

001452

30/1139  
54

G E H E I M .

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

Monatsbericht April 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 230-243
- IV Voltolisierung
- V Papierleimung
- VI Die kontinuierliche Herstellung von Kalkseifenfetten 27
- VII SYNTHESE
- A Analyse und Kennzeichnung der Grundstoffe für die Spaltung der Grundstoffe für die Polymerisation der Syntheseöle
- B Spalten  
Einfluss der Grundstoffe und der Spaltbedingungen auf die Zusammensetzung und Polymerisationseignung der Spaltdestillate
- C Polymerisieren 64-80  
Einfluss der Polymerisationsbedingungen und der Zusätze von flüssigem Kohlenwasserstoff- oder Nichtkohlenwasserstoffmaterial auf den Polymerisationsvorgang und die Eigenschaften der Polymerisate

Seite

- D Ausscheidung unerwünschter Komponenten  
aus den Grundstoffen der Spaltung oder  
Polymerisation 31-32
- E Gaspolymerisation
- F Herstellung synthetischer Schmieröle  
auf anderem Wege als durch Spalten und  
Polymerisieren mit  $\text{AlCl}_3$

April 1944.

III. KONSTITUTION VON SCHMIERÖLEN.

(Dr. G. W. Nederbragt)

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

Hohe Temperaturen verursachen in der Regel niedrige Viskositäten. Nun ist es bei niedrigen Viskositäten sehr erwünscht die Größenordnung der kinetischen Energie der strömenden Flüssigkeit zu kennen. Bei Viskositätsmessungen mit Ausströmkapillaren bringt man für die kinetische Energie eine Korrektur an, die Hagenbach Korrektur, oder beschränkt man sich zu Ausströmzeiten, die über die, wobei die Hagenbach Korrektur eine Rolle spielt, hinausgehen.

Will man die Hagenbach Korrektur kleiner als 1 ‰ halten, so sind zum Messen niedriger Viskositäten sehr enge Kapillaren mit langen Ausströmzeiten notwendig.

Ein Vorzug des Viskosimeters mit Fallkörper ist, dass mit Fallzeiten gearbeitet werden kann, die wesentlich kürzer sind als die oben erwähnten Ausströmzeiten.

Selbstverständlich ist man auch für die Fallzeiten an einer Grenze gebunden, unter der die kinetische Energie eine Rolle zu spielen anfängt. Welche Fallzeiten noch zulässig sind, ist aus nachstehenden Berechnungen ersichtlich, die in Zusammenarbeit mit Herrn Boelhouwer zusammengestellt wurden. Die von uns angewandte Formel für die Fallgeschwindigkeit (13) wurde bereits von Dr. R. N. J. Saal in früheren Untersuchungen benutzt.

ZUSAMMENFASSUNG DER UNTERSUCHUNG:

Fallkörper und Kapillare sind rotationssymmetrisch mit Radien  $r_1$  und  $r_2$ . Wird in der Spalte zwischen beiden eine Zylinderoberfläche gedacht mit Strahl  $r$  und Länge  $l$  des Fallkörpers, so ist diese Oberfläche  $2\pi r l$ , und die Kraft, welche die Flüssigkeit an der einen Seite auf die Flüssigkeit an der anderen Seite ausübt  $2\pi r l \cdot \eta \frac{dv}{dr}$ , wenn  $\eta$  die Viskosität und  $v$  die Geschwindigkeit der Flüssigkeit ist. Für Zylinder mit verschiedenem Radius wird die genannte Kraft verschieden sein infolge der Druckdifferenz  $P$  an den Enden der Spalte, und zwar gilt:

$$d \cdot (2\pi r \eta \frac{dv}{dr}) = -2\pi r dr P \dots \dots \dots (1)$$

Zur Vereinfachung wird statt r die Variable  $0 = \pi r^2$  eingeführt, wodurch man erhält:

$$d (4\pi \eta O \frac{dv}{dO}) = -PdO \dots \dots \dots (2)$$

$$4\pi \eta O \frac{dv}{dO} = -PO + K \dots \dots \dots (3)$$

$$4\pi \eta v = -PO + K \ln O + K^* \dots \dots \dots (4)$$

1. Bei der Wand der Kapillare, also für  $O = O_2$  ist die Geschwindigkeit  $v = 0$ , woraus folgt

$$K^* = PO_2 - K \ln O_2 \dots \dots \dots (5)$$

sodass geschrieben werden kann:

$$4\pi \eta v = P(O_2 - O) + K(\ln O - \ln O_2) \dots \dