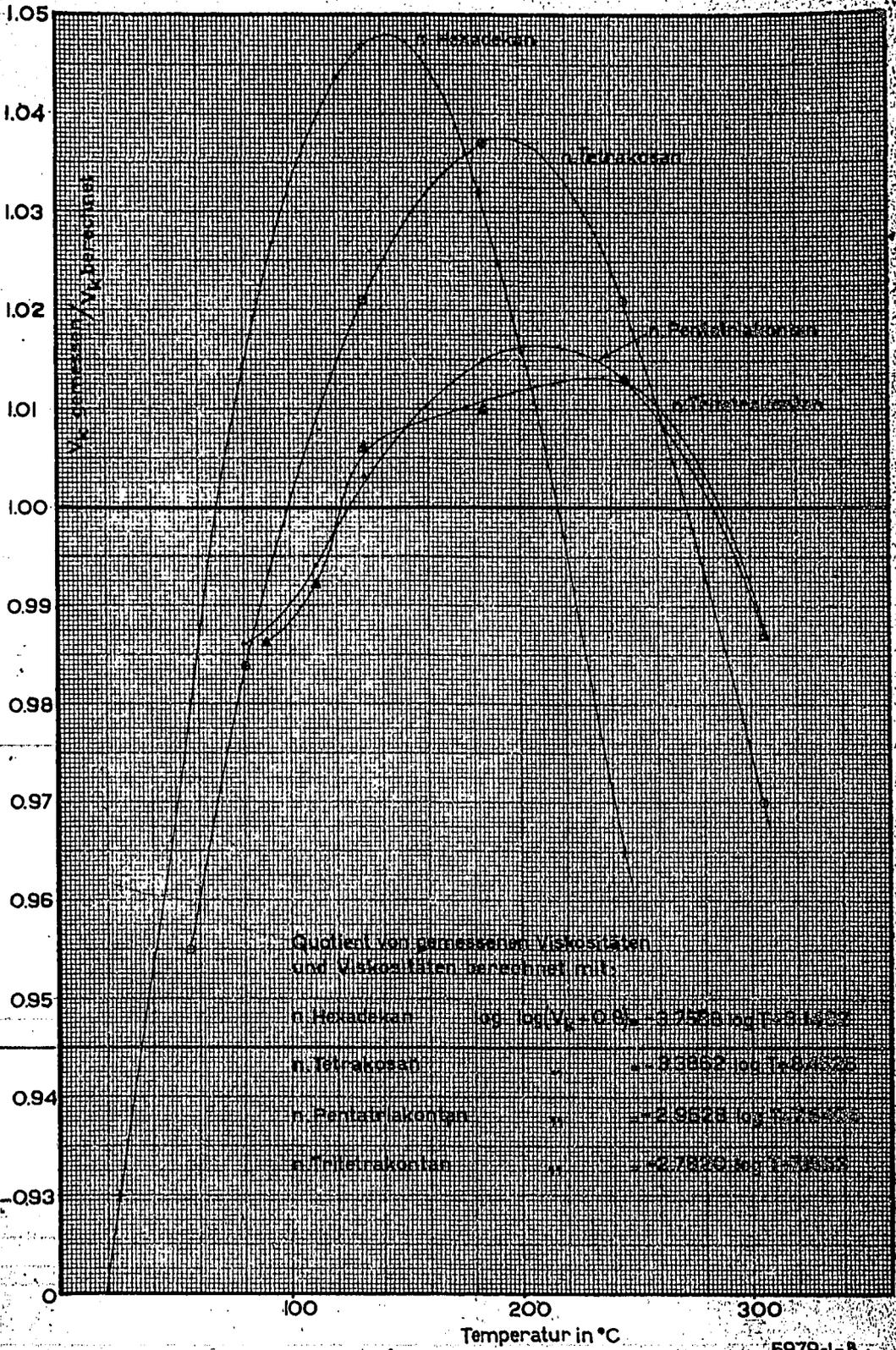
Für Diisobutyl-naphthalen wurde die Formel:

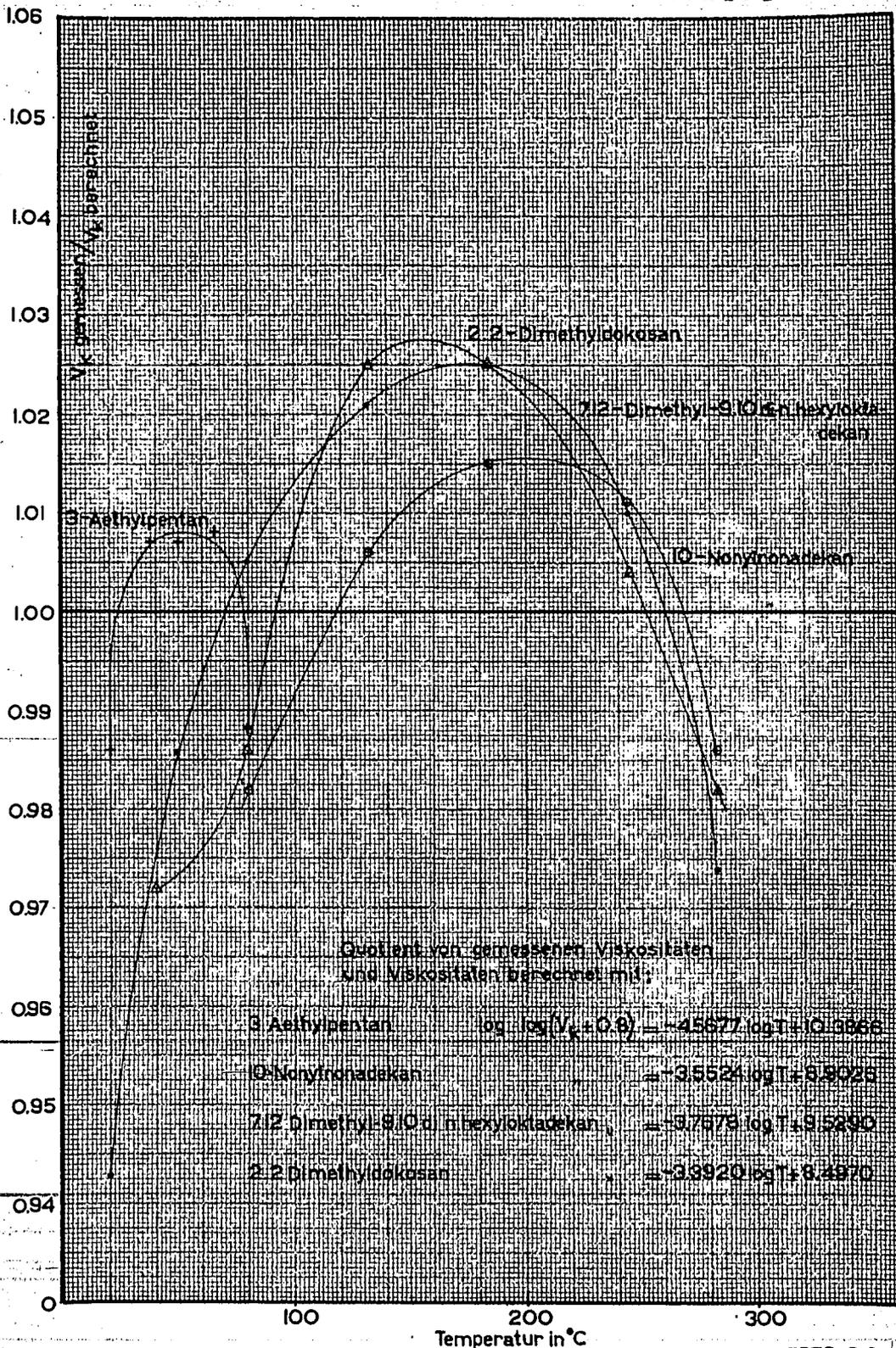
$$\log \log (V_k + 0,8) = -5,1571 \log T + 13,0329$$

aus den Messpunkten bei 56°C und 80°C abgeleitet und damit  $V_k$  100°F = 31,4 cS berechnet. Daraus folgt V.I. = -300.

Bei 10-Nonylnonadekan war Kontrolle möglich mit Hilfe der Viskositätswerte von Bericht Nr. 8975 des Herrn Dr. W. M. Mazee:  $\eta_{20^\circ} = 17,70$  cp und  $\eta_{40^\circ} = 8,75$  cp. Daraus wurde abgeleitet:  $V_k$  20°C = 21,9 cS und  $V_k$  40°C = 11,01 cS, resultierend in  $\log \log (V_k + 0,8) = -3,5583 \log T + 8,9107$ . Diese Formel ergibt für  $V_k$  100°F genau 11,78 cS wie oben.

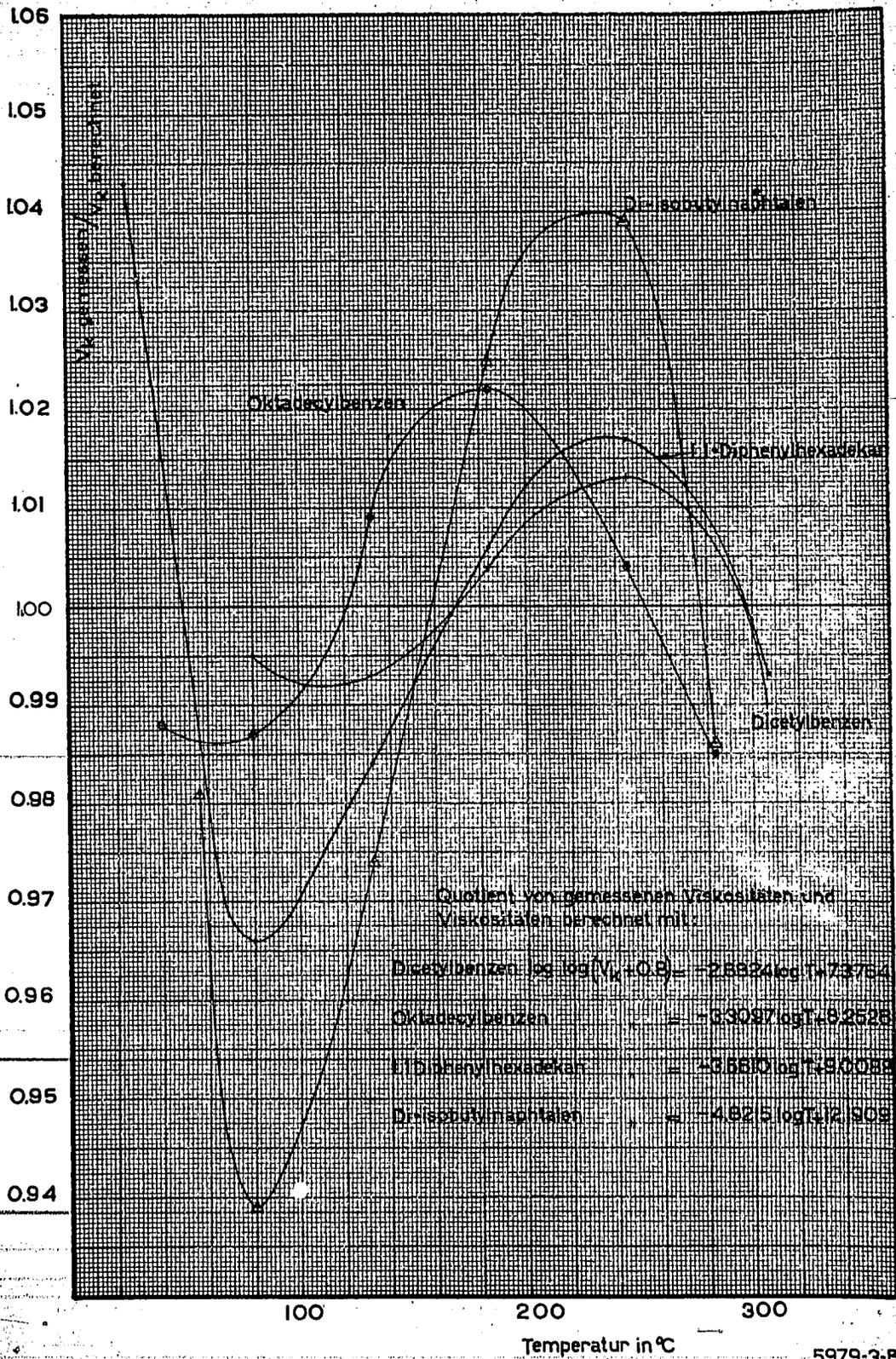
<sup>1)</sup> Dean, Bauer und Berglund, Ind. Eng. Chem. 1940, 32, 106.





Quotient von gemessenen Viskositäten  
und Viskositäten berechnet mit:

- 3-Aethylpentan  $\lg \lg(V_k + 0.9) = -4.5677 \lg T + 10.0866$
- 10-Nonylnonadekan  $\lg \lg(V_k + 0.9) = -3.5524 \lg T + 8.9025$
- 7,12-Dimethyl-9,10-dihexyloktadekan  $\lg \lg(V_k + 0.9) = -3.7579 \lg T + 9.5280$
- 2,2-Dimethyldokosan  $\lg \lg(V_k + 0.9) = -3.3920 \lg T + 8.4970$



SCHLUSSFOLGERUNG:

Von zwölf Kohlenwasserstoffen wurde geprüft wie gut der Verlauf der Viskosität über ein Temperaturgebiet von wenigstens 200°C durch Formeln der Form  $\log \log (V_k + 0,8) = a \log T + b$  dargestellt wird.

Die Abweichungen betragen in der Regel einige Prozente. Die grössten Abweichungen, nämlich 7% und 6%, traten auf bei n.Hexadekan und Diisobutyl-naphthalen.

GEPLANTE WEITERE UNTERSUCHUNG:

Der Viskositätsverlauf einiger Naphthene wird geprüft werden.

TABELLE 2.

	$t$ in °C	$V_k$ ge- messen in cS	$V_k$ be- rechn. in cS	$V_k$ gem. $V_k$ ber.
n.Hexadekan $C_{16}H_{34}$	25	3,98	4,278	0,930
$\log \log (V_k + 0,8) =$	80	1,585	1,563	1,014
$-3,7588 \log T + 9,1492$	132	0,911	0,870	1,047
	184	0,604	0,585	1,032
	245	0,411	0,426	0,965
n.Tetrakosan $C_{24}H_{50}$	56	5,97	6,25	0,955
$\log \log (V_k + 0,8) =$	80	3,80	3,86	0,984
$-3,3862 \log T + 8,4526$	132	1,866	1,828	1,021
	184	1,141	1,100	1,037
	245	0,737	0,722	1,021
	306	0,518	0,534	0,970
n.Pentatriakontan $C_{35}H_{72}$	80	8,65	8,77	0,986
$\log \log (V_k + 0,8) =$	111	4,98	5,01	0,994
$-2,9628 \log T + 7,5405$	132	3,71	3,70	1,003
	184	2,09	2,06	1,015
	245	1,281	1,265	1,013
	306	0,873	0,884	0,988
n.Tritetrakontan $C_{43}H_{88}$	90	11,05	11,21	0,986
$\log \log (V_k + 0,8) =$	111	7,52	7,58	0,992
$-2,7820 \log T + 7,1553$	132	5,49	5,46	1,006
	184	2,94	2,91	1,010
	245	1,743	1,721	1,013
	306	1,156	1,171	0,987
3-Äthylpentan $C_7H_{16}$	20	0,545	0,553	0,986
$\log \log (V_k + 0,8) =$	37,8	0,463	0,460	1,007
$-4,5677 \log T + 10,3866$	50	0,417	0,414	1,007
	65	0,374	0,371	1,008
	80	0,334	0,338	0,988
10-Nonylnonadekan $C_{28}H_{58}$	80	4,25	4,33	0,982
$\log \log (V_k + 0,8) =$	132	1,940	1,929	1,006
$-3,5524 \log T + 8,9026$	184	1,140	1,123	1,015
	245	0,728	0,720	1,011
	283	0,577	0,585	0,986
7.12-Dimethyl 9.10-di-n-Hexyl- oktadekan $C_{32}H_{66}$	20	48,4	51,33	0,943
$\log \log (V_k + 0,8) =$	50	14,36	14,57	0,986
$-3,7678 \log T + 9,5290$	80	6,30	6,27	1,005
	132	2,46	2,41	1,021
	184	1,326	1,294	1,025
	245	0,794	0,786	1,010
	283	0,608	0,624	0,974

Tabelle 2 (Fortsetzung).

	T in °C	V <sub>k</sub> ge- messen in cS	V <sub>k</sub> be- rechn. in cS	V <sub>k</sub> gem. V <sub>k</sub> ber.
2,2-Dimethyl n-Dokosan C <sub>24</sub> H <sub>50</sub>	40	10,79	11,10	0,972
log log (V <sub>k</sub> +0,8) =	80	4,33	4,39	0,986
	132	2,06	2,01	1,025
-3,3920 log T + 8,4970	184	1,216	1,186	1,025
	245	0,769	0,766	1,004
	283	0,612	0,623	0,982
p.Dicetylbenzen C <sub>38</sub> H <sub>70</sub>	80	11,09	11,15	0,995
log log (V <sub>k</sub> +0,8) =	132	4,48	4,51	0,993
	184	2,46	2,45	1,004
-2,8824 log T + 7,3764	245	1,493	1,474	1,013
	306	1,005	1,015	0,990
Oktadecylbenzen C <sub>24</sub> H <sub>42</sub>	40	8,71	8,82	0,988
log log (V <sub>k</sub> +0,8) =	80	3,73	3,78	0,987
	132	1,841	1,825	1,009
-3,3097 log T + 8,2526	184	1,134	1,110	1,022
	245	0,737	0,734	1,004
	283	0,594	0,603	0,985
1.1-Diphenylhexadekan C <sub>28</sub> H <sub>42</sub>	25	38,5	36,9	1,043
log log (V <sub>k</sub> +0,8) =	80	6,27	6,49	0,966
	132	2,54	2,58	0,984
-3,5610 log T + 9,0088	184	1,417	1,408	1,006
	245	0,875	0,860	1,017
	306	0,602	0,606	0,993
Diisobutylnaphthalen C <sub>18</sub> H <sub>24</sub>	56	12,34	12,58	0,981
log log (V <sub>k</sub> +0,8) =	80	5,25	5,59	0,939
	132	1,757	1,803	0,974
-4,8215 log T + 12,1909	184	0,930	0,907	1,025
	245	0,560	0,539	1,039
	283	0,425	0,431	0,986

Marz 1944

III. KONSTITUTION VON SCHMIERÖLEN.

(Dr. G.W. Niederbragt)

UNTERSUCHUNGSTHEMA: DAS CHROMATOGRAPHIEREN VON MINE-  
RALÖLEN.

EINLEITUNG:

Aus den im Januarbericht 1944 (Seite III-189 ff) beschriebenen Versuchen wurde der Eindruck erhalten, dass Paraffine stärker an Floridin adsorbiert werden, als Naphthene. Diese Frage wurde näher geprüft indem wir eine bekannte Mischung eines Paraffins und eines Naphthens perkolierten.

Laut Bericht Nr. 9058 von J. J. de Lange und H. C. Corbet hat das verwendete Floridin TMC 267 überwiegend Attapulgitstruktur. Bei dieser Struktur kommen im Kristall Kanäle mit einem Durchschnitt von etwa 4 x 6,5 Å vor. Als Naphthen wurde Di-sek-Butyldekalin gewählt, dessen Molekül so kompakt ist, dass es in die Kanäle des Floridins nicht eindringen kann. Als Paraffin wurde ein normales Paraffin genommen, da ein Eindringen in die Kanäle für normale Paraffine auf Grund der Abmessungen möglich sein soll.

ZUSAMMENFASSUNG DER UNTERSUCHUNG.

Eine Mischung von 1,020 g n-Hexadekan und 1,010 g Di-sek-Butyldekalin wurde in 20 cm<sup>3</sup> Pentan gelöst und so auf eine Säule von 200 g Floridin gebracht. Das Floridin wurde bei etwa 300°C getrocknet. Nachdem die Lösung in die Erde eingedrungen war, wurde mit Pentan nachgewaschen. Eine Anzahl Filtrate wurde aufgefangen und eingedampft.

TABELLE 1.

Menge Filtrat in cm <sup>3</sup>	Eingedampftes Filtrat in g	Brechungsindex bei 20°C	Naphthen in Fraktion in Gew. %	Naphthen insgesamt in Filtrat in g	Paraffin insgesamt in Filtrat in g
17	0,686	1,4649	68	0,47	0,22
17	0,637	1,4557	48	0,77	0,55
17	0,264	1,4530	42	0,88	0,70
100	0,247	1,4493	34	0,97	0,87
100	0,038	1,4464	27	0,98	0,89
100	0,014				
100	0,011				
100	0,003				
100	0,001				
100	0,001				

Aus den Brechungsindizes von Spalte 3 wurden Zusammensetzungen in Vol.% berechnet, wozu ein linearer Zusammenhang angenommen wurde. Als Brechungsindex bei 20°C wurde für Di-sek.Butyldekalin 1,4811 und für n.Hexadekan 1,4350 angewandt. Aus den Volumenzusammensetzungen wurden die Zusammensetzungen in Gew.% aus Spalte 4 berechnet. Als  $d_{40}^{20}$  wurde für Diisobutyldekalin 0,885 und für n.Hexadekan 0,775 benutzt.

Aus der fünften und sechsten Spalte geht hervor, dass das Naphthen glatt durch die Säule hindurchging, während das Paraffin festgehalten wurde. Die Ausbeute an Naphthen ist nur wenig niedriger als das eingefüllte 1,01 g.

Von grösserer Bedeutung ist die zu geringe Ausbeute beim n.Hexadekan. Es ist möglich, dass das n.Hexadekan schwer aus den Kanälen des Floridins zurückgewonnen werden kann. Es kann jedoch auch sein, dass ziemlich viel Hexadekan beim Eindampfen der Filtrate verloren gegangen ist.

Der erste mit einem Paraffin und einem Naphthen durchgeführte Versuch zeigte bereits deutlich, dass das Paraffin stärker adsorbiert wurde. In der Absicht die Trennung zu verbessern, wurde der Versuch mit einem grösseren Verhältnis Floridin zu Kohlenwasserstoff wiederholt.

Ein Gemisch von 1,005 g n.Hexadekan und 1,007 g Di-sek.Butyldekalin wurde in 20 cm<sup>3</sup> Pentan gelöst und auf eine Säule von 500 g Floridin gebracht. Das Floridin war in einem Aluminiumtopf getrocknet worden. Durch regelmässige Messung der Temperatur an verschiedenen Stellen wurde die Sicherheit erhalten, dass das ganze Muster auf etwa 300°C erhitzt gewesen ist.

Die Säule wurde mit Pentan nachgewaschen.

#### TABELLE 2.

(siehe Seite 219)

TABELLE 2.

Menge Filtrat in cm <sup>3</sup>	Eingedampf-tes Filtrat in g	Brechungsindex bei 20°C	Naphten in Fraktion in Gew.%	Naphten insgesamt in Filtrat in g	Paraffin insgesamt in Filtrat in g
17	0,109	1,4820	100	0,11	0
17	0,246	1,4821	100	0,36	0
17	0,396	1,4641	66	0,62	0,13
83	0,734	1,4518	40	0,91	0,58
17	0,036	1,4387	9	0,91	0,61
33	0,043	1,4389	10	0,92	0,65
67	0,045	1,4362	3	0,92	0,69
200	0,049	1,4373			
200	0,013				
1250	0,036				

Der Brechungsindex der beiden ersten Fraktionen war nun sogar noch etwas höher als der des eingefüllten Naphtens, nämlich 1,4820 gegen 1,4811. Es kann gedacht werden, an Isomerentrennung oder an Zurückbleiben einer Verunreinigung mit niedrigem Brechungsindex oder an Auftreten einer neuen Verunreinigung mit hohem Brechungsindex. Jedenfalls ist die Trennung bei diesem Versuch wesentlich besser als beim vorhergehenden. Die Ausbeute an Naphten sowie an Paraffin ist zu niedrig. Ausser an Zurückbleiben in der Säule kann wieder an Verdampfungsverluste gedacht werden. Tatsächlich wurden bei einigen Versuchen, bei denen abgewogene Mengen Di-secbutyldekalin oder n.Hexadekan mit Pentan verdünnt und wieder eingedampft wurden, Verluste von einigen Prozenten festgestellt. Besonders Ersatz des n.Hexadekan durch ein schwereres Paraffin wäre erwünscht.

Für einen dritten Versuch wurde von Herrn Dr. Verberg eine kleine Menge n.Tetrakosan  $C_{24}H_{50}$  bereitet. Eine Mischung von 1,001 g n.Tetrakosan und 1,001 g Di-secbutyldekalin wurde in 20 cm<sup>3</sup> Pentan gelöst und auf eine Säule von 500 g Floridin gebracht. Das Floridin war in einem Aluminiumtopf getrocknet worden, dessen Boden- und Wandtemperatur von beinahe 350°C nach drei Stunden durch die ganze Menge Erde angenommen worden war, und danach noch eine Stunde unter fortwährendem Rühren auf dieser Temperatur gehalten.

Die Säule wurde mit Pentan nachgewaschen.

TABELLE 3.

Menge Filtrat in cm <sup>3</sup>	Eingedampf-tes Filtrat in g	Brechungsindex bei 70°C	Naphten in Fraktion in Gew.%	Naphten insgesamt in Filtrat in g	Paraffin insgesamt in Filtrat in g
17	0,185	1,4627	100	0,185	0
17	0,301	1,4637	100	0,486	0
17	0,196	1,4643	100	0,682	0
17	0,059	1,4650	100	0,741	0
67	0,111	1,4638	100	0,852	0
67	0,040			0,89	0
100	0,005			0,90	0
100	0,028	1,4376	30	0,91	0,02
100	0,291	1,4296	5	0,92	0,29
100	0,095	1,4290	3	0,92	0,38
100	0,053	1,4293	3	0,93	0,44
100	0,034	1,4301		0,93	
200	0,048			0,93	
300		1,4311		0,94	
400	0,037			0,94	

Aus der dritten Spalte ist ersichtlich, dass die ersten Fraktionen ungefähr den Brechungsindex  $n_D^{70} = 1,4625$  von Di-~~sek~~butyldekalin haben und die letzten Fraktionen etwa den Brechungsindex  $n_D^{70} = 1,4281$  von n-Tetrakosan. Die Trennung ist einwandfrei, die beiden Komponenten der Mischung kommen nacheinander aus der Säule mit einer zwischenliegenden leeren Zone. Der Verlauf der Konzentration und des Brechungsindex des Öles in den aufeinanderfolgenden Filtratfraktionen ist in beigeader Abbildung dargestellt. (5986-B<sub>4</sub>)

#### SCHLUSSFOLGERUNG:

Durch Floridin werden Paraffine wie n-Hexadekan und n-Tetrakosan deutlich adsorbiert. Ein Teil wird hartnäckig festgehalten. Ein Naphten wie Di-~~sek~~butyldekalin geht nahezu unbehindert hindurch. Diese Beobachtungen stimmen mit der Tatsache, dass die Kanäle in Floridin mit einem Durchmesser von etwa  $4 \times 6,5 \text{ \AA}$  zu eng sind für das Naphten, aber weit genug für n-Paraffine.

mg Öl  
cm<sup>3</sup> Filtrat

Perkolat von 1 g Tetraoxan mit  
1 g D-Sekbutylalkohol durch  
500 g Floridin

Konzentration des Öls im Filtrat  
ausgesetzt als Funktion der  
Ausbeute in Gew.-%

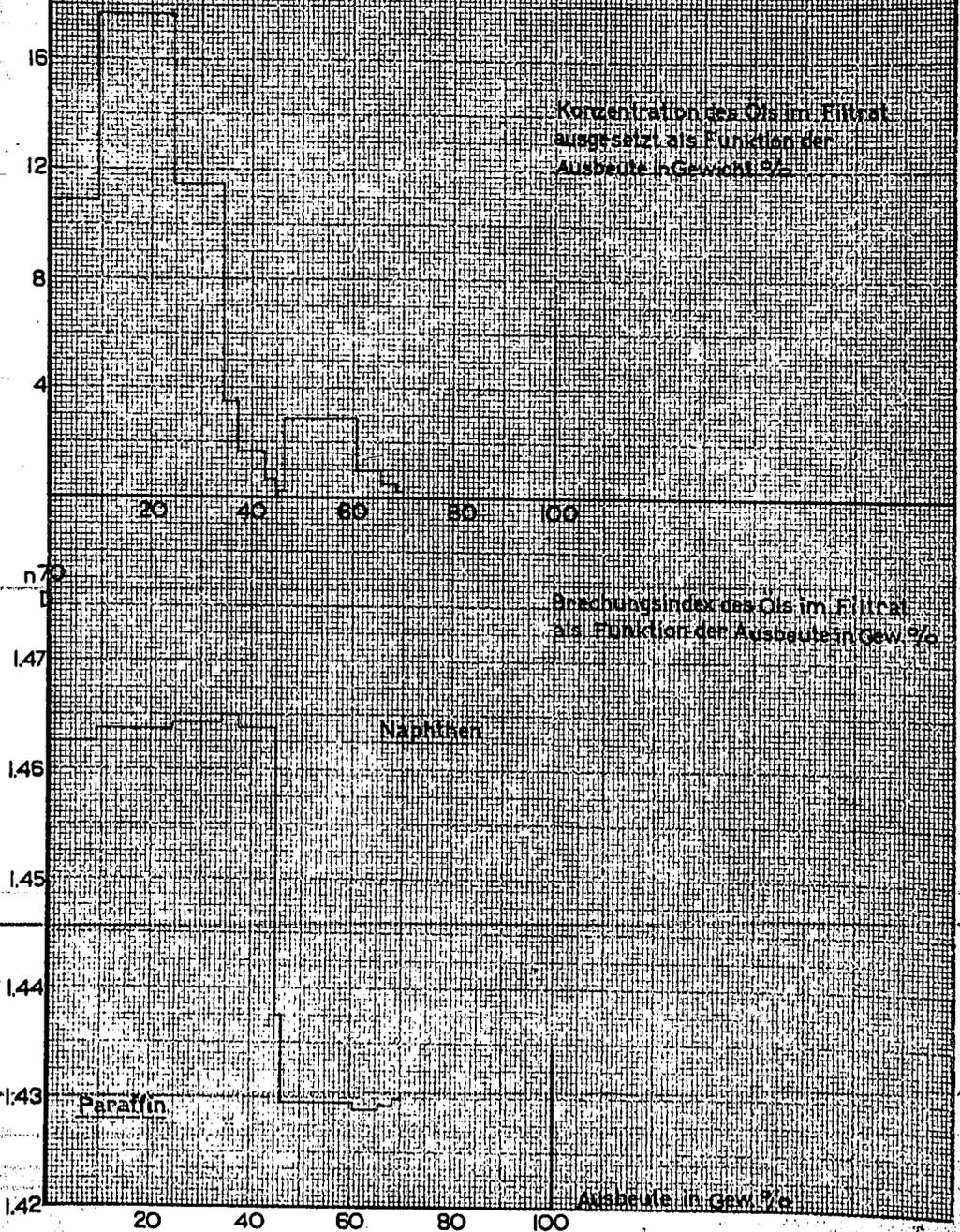
n<sub>D</sub><sup>20</sup>

Brechungsindex des Öls im Filtrat  
als Funktion der Ausbeute in Gew.-%

Naphthen

Paraffin

Ausbeute in Gew.-%



GEPLANTE WEITERE UNTERSUCHUNG:

Der Durchmesser der Kanäle in Floridin wurde in obigen Ausführungen angewandt zur Erklärung der Differenz in Adsorption zwischen Paraffin und Naphthen. Die Richtigkeit oder Unrichtigkeit dieses Gedankenganges sollen Versuche folgender Art nachweisen:

1. Anwendung eines Lösungsmittels, das nicht in die Kanäle eindringen kann, sodass möglicherweise das n.Tetrakosan leichter Raum findet und weniger Erde braucht.
2. Anwendung eines einigermaßen verzweigten Paraffins statt eines normalen Paraffins.
3. Anwendung einer Erde ohne Kanäle wie in Floridin, z.B. Bleicherde.

März 1944.

III. KONSTITUTION VON SCHMIERÖLEN.

(M.J.v.d.Zijden)

UNTERSUCHUNGSTHEMA: MESSVERFAHREN FÜR OXYDATIONSBESTÄNDIGKEIT UND KORROSION.Oxydationsbeständigkeit.

- a. Im vorigen Monatsbericht wurde bereits bemerkt, dass die Flüchtigkeit des Öles einen grossen Einfluss hat auf die Zeit, in der das Öl so dick geworden ist, dass der Versuch als beendet betrachtet wird. Für flüchtige Öle ist diese Zeit kürzer als für weniger flüchtige Öle.

In beigehendem Diagramm (5981-B4) sind die bisherigen mittleren Prozentsätze des beim Versuch verdampfenden Oles und die Zeit, nach der die Oxydation als beendet betrachtet wird, aufgenommen.

Aus diesem Diagramm geht hervor, dass die Flüchtigkeit des Öles bei diesem Versuch einen überwiegenden Einfluss hat.

Dass die Oxydationsbeständigkeit des Öles bei diesem Versuch nahezu nicht zum Ausdruck kommt, geht gleichfalls deutlich hervor aus der Untersuchung eines venezolanischen Säureraffinats und eines ganz ausraffinierten Weissöls gleicher Flüchtigkeit aus demselben Grundstoff, wovon die Resultate nachstehend folgen:

Oxydationsversuche bei 300°C.

	Versuch beendet nach	Verdampfungsverlust
<u>BE 3 (TMC 2601)</u>		
Gusseiserne Schale	8 St.	85%
" "	8½ "	87%
<u>Weisses Öl</u>		
Gusseiserne Schale	7½ "	90%
" "	9 "	88%

Dass die Flüchtigkeit bei diesem Oxydationsversuch solch einen grossen Einfluss hat und Unterschiede in Oxydationsbeständigkeit zwischen die untersuchte Öle nicht festzustellen sind, ist an und für sich merkwürdig und kann für die Untersuchung von Verschmutzung-von-Kolbenringen-(besonders vom oberen

Ringe) wichtig sein. Wir haben jedoch nicht den Eindruck, dass der Einfluss der Flüchtigkeit des Öles auf die Verschmutzung des oberen Kolbenringes in Motoren so überwiegend ist wie aus unserem Oxydationsversuch zu entnehmen wäre.

Wir werden also die Versuchsbedingungen derart abändern müssen, dass die Flüchtigkeit des Öles einen weniger grossen Einfluss bekommt und die Oxydationsbeständigkeit mehr hervortritt. Wir wollen daher erst versuchen ob Erniedrigung der Versuchstemperatur vielleicht einen günstigen Effekt hat.

Zu bemerken ist noch, dass die Untersuchung der Oxydationsprodukte aus Rectiflow und Penna Öl, erwähnt im vorigen Monatsbericht (Seite III-206 ff), erfolglos blieb, da diese Produkte in den üblichen Mitteln unlöslich waren und nur eine Quellung ergaben.

#### b. Oxydationsversuche in Glas bei 200°C.

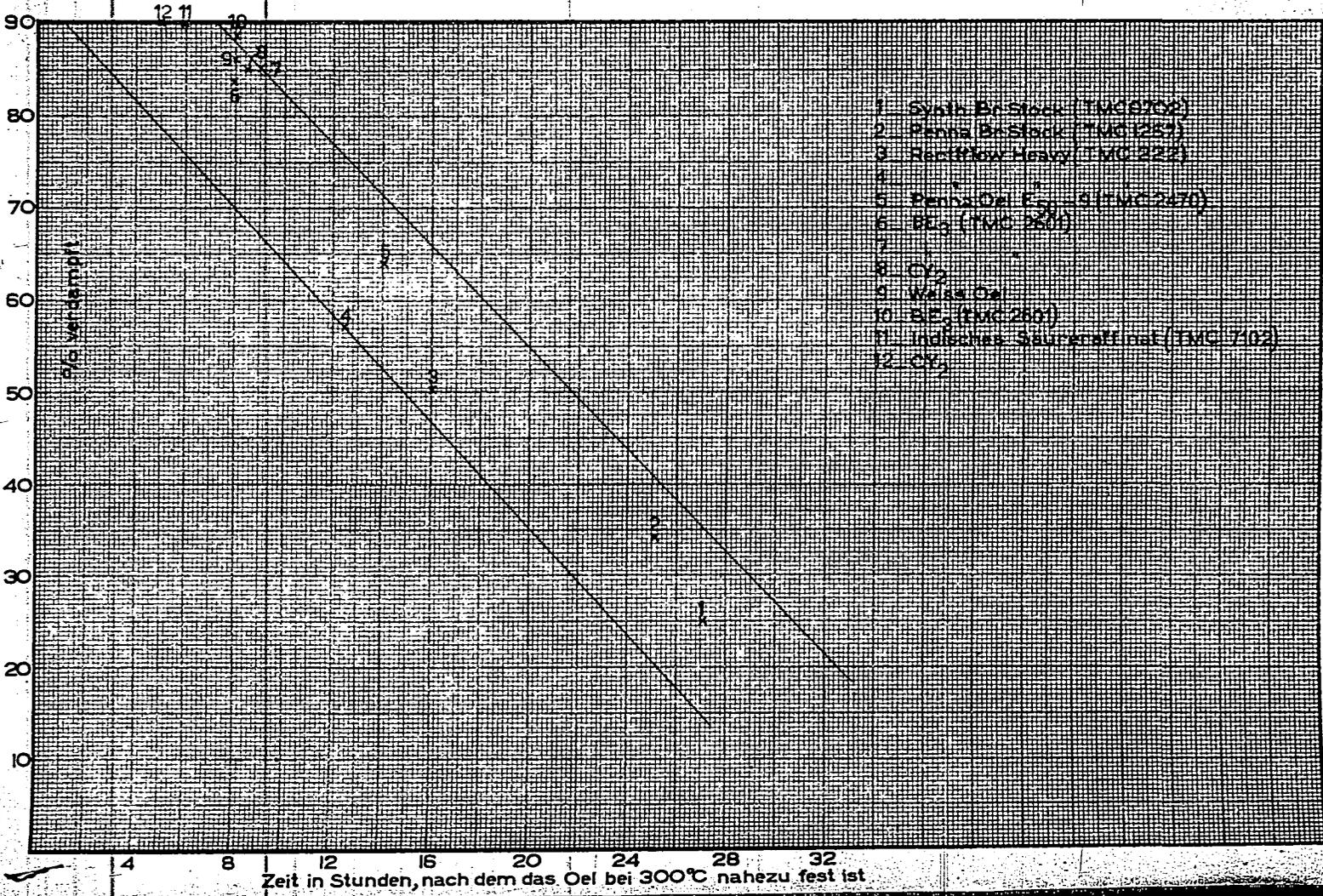
Da die Oxydation unter B.A.M.-Versuchsbedingungen mit 18 g Öl statt mit 40 cc zu schnell verlief, wurden einige Oxydationsversuche unter gleichen Bedingungen ausgeführt, jedoch unter Durchleitung der halben Luftmenge.

Mit zwei untersuchten Ölen wurde nun nahezu dasselbe Resultat erhalten wie unter den ursprünglicher B.A.M.-Versuchsbedingungen.

Nachstehend folgt eine Vergleichung:

	Frisches Öl	BAM-Versuch 40 cc Öl Temp. 200°C. 2x12 St. 15 l Luft/St.	Oxydationsver- such mit 18 g Öl Temp. 200°C 2x12 St. 7,5 l Luft/Stunde
<u>Penna Öl</u>			
Visk. E 50	9	11	11,5
Säurezahl	<0,05	1,7	2,1
Verseifungsz.	<0,1	7,1	6,8
Unlös1.60/80 Benzin	nihil	nihil	nihil
<u>Synth. Öl</u> TMC 6544			
Visk. E 50	19	35,5	32
Säurezahl	<0,05	3,6	3,0
Verseifungsz.	<0,1	8,3	7,4
Unlös1.60/80 Benzin	nihil	nihil	nihil

5981-4



- 1 Sialk Br Stock (TMC 6702)
- 2 Penna Br Stock (TMC 1254)
- 3 Hartflow Heavy (TMC 222)
- 4
- 5 Penna Oil Es. G (TMC 2670)
- 6 BE<sub>2</sub> (TMC 257)
- 7
- 8 O<sub>2</sub>
- 9 Weiss O<sub>2</sub>
- 10 BE<sub>1</sub> (TMC 260)
- 11 Indisches Säureraffinat (TMC 7102)
- 12 O<sub>2</sub>

BRITISH STANDARD

001417

Wir werden noch einige Öle aus anderem Grundstoff untersuchen zur Feststellung ob diese gute Korrelation zwischen der ursprünglichen B.A.M.-Probe und dem von uns abgeänderten Oxydationsversuch bestehen bleibt.

### Korrosion.

Infolge Reparatur der Heizelemente wurden diesen Monat keine Versuche mit der Korrosionsapparatur ausgeführt.

März 1944.

III. KONSTITUTION VON SCHMIERÖLEN.

(Dr. G. Verberg)

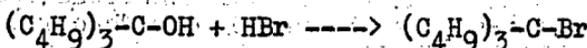
UNTERSUCHUNGSTHEMA: SYNTHESE VON REINEN KOHLENWASSERSTOFFEN.Bereitung von Tetrabutylmethan.EINLEITUNG:

Da das Viskositätsverhalten von Kohlenwasserstoffen vom  $R_3\text{-CH}$ -Typus sich als sehr auffallend herausgestellt hatte, wurde es als wünschenswert erachtet, über Kohlenwasserstoffe vom Typus  $\text{C}(\text{R})_4$  zu verfügen, wobei R eine lange aliphatische, unverzweigte Kette darstellt. Vorgeschlagen wurde für R den  $\text{C}_7$ -Rest zu wählen (zu erhalten aus Oenanthol) und also den Kohlenwasserstoff  $(\text{C}_7\text{H}_{15})_4\text{-C}$  Tetraheptyl-methan oder 8.8-Diheptylpentadekan zu bereiten.

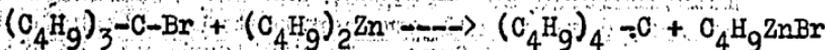
Da uns die benötigte Menge Oenanthol fehlt, beschlossen wir zu der Bereitung von Tetrabutylmethan  $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{-C}$  überzugehen, wofür wohl Grundstoff vorhanden war.

Diese Verbindung wurde von Karrer & Ferri <sup>1)</sup> bereitet. Das Viskositätsverhalten dieser Verbindung ist von Staudinger <sup>2)</sup> untersucht worden.

Karrer & Ferri bereiteten diese Verbindung wie folgt:



Tributylkarbinol      Tributylmethylbromid



Zinkdibutyl

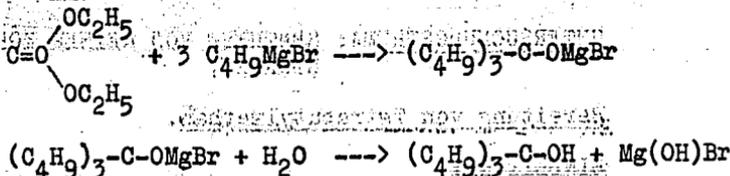
Wir wollen dieses Schema insoweit abändern, dass wir das schwer zu handhabende Zinkdibutyl durch Lithiumbutyl ersetzen werden, das in guter Ausbeute und auf einfache Weise aus Butylchlorid und metallischem Lithium bereitet werden kann.

<sup>1)</sup> Helv. chim. Acta 1934, 17, 358.

<sup>2)</sup> Helv. chim. Acta 1934, 17, 866.

ZUSAMMENFASSUNG DER UNTERSUCHUNG:

Zunächst fingen wir mit der Bereitung von Tributylkarbinol an, indem wir kohlen-sauren Diäthylester mit Butylmagnesiumbromid reagieren liessen nach:



Das benötigte Diäthylkarbonat wurde gereinigt, indem nacheinander mit 10% Sodalösung,  $\text{CaCl}_2$ -Lösung und mit Wasser gewaschen wurde. Nach Trocknen auf  $\text{CaCl}_2$  wurde destilliert.

Das Butylbromid bereiteten wir nach der Beschreibung in Asmus<sup>1)</sup>). Das Produkt, das von  $\text{P}_2\text{O}_5$  rektifiziert wurde, hatte einen Siedepunkt von 101,42 - 101,50 (korrigiert).

Die Grignardierung wurde in der üblichen Weise ausgeführt; es stellte sich heraus, dass 94% des Butylbromids grignardiert waren.

Der Grignardlösung wurde unter Abkühlen mit Eis und Rühren eine Lösung von Diäthylkarbonat in absolutem Äther zugesetzt, worauf eine heftige Reaktion folgte. Nachdem alles zugegeben war, wurde noch während einer Stunde unter Rückfluss erhitzt.

Nach Aufarbeitung der Reaktionsmischung wurden insgesamt 286 g (Ausbeute 70% der Theorie) reines Tributylkarbinol erhalten.

Wir sind weiter dazu übergegangen das Tributylmethylchlorid zu bereiten. Aus der Literatur<sup>2)</sup>) geht hervor, dass im allgemeinen tertiäre Alkohole mit Halogenwasserstoffsäure, unter Bildung von halogenwasserstoffsäurem Ester, sehr schnell reagieren.

Whitmore & Woodburn<sup>3)</sup>) bereiteten Tributylmethylchlorid durch Sättigung des tertiären Alkohols bei niedriger Temperatur mit gasförmigem  $\text{HCl}$ .

Unser rektifiziertes Karbinol war bei Zimmertemperatur flüssig geblieben, vielleicht infolge Unterkühlung. Als wir jedoch das Karbinol abkühlten, wurde es fest. Wir haben deshalb das Karbinol mit Tetrachlorkohlenstoff gemischt und bei  $0^\circ\text{C}$  in die halb feste Masse bis zur Sättigung Salzsäuregas geleitet, wobei die Masse ganz flüssig wurde.

<sup>1)</sup> Asmus, Organische Synthesen 1937, 26.

<sup>2)</sup> Norris, J. Am. Chem. Soc. 1907, 29, 642.

<sup>3)</sup> Whitmore & Woodburn, J. Am. Chem. Soc. 1933, 55, 361.

Da aus der Literatur (')''') hervorgeht, dass Vakuumdestillation von Tributylmethylchlorid ziemlich viel Schwierigkeiten mit sich bringen würde, haben wir das Produkt nach seiner Bereitung nicht durch Destillation, sondern durch Behandlung mit festem Kaliumkarbonat gereinigt.

Danach haben wir die für die Bereitung von Tetrabutylmethan benötigte zweite Reaktionskomponente bereitet, nämlich Lithiumbutyl. Dazu haben wir erst n-Butylchlorid hergestellt. Die Bereitung erfolgte auf etwa ähnliche Weise wie in Asmus (')''') beschrieben: Nach dieser Methode wird Butanol-1 mit starker Salzsäure in Gegenwart von wasserfreiem Zinkchlorid als Katalysator (Verhältnis 2 Mol.konz.HCl : 1 Mol.Butanol) erhitzt. Das gebildete Butylchlorid wird nach Asmus mit starker Schwefelsäure unter Rückfluss erhitzt und danach rektifiziert.

Anfänglich brachten wir eine kleine Abänderung an, indem wir das gebildete Butylchlorid nicht abschiedeten sondern überdampften und dann mit starker Schwefelsäure ausschüttelten, wie von Whaley & Copenhaver (')''') beschrieben. Um darauf die Schwefelsäure ganz zu entfernen, wurde mit Soda geschüttelt. Dabei entstand jedoch eine Emulsion, die sich sehr schwierig scheiden liess. Deshalb haben wir das Butylchlorid aus der alkalischen Lösung übergedampft, aber vermutlich ist dabei ein Teil des Chlorids hydrolysiert, denn bei der nachträglichen Rektifizierung wurde kein reines Produkt erhalten.

Bei einem weiteren Versuch wurde das rohe Butylchlorid kurze Zeit mit einem gleichen Volumen starker Schwefelsäure an der Rektifiziersäule gekocht und darauf rektifiziert. Bei längerer Rektifizierung in Gegenwart von Schwefelsäure ging eine erhebliche Menge Stoff verloren, was sich in einer schlechten Ausbeute und einer immer zunehmenden SO<sub>2</sub>-Entwicklung manifestiert.

Bei einem etwaigen folgenden Versuch empfiehlt es sich u.E. das rohe Butylchlorid kurze Zeit mit Schwefelsäure unter Rückfluss zu erhitzen, es danach von der Schwefelsäure abzudestillieren und erst dann zu rektifizieren.

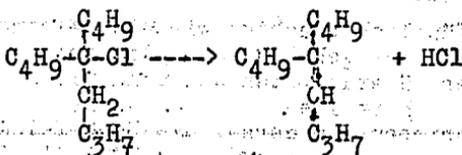
Das erforderliche Lithiumbutyl wurde bereitet durch Einwirkung von metallischem Lithium auf eine absolut-ätherische Lösung von Butylchlorid, wie von Gilman, Zoellner & Selby (')''') beschrieben.

- ' ) Whitmore, Woodburn, J. Am. Chem. Soc. 1933, 55, 361  
 '' ) Whitmore, Badertscher, " " " 1933, 55, 1559  
 ''') Organische Synthesen 1937, 136  
 '''' ) J. Am. Chem. Soc. 1938, 60, 2497  
 ''''') J. Am. Chem. Soc. 1932, 54, 1958

Bereitung von Tetrabutylmethan.

Die Bereitung dieses Stoffes, die durch Karrer & Ferri <sup>1)</sup> mittels Einwirkung von Tributylmethylbromid auf Zinkdibutyl dargestellt wurde, war nicht sehr zufriedenstellend, da sie das Reaktionsprodukt zur Reinigung wiederholt destillieren mussten. Wir haben die Reaktion deshalb mit Lithiumbutyl statt mit Zinkdibutyl ausgeführt. Es wurde jedoch ein negatives Resultat erzielt, denn es entstand kein Tetrabutylmethan, sondern 5-Butyl-nonen-4, sowie eine andere Verbindung, die jedoch kein Kohlenwasserstoff war.

Das 5-Butyl-nonen-4 wird während der Reaktion gebildet durch Abspalten von HCl aus dem Tributylmethylchlorid nach der Gleichung:



Nun ist aus der Literatur <sup>1)</sup> wohl bekannt, dass bei der Reaktion tertiärer Halogenide ( $\text{R}_3\text{C}\text{Cl}$ ) mit Zinkdialkyl ( $\text{ZnR}_2$ ) ausser dem "Sternmolekül"  $\text{R}_3\text{C}$  auch immer ein ungesättigter Kohlenwasserstoff entsteht durch Abspalten eines Moleküls Halogenwasserstoff aus dem tertiären Halogenid. Durch das Auftreten dieser Nebenreaktion ist die Ausbeute an "Sternmolekül" gering (25-50%).

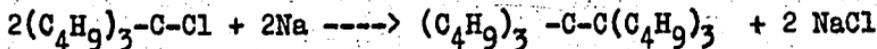
Wahrscheinlich haben Karrer & Ferri neben dem Tetrabutylmethan auch Olefin erhalten, doch sie erwähnen dies nicht.

Bei unserem eigenen Versuch trat zwischen dem Tributylmethylchlorid und dem Lithiumbutyl wenig Reaktion auf. Wir haben deshalb die Reaktionsmischung längere Zeit nacherhitzt. Letzteres ist jedoch sehr bedenklich, da bekannt ist, dass das Lithiumbutyl sich ziemlich schnell zersetzt. Obwohl wir ein Übermass Lithiumbutyl benutzten, konnten wir damit rechnen, dass ein wesentlicher Teil des Tributylchlorids unverändert übrig bleiben würde. Deshalb wurde nach Ablauf des Reaktionsprodukt längere Zeit mit Natrium behandelt. Nach dieser Behandlung, wobei das Natrium tüchtig angegriffen wurde, war das Reaktionsprodukt halogenfrei.

Die Frage kommt auf, wie das Natrium mit dem Tributylmethylchlorid reagiert; man würde die folgende Reaktion erwarten:

<sup>1)</sup> Helv. Chim. Acta 1934, 17, 358

<sup>2)</sup> Noller, J. Am. Chem. Soc. 1929, 51, 594



Wir fanden jedoch kein Hexabutyläthan.

Auch besteht die Möglichkeit, dass das tertiäre Chlorid Halogenwasserstoff abgespalten hat unter Bildung von Alken, doch dies hatte sich auch schon aus dem tertiären Chlorid und Lithiumbutyl gebildet.

#### SCHLUSSFOLGERUNG:

Tributylmethylchlorid und Lithiumbutyl konnten von uns in guter Ausbeute bereitet werden. Durch Reaktion der beiden Komponenten ist es uns jedoch nicht gelungen Tetrabutylmethan zu bereiten.

#### GEPLANTE WEITERE UNTERSUCHUNG:

Wir stellen uns vor diesen Versuch zu wiederholen, wobei jedoch das Tributylmethylchlorid durch das naturgemäss reaktivere Tributylmethylbromid ersetzt werden wird.

März 1944.

## VI. DIE KONTINUIERLICHE HERSTELLUNG VON KALKSEIFENFETTEN.

(Dipl. Ing. R. de Bruyn)

### EINLEITUNG:

Der erste Teil der Untersuchung betreffend die kontinuierliche Kalkseifenfettenbereitung wurde mit der Bereitung eines Fettes mit genügend konstanter A.S.T.M.-Penetration, konstantem Säuregrad und Wassergehalt abgeschlossen.

Mit dem zweiten Teil dieser Untersuchung betreffend die Feststellung der günstigsten Bedingungen zur Bereitung eines Fettes guter Qualität mit einer Minimalmenge Fettsäuren kann angefangen werden.

### ZUSAMMENFASSUNG DER UNTERSUCHUNG:

Im Monat März wurden 5 Versuche angestellt, die alle ohne etwaige mechanische Störung verliefen. Wir glauben daher, dass die Kinderkrankheiten der Apparatur endgültig überwunden sind.

Der Verlauf der Versuche 27 und 31 ist in den Diagrammen 5984-B4 bzw. 5985-B4 auf dieselbe Weise wie bei den Versuchen 25 und 26 im vorigen Bericht dargestellt (siehe Seite VI-21).

Versuch 27 wurde noch mit dem letzten Vorrat Spindelölraffinat angestellt.

Der Säuregrad schwankte von 0,05 - 0,15, also um maximal 0,1%; der Wassergehalt von 0,75% - 0,84%, also um maximal 0,09%; beide Schwankungen sind vom Standpunkt einer konstanten Qualität zulässig.

Die A.S.T.M.-Penetration schwankte zwischen ungeknetet 222 und 248, und geknetet zwischen 244 und 261. Die höchsten Differenzen betragen also 26 bzw. 17 Punkte. Dieses Resultat wurde erzielt bei einer gemessenen Ablasstemperatur zwischen 75 und 78°C.

Die Differenz in Penetration halten wir noch für zu hoch. Wir sind der Meinung, dass sie um eine Penetration von etwa 250 Punkten herum nicht mehr als 10 Punkte betragen darf.<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup> Die Genauigkeit der A.S.T.M.-Methode zur Bestimmung der Penetration wird mit 3% angegeben.

Im vorigen Monatsbericht bemerkten wir schon, dass die Schwankung in der Ablasstemperatur möglicherweise die Variationen in der Penetration verursachen könnte.

Im geschlossenen Laboratoriumsapparat wurde nun von Herrn van Olphen ein mit der kontinuierlichen Apparat vorbereitetes Fett nochmals gekocht und bis 105, bzw. 100, 95, 90, 80 und 60°C ausgerührt, um einen Eindruck des etwaigen Einflusses zu gewinnen.

Die Ergebnisse dieses Versuchs waren:

ausgerührt bis	A.S.T.M.-Penetration			
	unge- knetet	geknetet	1600 Schläge geknetet	2400 Schläge geknetet
105°C	es entsteht ein inhomogenes Produkt			
100°C	171	208	241	251
95°C	195	224	262	261
90°C	216	232	261	260
80°C	270	266	276	273
66°C	268	275	276	278

Nennen wir die Temperatur, bis zu der ausgerührt wird, bequemlichkeitshalber die Ablasstemperatur, so ergibt sich, wie besonders aus Diagramm 5983-B4 ersichtlich, in der die gefundenen Werte graphisch aufgetragen sind, dass zwischen 100 und 80°C bei jeder Senkung der Ablasstemperatur die Penetration ungeknetet um genau 5 Punkte und die Penetration geknetet um etwa 3 Punkte zunimmt.

Hierdurch ist der Verlauf der A.S.T.M.-Penetration der bei Versuch 26 (siehe Februarbericht Seite VI-21) erhaltenen Produkte wohl erklärt.

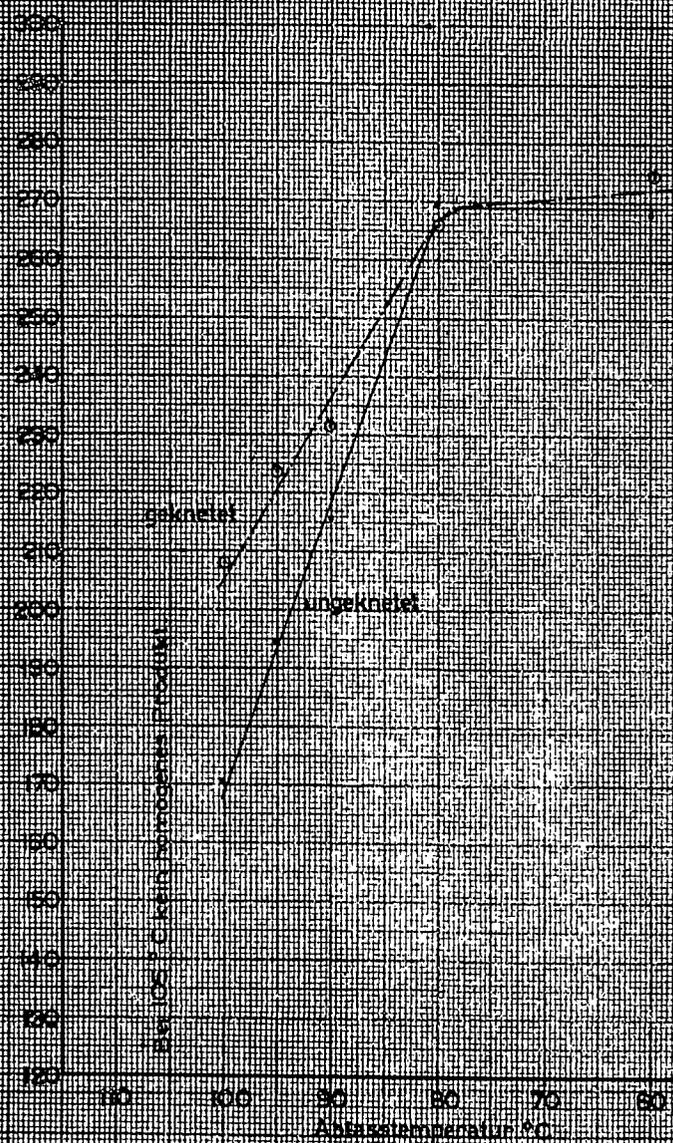
Während doch die Ablasstemperatur um etwa 6°C fiel, stieg die Penetration ungeknetet gerade um etwa 40 Punkte oder um rund 8 Punkte pro °C und die Penetration geknetet um etwa 25 Punkte oder um rund 4 Punkte pro °C.

Die Differenz in Penetration der bei Versuch 26 erhaltenen Produkte lässt sich auf diese Weise leider nicht erklären, aber es liegt wohl auf der Hand, dass ein gleichmässiger Verlauf der Penetration durch Erniedrigung der Ablasstemperatur erhalten werden muss. Zwar ist damit ein Anstieg der Penetration verbunden und man könnte sagen, dass das nach diesem Verfahren bereitete Fett einen zu hohen Fettsäuregehalt habe.

### Technische Herstellung von Kaliumnitrat

Abhängigkeit der Penetration von der Abkühltemperatur

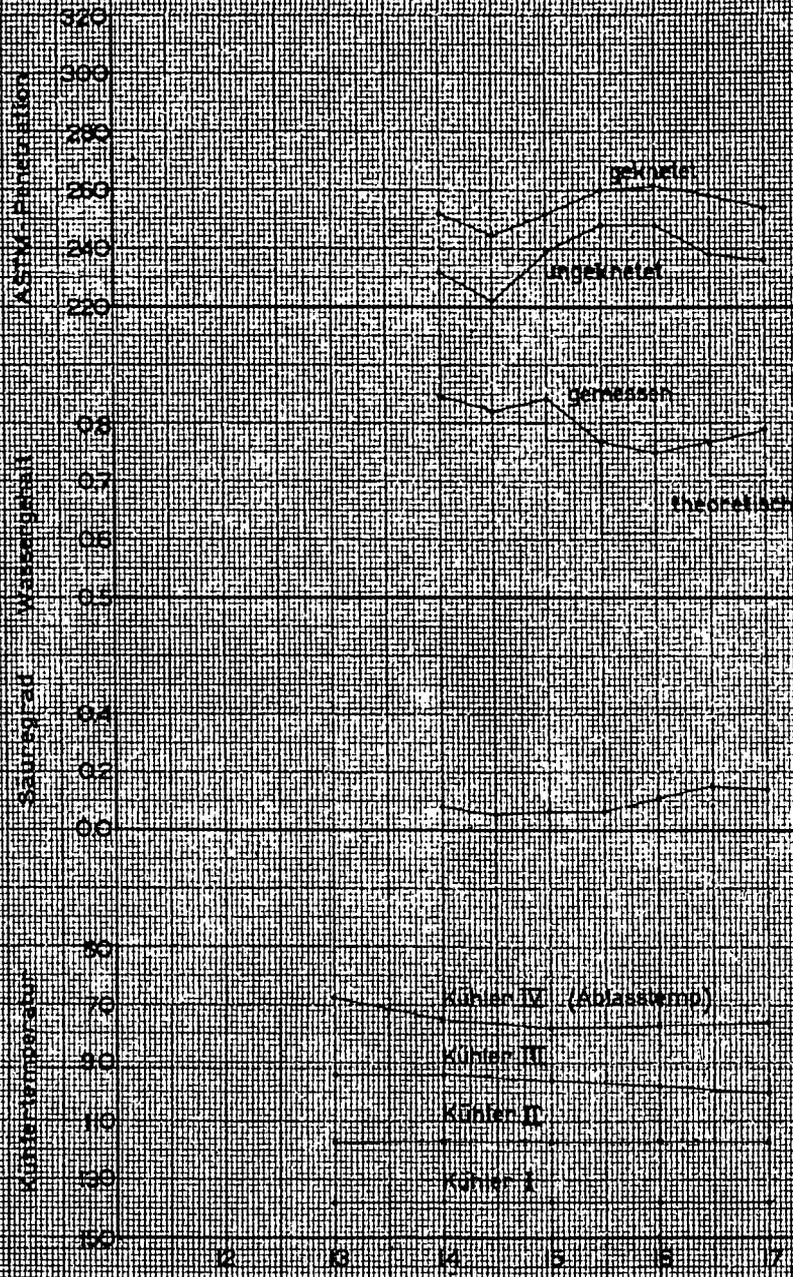
45% w. Penetration



Kontinuierliche Herstellung von Kalziumchlorid

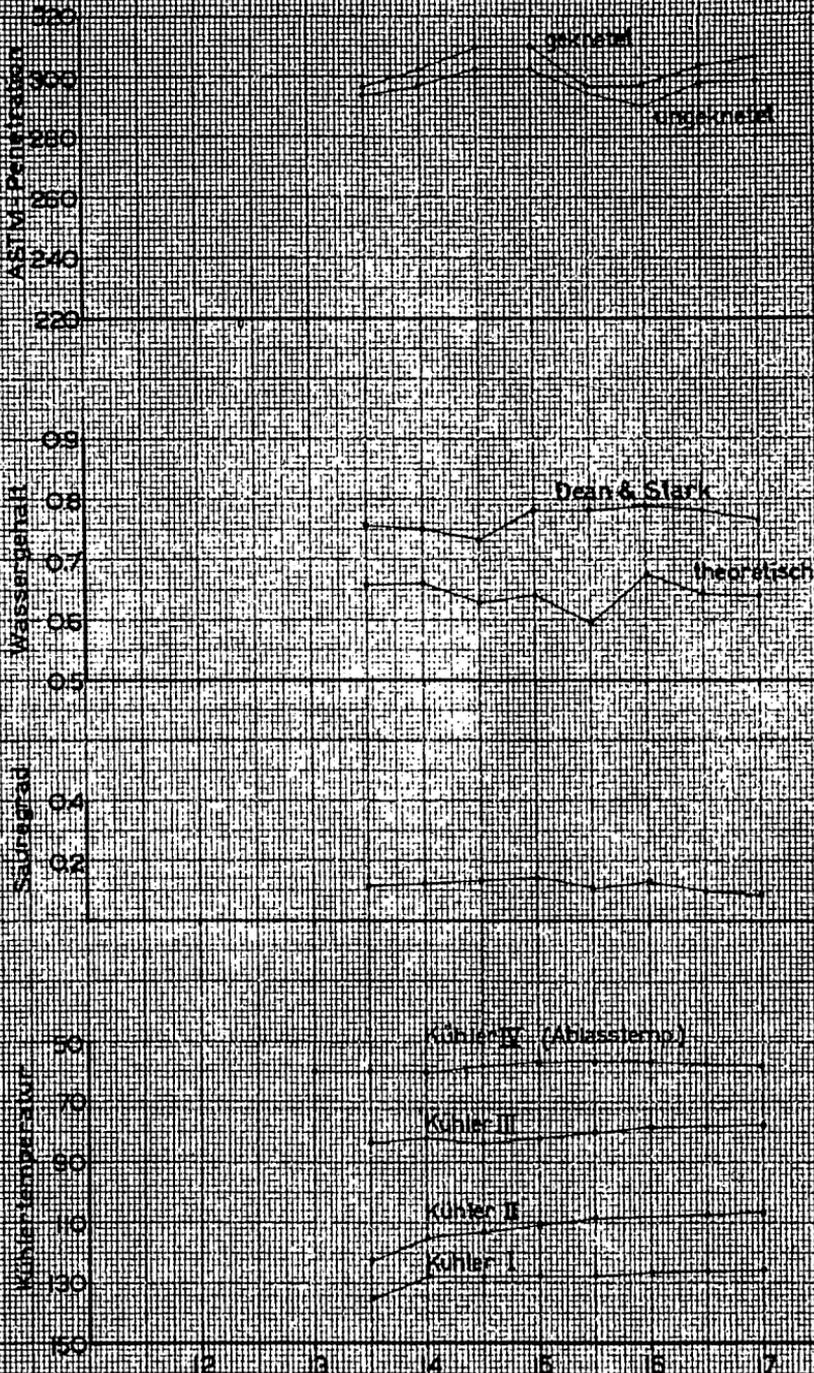
ERGEBNISSE VON VERSUCH 27

6,79%iges Feil



Kontinuierliche Herstellung von Kalziumnitrat

ERGEBNISSE VON VERSUCH 3  
5,2%iges Fett



Dies ist nur scheinbar der Fall, denn wie in obiger Tabelle aus dem gefundenen Wert nach 2400 Schlägen Kneten hervorgeht, ist die Penetration, die durch Ablassen bei hoher Temperatur erhalten werden kann, nur eine Scheinpenetration, wodurch z.B. ein Gleitlager sich nicht lösen lässt. Ausserdem wird eine grosse Differenz zwischen Penetration geknetet und ungeknetet von seriösen Abnehmern nicht geschätzt.

Wir werden im zweiten Teil der Untersuchung, nämlich beim Festsetzen der günstigsten Bereitungsbedingungen, versuchen müssen einen wirklichen Penetrationsanstieg zu erzielen.

Die folgenden Versuche 28 bis einschl. 31 waren darauf gerichtet durch Erniedrigung der Ablass-temperatur eine konstante A.S.T.M.-Penetration zu erzielen.

Wir mussten dabei von Spindelölraffinat auf Spindelöldestillat übergehen und nun stellte sich wieder heraus, dass der Säuregrad sich schwer einstellen liess; mechanische Störungen traten jedoch nicht auf.

Vermutlich ist diese Erscheinung auf Schwankungen im Kalk zurückzuführen und wir beschlossen daher 50 kg Kalk, genügend für etwa 15 Versuche, zu homogenisieren. Dies ist inzwischen geschehen.

Versuch 31 hatte wieder einen normalen Verlauf. Die Resultate sind in Diagramm 5985-B4 festgelegt. Die gemessene Ablass-temperatur betrug etwa 55°C, die Schwankung im Säuregrad nicht mehr als 0,06, und die Wasser-gehalt nicht mehr als 0,05%.

Dieses Mal war die Penetration genügend konstant; sie betrug durchschnittlich ungeknetet 297 und geknetet 302 mit einer maximalen Abweichung von 10 bzw. 14 Punkte, was auf eine so hohe Penetration sehr befriedigend ist.

Dieser Versuch kann denn auch als einen Abschluss des ersten Teiles der Untersuchung gelten, nämlich der kontinuierlichen Bereitung eines Kalkfettes mit genügend konstanten Eigenschaften.

Betr. Versuch 31 kann noch bemerkt werden, dass der gemessene Wassergehalt viel höher ist als der berechnete. Diese Differenz könnte aus dem Wassergehalt des Oles erklärt werden. Der Wassergehalt wurde nach Dean & Stark und nach der Dioxanmethode bestimmt und es würden nunmehr stimmende Werte gefunden. Wir werden in Zukunft nur die Dean & Stark Methode anwenden, da diese weniger Zeit fordert und für unseren Zweck genau genug ist.

Über Farbe und Transparenz ist noch einiges zu bemerken: Indem die Verseifung vollkommen ist, also kein freier Kalk übrig bleibt, und der Wassergehalt beliebig reguliert werden kann, sind wir in der Lage ein transparentes Fett zu bereiten. Von technischen Standpunkte hat dies keine Bedeutung, aber kommerziell bietet es Vorzüge, da die transparenten Fette gesuchter sind als die trüben oder undurchsichtigen wie z.B. die mit Zinkoxyd.

In diesem Zusammenhang spielt auch die Farbe eine Rolle. Auch in dieser Hinsicht kann mit dem kontinuierlichen Verfahren viel erreicht werden, da die Produktion unter Ausschluss der Luft stattfindet und also keine Dunkelfärbung des Öles durch Oxydation auftritt. Die ganz farblosen Fette sind jedoch dann noch etwas fahl, sodass Zusatz von Farbstoff erwünscht ist.

Wir haben daher dem Kalkbrei einen Farbstoff zugegeben, nachdem wir im Laboratorium überprüft hatten, dass der benutzte Farbstoff sich während des ganzen Verfahrens bewährt. Diese Versuche wurden in Glas durchgeführt und hatten den erwünschten Erfolg.

*modifiziert  
für gelbes*

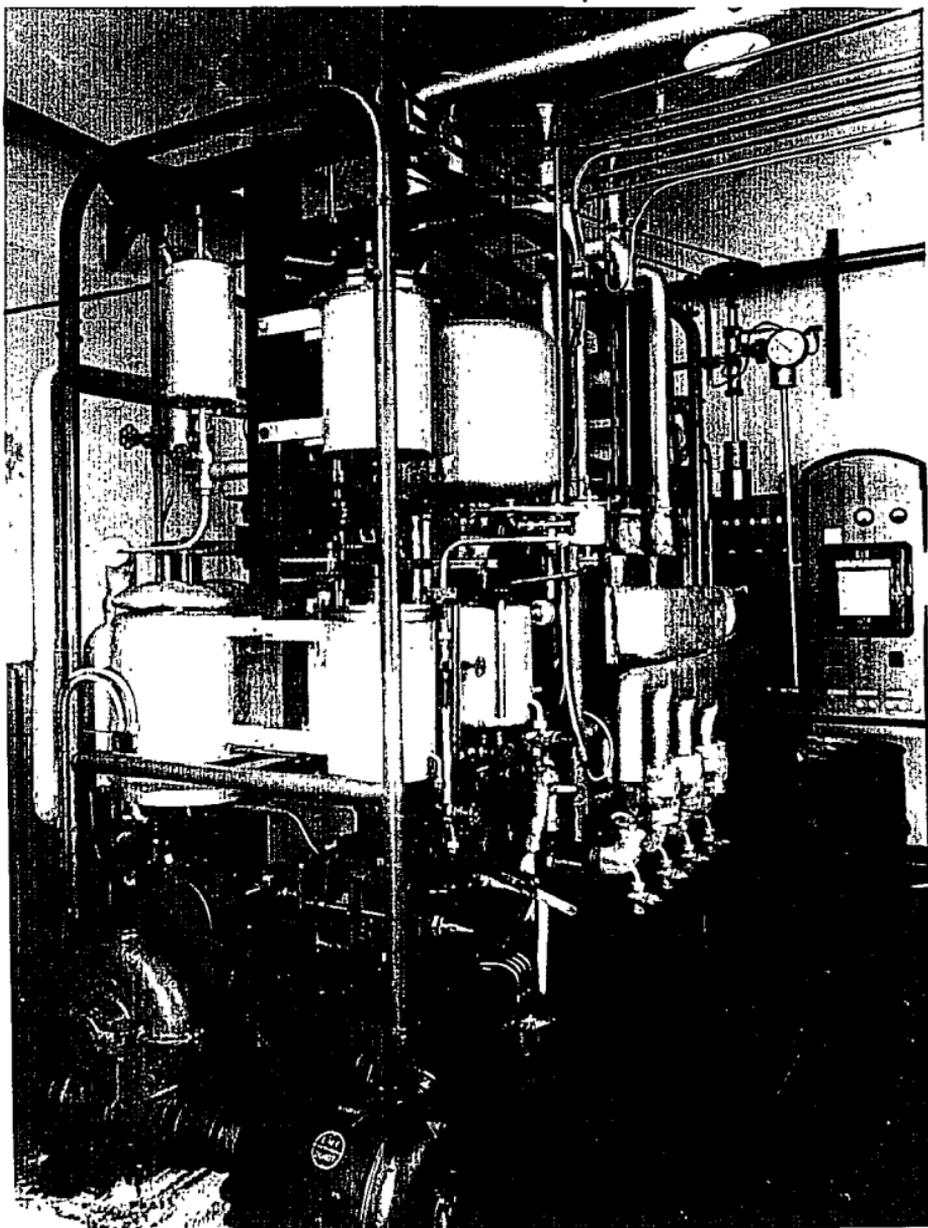
Der erste Versuch mit einem farbstoffhaltigen Kalkbrei im Apparat ergab ein sehr dunkles Fett. Während dieses Versuches fiel jedoch die Kalkbreipumpe aus (siehe Bericht über Februar 1944, Versuch 23) und wir führten die Dunkelfärbung auf Eisensalze zurück.

Da bei den folgenden Versuchen die Dunkelfärbung anhielt und farblos abgelassene Fette sich an der Luft auch noch stark verfärbten, fiel der Verdacht auf den Farbstoff; es ergab sich nun, dass der Farbstoff in Kombination mit Eisensalzen und bei Zutritt von Luft das Fett dunkel färbt, wenn er über einer bestimmten Temperatur zugesetzt wird. Vermutlich beträgt diese Temperatur etwa 150°C. Der Farbstoff ist also als Brei den Kühlern zuzugeben.

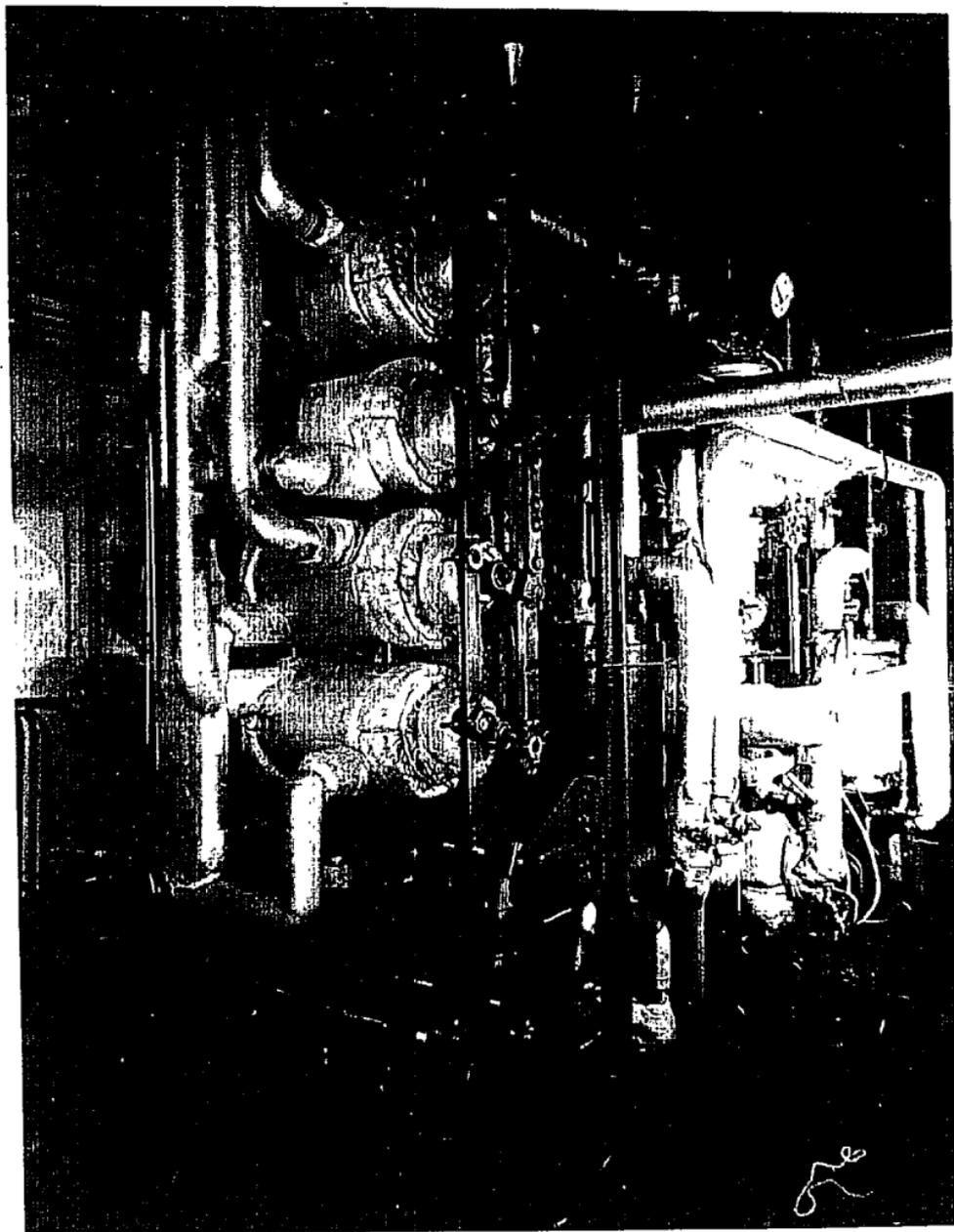
Weitere Färbungsversuche können erst wieder angestellt werden, sobald wir über ein hellfarbiges Öl verfügen. Das jetzt benutzte Öl ist an sich bereits schwarz.

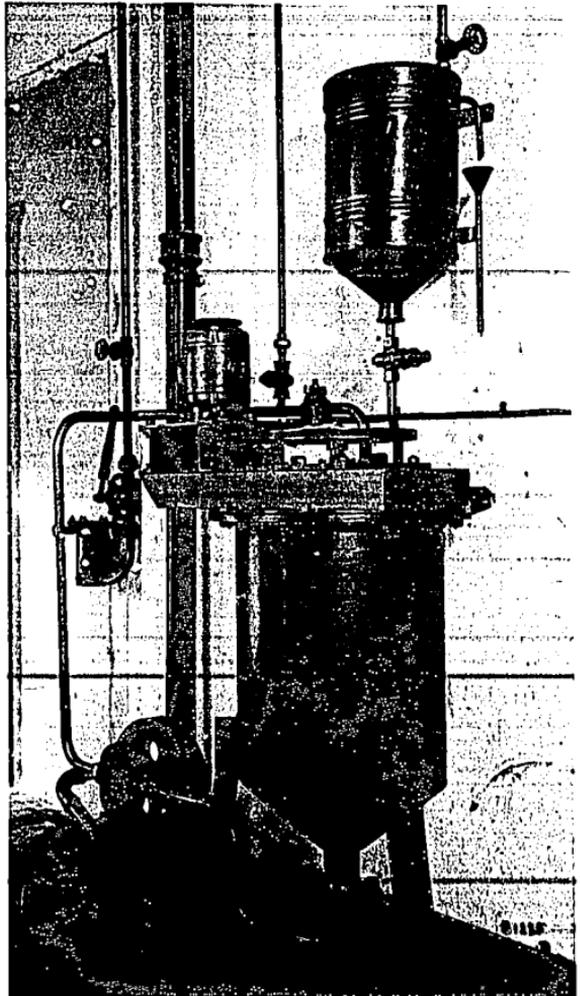
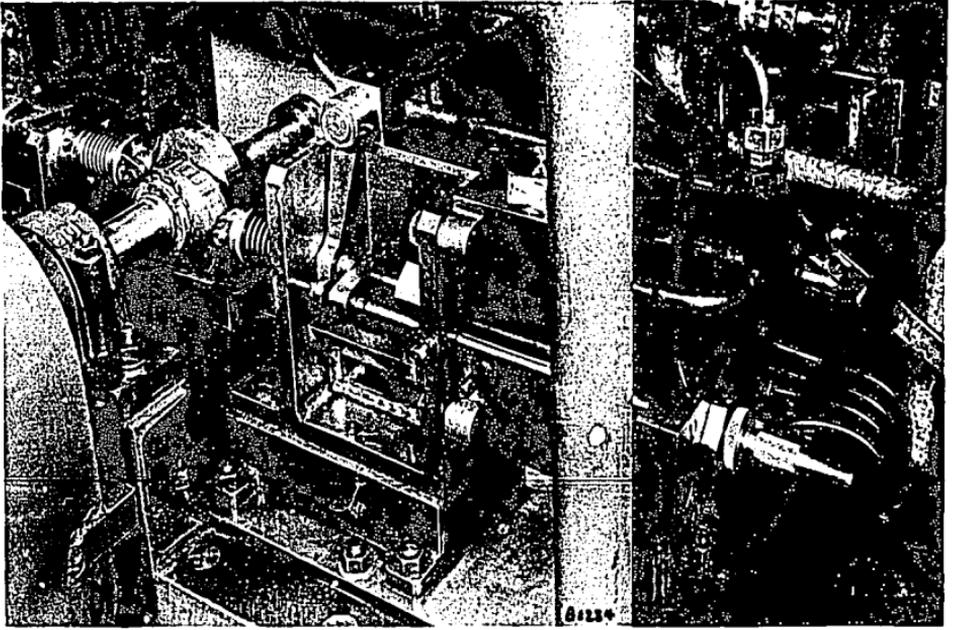
In Anbetracht des grossen Einflusses der Temperatur, bis zu der ausgerührt werden muss, wird nunmehr gerade an der Stelle, wo das Fett aus dem letzten Kühler tritt ein dreifaches Element gebaut, sodass die Temperatur dort genau überprüft werden kann.

Von der Apparatur in ihrer endgültigen Form legen wir die Photographien A 959, A 960, B 1234 und B 1235 bei.



JC1131





SCHLUSSFOLGERUNGEN:

1. Es ist möglich kontinuierlich ein Kalkfett konstanter Qualität zu bereiten, indem man Kalkbrei und Fettsäuren zusammenpumpt, diese Masse verseift, einen Teil davon trocknet und den so erhaltenen "nassen" und "trocknen" Fettstrom mit Öl zu einem Produkt des verlangten Seifengehalts zu einem glänzenden transparenten Fett ausrührt.
2. Die Ablasstemperatur kann einen grossen Einfluss auf die Penetration des Endproduktes haben.
3. Der Farbstoff soll während des Ausrührens unterhalb einer näher festzusetzenden Temperatur zugesetzt werden.

GEPLANTE WEITERE UNTERSUCHUNGEN:

Wir wollen Versuch 31 wiederholen.

Weiter werden wir prüfen wieviel Zeit es nimmt durch Verstellung der Mischölpumpe von z.B. F 1 auf F 2 überzugehen, zur Feststellung wieviel Fett erhalten wird, das weder der Spezifikation von F 1, noch der von F 2 genügt.

Danach werden wir damit anfangen Variationen in der Ausrührweise anzubringen.

März 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-44).EINLEITUNG:

Im vorigen Monatsbericht haben wir bereits eine Untersuchung in Aussicht gestellt nach der Empfindlichkeit der Trennung nach Gross & Grodde für Abänderungen in den Versuchsbedingungen. Gross & Grodde gaben scharf normalisierte, ziemlich zeitraubende Vorschriften für ihre Trennungsmethode. Die Frage lag nahe inwiefern die Ergebnisse dieser Trennungen abhängig sind von kleinen Änderungen in den Versuchsbedingungen, da die absolute Bedeutung der Ergebnisse abnimmt je nachdem die Empfindlichkeit für diese Änderungen zunimmt; an zweiter Stelle würde eine mögliche Vereinfachung der Vorschriften erwogen. Diese Untersuchung ist jetzt beendet und es wird nachstehend darüber berichtet.

Hiermit ist auch unsere ganze Untersuchung betreffend die Methode von Gross & Grodde abgeschlossen; wir geben daher auch eine kurze Zusammenfassung der gesamten Resultate.

ZUSAMMENFASSUNG DER UNTERSUCHUNG:A. Der Einfluss der Versuchsbedingungen.

Unsere Untersuchung umfasste eine Anzahl Trennungen nach Gross & Grodde mit einem bestimmten Paraffin (V 1208, in den vorigen Monaten bereits ausführlich untersucht), wobei systematisch die verschiedenen Versuchsbedingungen verändert wurden. Immer wurde nur eine der Ausführungsbedingungen zugleich variiert.

Ausser dieser Untersuchung des Paraffins V 1208 wurde auch noch eine Trennung nach Gross & Grodde ausgeführt mit einer Mischung, die aus bekannten Mengen der früher bereits eingehend untersuchten Paraffine V 1207, V 1208 und V 1209 zusammengesetzt war.

Die vorgenommenen Variationen in den Versuchsbedingungen betrafen sowohl die Bestimmung des Ölgehaltes (Trennung bei  $-20^{\circ}\text{C}$ ) wie die Bestimmung des Gehaltes an Hart- und Weichparaffin (Trennung bei  $+20^{\circ}\text{C}$ ).

a) Der Einfluss von Variationen in der Trennung bei niedriger Temperatur.

Die untersuchten Veränderungen in den Bedingungen bei der Paraffinöltrennung betrafen:

1. die Konzentration der Paraffinlösung von V 1208 in Dichloräthan vor der Kristallisierung des Paraffins bei  $-20^{\circ}\text{C}$ : die Konzentration wurde erst verdoppelt im Vergleich zu der üblichen (Versuch A mit 50 g Paraffin in 0,5 l Dichloräthan); darauf wurde ein Versuch mit der Hälfte der normalen Konzentration angestellt (Versuch B, 50 g in 2 l);
2. die Weise von Auswaschen des Paraffinkuchens nach dem Kristallisieren und Filtrieren bei  $-20^{\circ}\text{C}$ : die Menge Waschefflüssigkeit betrug bei Versuch C das dreifache der normalen Menge;
3. die Kristallisationstemperatur: statt  $-20^{\circ}\text{C}$  wurde bei Versuch D  $-5^{\circ}\text{C}$  angewandt;
4. die Abkühlungsgeschwindigkeit der Paraffinlösung in Dichloräthan: normalerweise waren etwa 2 Stunden nötig um die Lösung von etwa  $+40^{\circ}$  (die Temperatur, wobei das Paraffin sich löste) auf  $-20^{\circ}\text{C}$  abzukühlen, bei Versuch E wurde diese Zeit jedoch auf etwa 20 Minuten reduziert.

Die auf die niedrige-Temperaturscheidung folgende Trennung zwischen Hart- und Weichparaffin wurde in sämtlichen Fällen ganz normal ausgeführt.

Die Ergebnisse der Versuche V 1208 A bis einschl. E sind in Tabelle 1 zusammengestellt und mit den bei der normalen Ausführung der Gross & Grodde-Trennung erhaltenen (in den August- und Oktoberberichten 1943 - Seite VII-A-1. ff und VII-A-16 ff - beschrieben) werten verglichen.

Bei gegenseitigem Vergleich der Ausbeuten an Öl und Hart- und Weichparaffin der Versuche V 1208 A bis einschl. E ist es tatsächlich nur Versuch D mit relativ hoher Kristallisationstemperatur, der wesentlich abweichende Werte ergibt; die hohe Zahl der Ölausbeute und der niedrige Wert der Ausbeute an Weichparaffin liegt ganz innerhalb der Erwartungen. Die Kristallisationstemperatur ist also der wichtigste Punkt bei diesen Trennungen, wenigstens im Fall von Paraffin V 1208.

Die Eigenschaften der erhaltenen Hart- und Weichparaffine (d 70/4, Molekulargewicht, Erstarrungspunkt, R- und A<sub>w</sub>-) sind gegenseitig nur sehr wenig verschieden. Dies gilt sogar auch für den eben genannten Versuch D mit abweichender Ausbeute.

Die Eigenschaften der erhaltenen Öle schwanken etwas mehr, besonders was den  $n_D^{20}$  anbelangt, aber in diesem Fall wird man auch durch die relativ geringen Ausbeuten leicht ziemlich grosse Differenzen in Eigenschaften feststellen; der geringe Unterschied von 1% in Ölausbeute, bezogen auf Ausgangsparaffin, bedeutet etwa 20% Differenz in bezug auf das Öl selbst.

Bemerkenswert ist, dass bei der normalen Ausführung der Gross & Grodde-Trennung, beschrieben im Augustbericht 1943, das Verhältnis Hartparaffin-Weichparaffin etwas von dem der Versuche V 1208 A bis einschl. E abweicht. Wir sind geneigt dies auf den möglichen Reproduzierbarkeitsfehler in der Trennung Hart- und Weichparaffin zurückzuführen und legen der gegenseitigen Vergleichung der unmittelbar aufeinanderfolgenden Versuche A bis einschl. E mehr Bedeutung bei. Übrigens hat der Unterschied in Ausbeute zwischen V 1208 und V 1208 A bis einschl. E keine wesentliche Differenz in Eigenschaften der Paraffinfraktionen herbeigeführt.

Die Ergebnisse der Untersuchung nach Gross & Grodde der Mischung der Paraffine V 1207, V 1208 und V 1209 sind in Tabelle 2 zusammengestellt. Darin sind sowohl die "berechneten" wie die gefundenen Werte aufgenommen. Erstere sind ermittelt durch gewichtsadditive Berechnung mit Hilfe der Daten der Ausbeuten und Eigenschaften des Hartparaffins, Weichparaffins und Öls, die für jedes der Paraffine V 1207, V 1208 und V 1209 damals gefunden wurden (siehe August- und Oktoberberichte 1943); nur im Falle der Molekulargewichte ist eine molar-additive Berechnung angewandt.

Unter Berücksichtigung der Tatsache, dass die Paraffine V 1207 bis einschl. V 1209 gegenseitig in Eigenschaften stark auseinandergehen, sind die Unterschiede zwischen den berechneten und bestimmten Werten in Tabelle 2 im grossen ganzen nicht hoch zu nennen. Die wichtigste Verschiebung gibt es in den Ausbeutezahlen vom Hart- und Weichparaffin; der Einfluss des Reproduzierbarkeitsfehlers in den Trennungen ist hierbei jedoch nicht zu unterschätzen (siehe auch Tabelle 1. und Tabelle 1 im Augustbericht, Seite VII-A-4-5). Diese Ergebnisse bei der Mischung bestätigen unsere Überzeugung, dass die Charakterisierung der Paraffine nach der Methode von Gross & Grodde in vielen Fällen nicht beeinträchtigt wird, wenn man die Trennung in enge Fraktionen weniger weit durchführt als Gross & Grodde vorschreiben.

b) Der Einfluss von Variationen in der Trennung von Hart- und Weichparaffin.

Aus den verfügbaren Mengen Hart- und Weichparaffin, erhalten bei den unter a) beschriebenen Versuchen V 1208, A, B, C und E, wurde eine Mischung aus Hart- und Weichparaffin zusammengesetzt. Dabei ist das Mischverhältnis möglichst in Übereinstimmung gehalten mit dem bei den Versuchen V 1208, A, B, C und E selbst erhaltenen Verhältnis. (Die Hart- und Weichparaffine wurden gemischt im Gewichtsverhältnis 56 : 38).

Es wurden drei Versuche angestellt:

1. eine Trennung bei  $+15^{\circ}\text{C}$ , d.h.  $5^{\circ}$  niedriger als die normale Kristallisationstemperatur des Hartparaffins (Versuch I);
2. eine Trennung bei  $+25^{\circ}\text{C}$ , d.h.  $5^{\circ}$  höher als die normale Temperatur (Versuch II);
3. ein Versuch bei  $+20^{\circ}\text{C}$ , wobei die Konzentration der Paraffinlösung vor der Kristallisation bis zur Hälfte der normalen reduziert worden ist (etwa 45 g in 1 Liter, Versuch III);

Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 zusammengestellt.

Auch hierbei ergibt sich, dass die Temperatur einen wesentlichen Einfluss auf das Verhältnis von Hart- und Weichparaffin, das bei der Trennung erhalten wird, ausgeübt hat. Begreiflicherweise liefert die Kristallisationstemperatur  $+15^{\circ}$  wesentlich mehr Hartparaffin,  $+25^{\circ}$  dagegen deutlich weniger als auf Grund der Zahlen der Versuche V 1208 A bis einschl. E erwartet werden konnte.

Die Unterschiede widerspiegeln sich auch einigermaßen in den Eigenschaften der Produkte, jedoch viel weniger ausgeprägt.

Der Effekt der Paraffinkonzentration ist offenbar bei  $+20^{\circ}\text{C}$  auch nicht ganz vernachlässigbar.

Die Resultate lassen vermuten, dass die Trennung bei  $+20^{\circ}$  empfindlicher ist für Variationen in den Versuchsbedingungen als die bei  $-20^{\circ}\text{C}$ , jedenfalls was die Ausbeute an Hart- und Weichparaffin betrifft.

SCHLUSSFOLGERUNGEN:

Bei systematischer Variierung der Versuchsbedingungen für die Paraffintrennungen nach Gross & Grodde stellte sich (wenigstens im vorliegenden Fall von Paraffin V 1208) heraus, dass die Kristallisationstemperatur einen bedeutenden Effekt auf die Ausbeuten an Hartparaffin,

Weichparaffin und Öl hat; die Temperaturdifferenz kommt weniger in den Eigenschaften der Produkte zum Ausdruck. Die Trennung bei  $-20^{\circ}\text{C}$  war weniger empfindlich für andere Variationen in den Versuchsbedingungen; die Ergebnisse der Trennung bei  $+20^{\circ}\text{C}$  geben den Eindruck, dass letztere im grossen ganzen empfindlicher ist als die bei  $-20^{\circ}\text{C}$ .

Anwendung der Methode nach Gross & Grodde auf eine Mischung von Paraffinen mit "weiten" Siedegrenzen bestätigte unsere Überzeugung, dass die Charakterisierung der Paraffine nach dieser Methode in vielen Fällen nicht gestört wird, wenn man die Fraktiontrennung weniger weit durchführt als Gross & Grodde vorschreiben.

### B. Übersicht sämtlicher von uns erhaltenen Resultate betreffend die Methode von Gross & Grodde.

Wir können unsere Schlussfolgerungen aus der Untersuchung betreffend die Methode von Gross & Grodde an Hand der Paraffine V 1207, V 1208 und V 1209 im grossen ganzen wie folgt zusammenfassen:

1. Die Reproduzierbarkeit der Trennung nach Gross & Grodde hat sich insoweit es die Werte für  $R_w$  und  $A_w$  betrifft, als genügend erwiesen, falls die von ihnen angegebene mögliche Schwankung von etwa 3 Einheiten in  $R_w$  und  $A_w$  als Norm angenommen wird. Die Ergebnisse machten den Eindruck, dass in den Ausbeutezahlen für Hart- und Weichparaffin leicht Differenzen von einigen Prozenten auftreten.

Es sind besonders Abweichungen in der Kristallisationstemperatur, die sowohl beim Entölen des Paraffins (Trennung bei  $-20^{\circ}\text{C}$ ) als bei der Trennung von Hart- und Weichparaffin (Trennung  $+20^{\circ}\text{C}$ ) die Ausbeutewerte beeinflussen. Die übrigen Ausführungsbedingungen konnten beim Entölen des untersuchten Paraffins V 1208 wesentlich variiert werden ohne dass bedeutende Differenzen in den Ausbeuten und Eigenschaften der Fraktionen auftraten. (Die Trennung bei  $+20^{\circ}$  ist wahrscheinlich im grossen ganzen empfindlicher als die bei  $-20^{\circ}\text{C}$ .) Auch konnte unbedenklich die zeitraubende Vorbehandlung der Paraffine mit Terrana unterlassen werden.

In unserem Fall waren die erhaltenen Hart- und Weichparaffine immer praktisch aromatifrei, jedenfalls genügend zur Vermeidung unrichtiger Folgerungen auf Grund der  $R_w$ - und  $A_w$ -Werte infolge anwesender Aromate.

2. Allem Anschein nach sind  $R_w$  und  $A_w$  im allgemeinen genügend additiv um auch zur Charakterisierung von Paraffinfraktionen dienen zu können, die wesentlich weniger "eng" sind als die Vorschrift von Gross & Grodde vorschreibt.

Besonders wenn es sich nicht eben um genaue

Ausbeutewerte für Hartparaffin, Weichparaffin und Öl handelt; wird man meistens die Trennung nach Gross & Grodde unterlassen oder wesentlich vereinfachen können.

3. Bei steigenden  $R_w$ - und  $A_w$ -Zahlen weichen mitunter die aus d. 90/4 und Molekulargewicht bzw. Erstarrungspunkt und Molekulargewicht berechneten Werte wesentlich von den aus d. 90/4 und Viskosität, bzw. Erstarrungspunkt und Viskosität gefundenen  $R_w$ - und  $A_w$ -Ergebnissen ab.

4. Der  $R_w$  gesättigter Erdölfraktionen (sowohl Paraffine wie Produkte des Schmieröltypus mit sehr schwankendem zyklischem Charakter und Molekulargewicht) steht in engem Zusammenhang mit der Anzahl Ringe pro Molekül und dem Prozentsatz der C-Atome in Naphthenstruktur in diesen Produkten. (Siehe für diesen Zusammenhang Zeichnung 5841-3-B4 im Septemberbericht 1943).

Bei den wenig zyklischen Paraffinen kommt eine Veränderung von 1% im Prozentsatz der C-Atome in Naphthenstruktur überein mit einer Veränderung von etwa 1,5 in  $R_w$ . (Um einen Eindruck der verlangten Genauigkeit bei der Bestimmung von d. 90/4 und Molekulargewicht zu geben sei erwähnt, dass diese Differenz 1,5 in  $R_w$  einer Differenz von 0,001 in d. 90/4 oder von etwa 4% in Molekulargewicht entspricht).

5. Der Einfluss des Aromatgehalts auf den  $R_w$  ist nicht bei allen Produkten konstant; bei der Hydrierung von aromathaltigen Ölen nahm der  $R_w$  um 1,4 - 2,1 pro % C in Aromatstruktur ab.

6. Im Gegensatz zum  $R_w$  konnte für den  $A_w$  keine allgemeine Beziehung zur Struktur der Produkte gegeben werden. Der  $A_w$  ist als eine vereinzelte Kennzahl der Produkte zu betrachten; das dafür gefundene Ergebnis wird im allgemeinen wenig oder keine Einsicht in die strukturellen Einzelheiten geben.

7. Gross & Grodde betonen die Analyse der Hart- und Weichparaffine. Für eine vollkommene Kennzeichnung des Ausgangsparaffins ist jedoch auch Analyse des Öls von Bedeutung.

TABELLE 1.

Einfluss von Variationen in der Ausführung der Trennung bei niedriger Temperatur.

Versuchs- bezeich- nung	Besondere Ver- suchsbedingungen	Hartparaffin						Weichparaffin						Öl		Ver- lust	
		Aus- bau- te, %	d 70/4	Mol. Gew.	Erst- punkt °C	R <sub>w</sub>	A <sub>w</sub>	Aus- bau- te, %	d 70/4	Mol. Gew.	Erst- punkt °C	R <sub>w</sub>	A <sub>w</sub>	Aus- bau- te, %	Erst- punkt °C		20 n <sub>D</sub>
V 1208 A	Doppelte Paraffin- konzentration	58	0,7800	-	57 <sup>5</sup>	5	4	37	0,7873	-	40	14	15	4	9	1,4876	1
V 1208 B	Halbe Paraffinkon- zentration	56	0,7798	-	56	5	4	36	0,7863	-	41	13	14	6	11	1,4801	2
V 1208 C	Große Menge Waschflüssigkeit	56	0,7796	-	58	4	4	37	0,7859	-	40 <sup>5</sup>	13	14	6	11	1,4825	1
V 1208 D	Kristallisation bei -5°C	59	0,7792	412	57 <sup>5</sup>	4	5	27	0,7857	388	41	12	14	12	24	-	2
V 1208 E	Schnelle Abkühlung	60	0,7797	407	57 <sup>5</sup>	4	4	37	0,7866	388	40 <sup>5</sup>	13	14	5	9	1,4847	-2
V 1208	Normale Ausführung <sup>1)</sup>	53	0,7798	407	(60) <sup>11)</sup>	4 <sup>5</sup>	2	40	0,7855	392	42	12	13	6	4-5	1,4913	1

<sup>1)</sup> Daten aus den August- und Oktoberberichten 1943 (Seite VII-A-1 ff und VII-A-16 ff).

<sup>11)</sup> Nicht sehr genau bekannt.

001441

VII-A - 56 -

TABELLE 2.

Normalausführung der Methode von Gross & Grodde mit einer Mischung der Paraffine V 1207, V 1208 und V 1209. <sup>1)</sup>

Getrenntes Produkt	Ausbeute		d 70/4		Mol. Gew.		Erstarr.pkt. °C		Ringwert		Asym.wert	
	berechnet	gefunden	berechnet	gefunden	berechnet	gefunden	berechnet	gefunden	berechnet	gefunden	berechnet	gefunden
Hartparaffin	45	51	0,7841	0,7838	432	421	61	59	6	6	4	5
Weichparaffin	47	43	0,7815	0,7842	371	375	41	39 <sup>5</sup>	10	11	12	14
Öl	7	7	-	-	-	-	-	7	-	-	-	-

<sup>1)</sup> Die Zusammensetzung der Mischung ist wie folgt: 31 % von V 1207  
 32 % " V 1208  
 37 % " V 1209

TABELLE 3.

Einfluss von Variationen in den Ausführungsbedingungen bei der Trennung von Hart- und Weichparaffin.

Versuchsbezeichnung	Besondere Versuchsbedingungen	Hartparaffin						Weichparaffin					
		Ausbeute %	d 70/4	Mol. Gew.	Erst.-punkt °C	R <sub>w</sub>	A <sub>w</sub>	Ausbeute %	d 70/4	Mol. Gew.	Erst.-punkt °C	R <sub>w</sub>	A <sub>w</sub>
V. 1208 I	Kristallisation bei +15°C	70	0,7800	407	57	5	4	30	0,7688	394	37,5	15	18
V. 1208 II	Kristallisation bei +25°C	42	0,7801	-	61	5	1	(52) <sup>1)</sup>	0,7853	-	44	11	13
V. 1208 III	Halbe Paraffinkonzentration	46	0,7804	-	61	5	1	51	0,7852	-	43,5	11	13
Mischverhältnis Hart- und Weichparaffin		5						5					

<sup>1)</sup> Aus bakannten Gründen zu niedrig.

Merz 1944.

VII-C. POLYMERISIEREN

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

1) UNTERSUCHUNGSTHEMA: ALKYLIERUNG VON AROMATEN.

I. Rektifizierung der bei Alkylierungsversuchen erhaltenen leichtesten Fraktionen.

Bei den auf Seite VII-C-48 beschriebenen Alkylierungsversuchen interessierte uns besonders wieviel vom zugesetzten Aromat oder Naphthen umgesetzt wird. Wir haben deshalb die beim Konzentrieren der Reaktionsprodukte leichtesten Fraktionen mittels analytischer Rektifikation untersucht.

Versuch 91. (Olefinfraktion 200-250° + 20% Toluol).

Von der beim Konzentrieren erhaltenen Mischung von leichtesten Fraktionen + Benzin wurde ein Teil an einer Vigreuxsäule (mit etwa 12 theoretischen Böden) rektifiziert. Der Verlauf der Destillation (siehe beigehendes Diagramm 5980-B4) zeigt, dass praktisch kein Toluol mehr anwesend war. Die zwischen 101 und 116°C übergehende Fraktion würde eventuelle Reste davon enthalten. Diese Fraktion hatte einen Brechungsindex von 1,4402. Vergleicht man diesen mit den Brechungsindizes von Toluol (1,497) und der entsprechenden Paraffinfraktion (1,397), so könnte die betreffende Fraktion noch 43% Toluol enthalten. Wir kommen dann zu 0,40 g Toluol im destillierten Gemisch und 1,3 g in der Gesamtmenge leichtester Fraktionen. Nun wurden beim Alkylierungsversuch 100 g Toluol zugesetzt, sodass nur 1,3% davon nicht reagiert hat.

Versuch 96. (Spaltdestillat + 16% Naphthalin).

Beim Konzentrieren gingen nur Spuren Naphthalin über (sichtbar als fester Stoff im Kühler), sodass die zugesetzte Menge praktisch völlig reagiert hat.

Versuch 97. (Abdestilliertes Spaltdestillat + 16% Naphthalin).

Beim Konzentrieren setzten sich etwa 10 g Naphthalin im Kühler ab. Zugemischt wurden 160 g, sodass 6% nicht reagiert haben.

Versuch 98. (Spaltdestillat + 11,5% Toluol).

Die Benzin-leichteste Fraktionen-Mischung wurde in der erwähnten Säule rektifiziert. Die Temperatur-Volumenkurve weist einen gehörig flachen Teil auf, wo die Reste Toluol übergangen (siehe beigehendes Diagramm 5980-B4).

Der Brechungsindex des dabei überdestillierenden Gemisches (1,4773) lässt ersehen, dass dies noch kein reines Toluol ist ( $n = 1,497$ ). Aus dem Diagramm folgt, dass 6,6 cm<sup>3</sup> Toluol anwesend war, was 5,7 g in der destillierten Menge oder 14,0 g in der Gesamtmenge leichtester Fraktionen entspricht. Wir waren bei der Reaktion von 115 g Toluol ausgegangen, also wurden 12% zurückgefunden. Da die überdestillierende Fraktion nicht rein war, ist diese Zahl als ein Maximum zu betrachten, hinter der der richtige Wert noch etwas zurückbleibt.

Versuch 99. (Abdestilliertes Spaltdestillat + 11,5% Toluol).

Die leichtesten Fraktionen dieser Versuche wurden ganz ähnlich wie die vorhergehenden an der Vigreuxsäule rektifiziert. Auch bei dieser Destillation trat ein deutliches Toluolplateau auf (siehe Diagramm), entsprechend 7,0 cm<sup>3</sup> Toluol. Diese Portion war schärfer rektifiziert als der vorige Versuch, zu urteilen nach dem Brechungsindex von 1,4823. Die Toluolmenge betrug 6,1 g bei der Destillation, entsprechend 10,2 g in den leichtesten Fraktionen. Dies bedeutet auf die wieder zugesetzten 115 g Toluol nur 9%.

Bei den drei Versuchen mit Toluol (91, 98, 99) hat dies also gut reagiert, ganz in Übereinstimmung mit den Eigenschaften der erhaltenen Alkylierungsprodukte.

Versuch 100. (Olefinfraktion 200-250°C + 1/8 Mol. Naphthalin).

Beim Konzentrieren des Reaktionsproduktes dieser Alkylierung wurde keine Abscheidung von Naphthalin festgestellt. Dies war, mit Rücksicht auf die verhältnismässig grosse Menge Olefin und die stufenweise Zusetzung davon, auch nicht zu erwarten. Hierdurch wird gewährleistet, dass alles Naphthalin alkyliert wird, wenn dies auch noch nicht vollständig (achtfach) zu sein braucht.

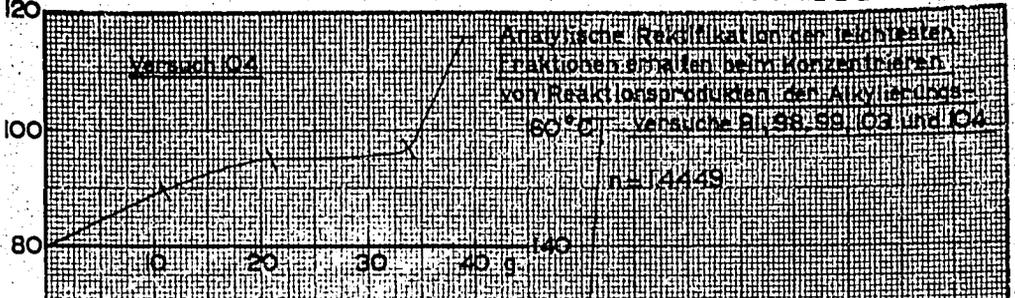
Versuche 101 und 102. (Olefinfraktionen 200-250°C und 75-130°C mit Kerex).

Da es nahezu ausgeschlossen ist das ursprüngliche Kerex, das bereits aus mehr oder weniger alkylierten Aromaten besteht, vom bei unseren Versuchen weiter alkylierten Produkt zu unterscheiden, haben wir die dabei erhaltenen leichtesten Fraktionen nicht aufgearbeitet.

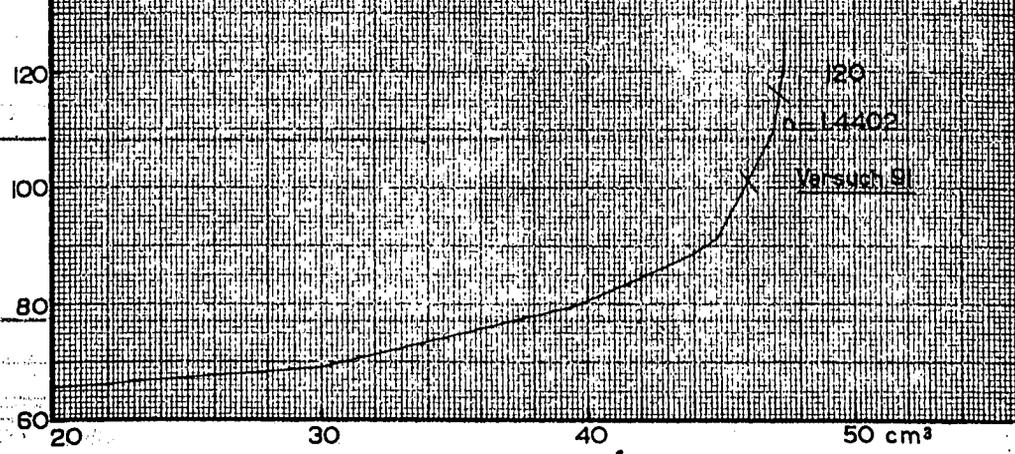
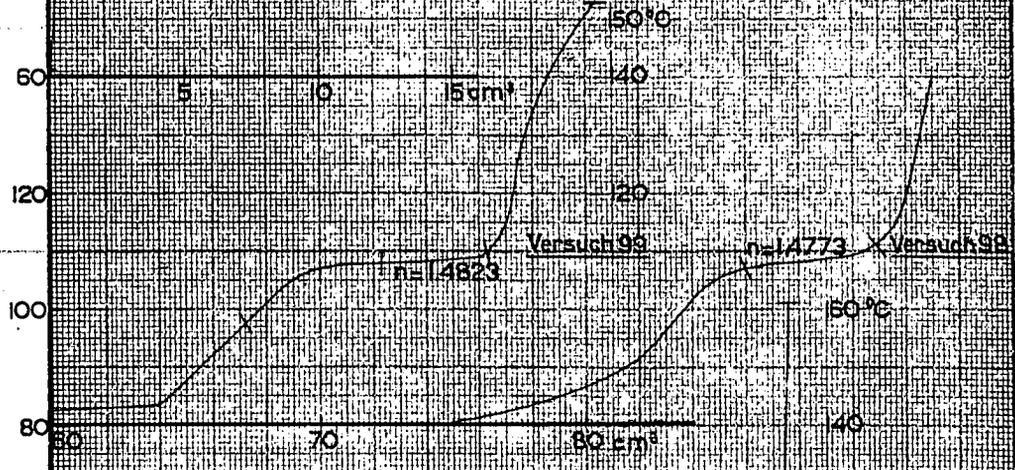
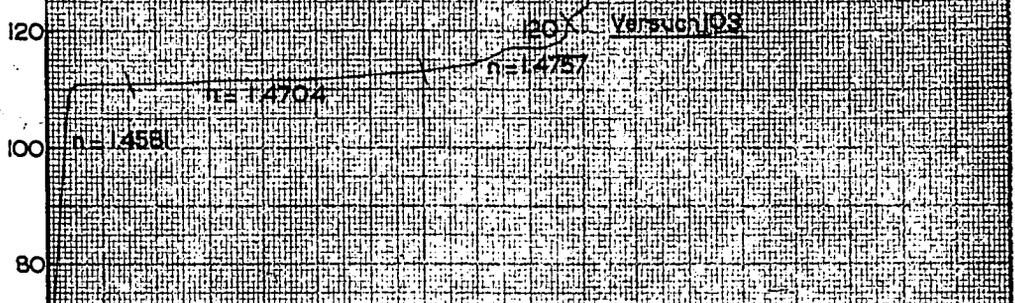
Versuch 103. (Olefinfraktion 270-300°C mit Dekalin).

Eine Portion der Benzin-leichteste Fraktionen-Mischung, beim Konzentrieren des Reaktionsproduktes erhalten, wurde an der obenerwähnten Vigreuxsäule rektifiziert. Das Benzin wurde bei normalem Druck abdestilliert. Darauf wurde das Dekalin bei 9,6 cm Druck destilliert, damit die Temperatur nicht zu hoch wurde. Bei diesem Druck geht Dekalin bei etwa 110°C über. Der Temperaturverlauf (siehe beigezeichnetes Diagramm) weist auf eine

C°



Analytische Rektifikation der leichtesten Fraktionen ergaben beim Konzentrieren von Reaktionsprodukten den Alkylierungs-



grosse Menge Dekalin hin. Es gibt wohl eine Andeutung für zwei Plateaus, übereinstimmend mit Cis- und Trans-Dekalin, aber diese sind nicht gut getrennt. Nach der Siedekurve würden anwesend sein 12,4 cm<sup>3</sup> Cis- und 7,0 cm<sup>3</sup> Trans-Dekalin, zusammen 17,2 g in der destillierten Menge leichtester Fraktionen. Bezogen auf die ganze Menge wird dies 65,7 g. Zugemischt waren 100 g Dekalin, also haben nur 34% reagiert. Wenn diese alkyliert sind, wird dies hauptsächlich einfach sein. Dieses Produkt (durchschnittlich 26,5 C-Atome enthaltend) wird höchstwahrscheinlich beim Konzentrieren des Öles noch mit Überdampfen, sodass sich im Öl selbst nur ein sehr geringer Prozentsatz des Dekalins befinden kann.

#### Versuch 104. (Olefinfraktion 270-300° + Methylcyclohexan).

Auch bei diesem Versuch wurden die leichtesten Fraktionen rektifiziert. Methylcyclohexan siedet bei 101°C, sodass es nicht nötig war die Destillation unter Vakuum auszuführen. Erhalten wurden aus sämtlichen leichtesten Fraktionen 22 g Methylcyclohexan von den 61 g, die bei der Reaktion zugemischt wurden, also wurden 36% zurückgefunden. Es sollten also doch noch 62% reagiert haben. Nun wird für die Alkylierungsprodukte dasselbe gelten wie für die von Dekalin, nämlich dass hauptsächlich die einfach - alkylierten Stoffe gebildet sein werden, die hier mit Dampf gewiss noch flüchtig sind. So ist es möglich, dass trotz einer guten Reaktion des Methylcyclohexans davon doch nur sehr wenig in das Öl gerät, sodass dies sich wie ein Polymerisat und nicht wie ein Alkylat verhält.

#### SCHLUSSEFOLGERUNG:

Beim Aufarbeiten der beim Konzentrieren der Reaktionsprodukte verschiedener Alkylierungsversuche erhaltenen leichtesten Fraktionen wurde gefunden, dass

1. Toluol sehr gut reagierte (für 88% oder mehr);
2. Naphthalin gleichfalls glatt alkylierte (für 94% oder mehr);
3. Dekalin nur für 34% umgesetzt wurde;
4. Methylcyclohexan für 62% reagierte.

Die Alkylierungsprodukte der unter 3 und 4 genannten Stoffe kommen nicht im Öl vor, doch werden beim Konzentrieren abgedampft.

## II. Ringanalyse von Alkylierungsprodukten:

In unserem vorigen Bericht (Seite VII-C-48) erwähnten wir die Resultate verschiedener Alkylierungsversuche. Die dabei aufgeführten Ringanalysen (siehe Seite VII-C-49, Tabelle 1, unter 6) haben wir nun teilweise überprüft durch Hydrieren einiger Ölmuster und erneute Analyse der so erhaltenen Produkte. Die Resultate dieser Untersuchung haben wir mit den früher erhaltenen Ergebnissen in nachstehender Tabelle 1 zusammengestellt.

TABELLE 1.

Muster Nr.	m.	$d_4^{20}$	$n_D^{20}$	AP (°C)	Ringe/ Mol.	% A	% N	% P
Spaltdestillat 16%								
Naphthalin, Nr. 96	680	0,8999	1,5100	101	2,8 <sup>5</sup>	29	1	70
Do. hydriert	685	0,8828	1,4867	130,3	3,3	3	31	66
Abdest. Spaltdest.								
16% Naphth. Nr. 97	660	0,9013	1,5110	100	2,7 <sup>5</sup>	29	1	70
Do. hydriert	710	0,8860	1,4899	124,7	3,6	9	27	64
Fraktion 200-250°C								
8 Mol. Naphth. Nr. 100	1075	0,8731	1,4930	135	1,8	17	-5 <sup>1)</sup>	88
Do. hydriert	1050	0,8636	1,4788	149,4	2,6	3	14	83

<sup>1)</sup> Die Ringanalyse ergab für dieses nicht-hydrierte Öl 17% Aromat und 12% Aromat + Naphthen. Die Abweichung entsteht weil der Faktor 0,8 x 0,85 (siehe Methode E 18) nicht mehr gültig ist.

Die nach der Hydrierung berechneten Gehalte stimmen nicht gut mit den früher berechneten Werten überein. Die Differenz in Anzahl Ringe pro Molekül ist etwas grösser als gewöhnlich.

Diese Öle sind überwiegend aromatisch von Ringstruktur, im Gegensatz zu den gewöhnlichen Polymerisationsprodukten, bei denen nur 1/3 Teil der Ringe aromatisch ist (siehe vorigen Bericht, Seite VII-C-49). Dies bestätigt also die Annahme, dass der Ringgehalt dieser Alkylierungsprodukte vom Naphthalin herrührte und nicht durch eine Polymerisationsreaktion entstanden wäre.

2) UNTERSUCHUNGSTHEMA: EINFLUSS VERSCHIEDENER ZUSATZE AUF DIE POLYMERISATION VON SPALTDESTILLAT UND AUF DIE EIGENSCHAFTEN DER POLYMERISATE.

Ringanalyse der Polymerisationsprodukte.

EINLEITUNG:

In einem der vorigen Berichte (Seite VII-C-13) haben wir den Einfluss des Zusatzes von Cyclohexen und Hexadien-2,4 auf die Polymerisationsprodukte von Rhenania Spaltdestillat (V 1194 = TMC 2731) festgestellt. Von den erhaltenen Ölen haben wir jetzt Ringanalysen ausgeführt (Methode E 18). Dabei wurden geprüft: das normalerweise bereitete synthetische Öl (vom Schlamm abgeschenkt, Öl A), das mit Benzin aus dem Schlamm extrahierte Öl (B) und das aus dem Schlamm selbst durch Behandlung mit NaOH bereitete Öl (C).

ZUSAMMENFASSUNG DER UNTERSUCHUNG:

Von den Ölen A wurden vor und nach Hydrieren die Eigenschaften bestimmt, von den Ölen B nur diejenigen vor Hydrierung, von den C-Ölen war die Farbe so dunkel, dass Brechungsindex und Anilinpunkt nur nach Hydrieren gemessen werden konnten, sodass davon nur eine Analyse nach Hydrieren zur Verfügung steht. Da die Molekulargewichte wiederum oberhalb der Grenze des Diagramms bei Methode E 18 liegen, mussten wir die extrapolierten Diagramme benutzen, wie auf Seite VII-C-50 auseinandergesetzt.

Bei den untersuchten Ölen haben wir berechnet: die Anzahl Ringe pro Molekül, die Prozentsätze C in Aromat-, Naphthen- und Paraffinstruktur und das Verhältnis C in Aromat : Gesamtzahl Ringe.

Zum Vergleich mit den genannten Versuchen mit Cyclohexen (Nr. 78) und Hexadien-2,4 (Nr. 79) Zusatz wurden auch einige normale synthetische Öle aus demselben Rhenania Spaltdestillat untersucht. Dabei bezieht sich Versuch 90 auf eine Polymerisation des betreffenden Destillats nach längerer Lagerung, die Versuche 33, 34 und 59 beziehen sich auf Polymerisationen vor dieser Lagerung (siehe Seite VII-D-23). Die Versuche 78 und 79 sind mit Nr. 90 zu vergleichen. Von einem Parallelversuch von Nr. 90 haben wir das Schlammöl aufgearbei-

tet zum Vergleich mit den C-Ölen obengenannter Versuche (01 95 B).

Die gemessenen Eigenschaften sämtlicher Muster und die daraus berechneten Gehalte sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Wir erwähnen noch, dass der Gesamtgehalt an C in Aromat + Naphthenstruktur berechnet wurde in der Annahme, dass die C-Ringe sämtlich individuelle 6-Ringe sind.

TABELLE 1.

	Mol. Gew.	$d_4^{20}$	$n_D^{20}$	AP (°C)	Ringe/ Mol.	% A	% N	% P	$\frac{A}{A+N}$
33	1070	0,8785	1,4885	140,6	3,7	9	20	71	31
34	1080	0,8772	1,4879	140,8	3,7	9	19	72	33
59	1050	0,8800	1,4886	140,6	3,8	8	22	70	26
59 hydrliert	1030	0,8724	1,4830	148,4	3,0	(2,2)	(22)	76	-
78 A <u>Cyclohexen</u>	1007	0,8757	1,4866	137,4	3,4	9	18	73	33
78 A hydrliert	950	0,8703	1,4814	145,0	3,0	(2,5)	(24)	74	-
78 B	956	0,8784	1,4882	136,5	3,2	8	20	72	28
78 C hydrliert	724	0,9215	1,5059	118,6	4,6	(9)	(44)	47	-
79 A <u>Hexadecen-2,4</u>	1010	0,8752	1,4872	139,0	3,2	9	17	74	35
79 A hydrliert	1010	0,8713	1,4816	146,5	3,4	(2,7)	(25)	72	-
79 B	960	0,8770	1,4879	140,0	3,0	7	19	74	27
79 C hydrliert	850	0,8987	1,4941	136,7	4,6	(2,7)	(33)	54	-
90 (normal)	975	0,8704	1,4848	141,0	2,6	7	15	78	33
90 hydrliert	950	0,8665	1,4799	147,0	2,6	(1,6)	(21)	77	-
95 D hydrliert	890	0,8679	1,4897	139,0	4,0	(4)	(34)	62	-

Diese Zahlen geben Anlass zu den folgenden Bemerkungen:

1. Auch nach Hydrieren enthalten die untersuchten Muster noch einige Prozente C in Aromatstruktur. Es ist offenbar schwer, die letzten Reste Aromat vollkommen zu hydrieren. Dieselbe Erscheinung haben wir auch beim Hydrieren unserer alkylierten Aromate bemerkt. Durch wiederholtes Hydrieren mit jedesmal frischem Katalysator kommt man wohl zu einem Produkt mit den Eigenschaften vollkommen gesättigter Stoffe. Diese Analogie weist vielleicht darauf hin, dass auch in diesen synthetischen Ölen die vorhandenen Aromate in starkem Masse alkylirt sind.
2. Die Übereinstimmung zwischen den Analysen, berechnet vor und nach Hydrieren, ist sehr gut, sodass wir glauben auch die Ringanalysen, berechnet mit nicht-hydrierten Produkten, als zuverlässig annehmen zu dürfen.

3. Bei den untersuchten Stoffen war das Verhältnis Aromat : Gesamtmenge Aromat + Naphthen immer dasselbe und zwar etwa 30%. Mittels einer eingehenden Analyse des Spaltdestillats werden wir prüfen, ob dieses Verhältnis darin vielleicht ähnlich ist.
4. Die Anzahl Ringe pro Molekül beträgt bei den Versuchen 78 (Cyclohexen) und 79 (Hexadien-2.4) 0,6 Punkte mehr als bei dem Blindversuch 90. Dies gilt sowohl für die Öle A wie B, die übrigens genau dieselbe Analyse ergeben, auch nach Hydrieren. Vergleicht man die Öle C mit dem unbehandelten Schlammöl 95 D, so findet man dieselbe Differenz von 0,6 Punkten.

Wir hatten 5 Gew.% Cyclohexen zugesetzt. Auf die gemessenen Molekulargewichte von 950-1000 (entsprechend C<sub>70</sub>) bedeutet dies 3,5 C-Atome pro Molekül in Ringstruktur, bei einem Sechsering also 0,6 Ringe pro Molekül!

Vergleicht man die Prozentsätze C in Aromat- und Naphthenstruktur, so findet man bei 78 und 79 für beide eine Zunahme in bezug auf Versuch 90.

5. Die Öle der Polymerisationsversuche mit dem noch nicht eingedampften Spaltdestillat enthalten mehr Ringe als die von Versuch 90. Sie enthalten sogar mehr als die unter Zusatz von Cyclohexen oder Hexadien bereiteten.

#### SCHLUSSFOLGERUNG:

Zusammenfassend kommt man zu der Schlussfolgerung, dass die geringe Zunahme im Ringgehalt bei den Versuchen 78 und 79, obwohl anscheinend in sehr guter Übereinstimmung mit der zugesetzten Menge Cyclohexen (oder Hexadien nach Ringschluss), auch ganz gut aus einer geringen Veränderung im Spaltdestillat erklärt werden könnte, denn

1. bleibt das Verhältnis Aromat : Naphthen unverändert;
2. ergab eine verhältnismässig geringe Veränderung des Spaltdestillats durch Verdampfung bei Lagerung noch viel grössere Veränderung im Ringgehalt. Aus der Tatsache, dass die Versuche 78 und 79 was das Datum betrifft gerade zwischen den Versuchen 33-59 und 90-95 liegen (die Polymerisationsversuche werden fortlaufend nummeriert), wäre abzuleiten, dass es nicht unmöglich ist, dass das Spaltdestillat gerade an dem Augenblick intermediäre Eigenschaften hatte.

März 1944.

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

(Ir. J. Verheus).

UNTERSUCHUNGSTHEMA: BEHANDLUNG VON SPALTDESTILLATEN  
MIT CHEMISCHEN AGENZIEEN.

EINLEITUNG:

Die Vorbehandlung eines Rhenania Spaltdestillats mit U.O.P. Phosphorsäurekatalysator bei 150°C lieferte ein Produkt mit ungünstigen Polymerisationseigenschaften, was wahrscheinlich auf das Auftreten von Isomerisationsreaktionen zurückzuführen ist. Wir beschlossen daher die Behandlung noch einmal unter mildereren Bedingungen (Zimmertemperatur) zu versuchen.

Weiter wurde der Effekt einer Vorbehandlung mit Zinkchlorid studiert.

ZUSAMMENFASSUNG DER UNTERSUCHUNG:

350 g Spaltdestillat V 1191 (abdestilliert bis auf 75°C) wurden während 6 Stunden mit 10 Gew.-% U.O.P. Phosphorsäurekatalysator bei Zimmertemperatur vorbehandelt. An der Oberfläche des Katalysators trat Schwarzfärbung auf, während auch das Spaltdestillat etwas dunkler wurde. Infolge dieser Behandlung fiel die Bromzahl des Produktes ein wenig, sodass vermutlich einige Polymerisation aufgetreten ist. Beim darauf ausgeführten normalisierten Polymerisationsversuch stellte sich heraus, dass die Polymerisation ein wenig schneller verlief als beim unbehandelten Spaltdestillat.

Wir führten ausserdem eine Vorbehandlung mit 5 Gew.-% wasserfreiem Zinkchlorid während 6 Stunden bei etwa 150°C aus. Das Spaltdestillat verfärbte sich hierbei rotbraun, während die Bromzahl etwa 28% fiel. Es hat also eine ziemlich bedeutende Polymerisation stattgefunden. Der Verlauf des normalisierten Polymerisationsversuchs war nahezu dem des unbehandelten Produktes analog.

SCHLUSSFOLGERUNG:

Bei Vorbehandlung eines Rhenania Spaltdestillats mit U.O.P. Phosphorsäurekatalysator bei Zimmertemperatur wird ein Produkt erhalten, das etwas günstigere

Polymerisationseigenschaften besitzt als das ursprüngliche Spaltdestillat.

Eine Vorbehandlung mit wasserfreiem Zinkchlorid bei 150°C führt zu einer ziemlich bedeutenden Polymerisation. Das so erhaltene Produkt hat hinsichtlich der Aluminiumchloridpolymerisation jedoch keine günstigeren Eigenschaften erhalten.

#### GEPLANTE WEITERE UNTERSUCHUNG:

Die Bestimmung der Oxydationskurven der vorbehandelten Spaltdestillate konnte wegen Erkrankung des betreffenden Experimentators noch nicht ausgeführt werden. Aus demselben Grunde konnten die Versuche betreffend eine Chlorbehandlung der Spaltdestillate noch nicht beendet werden.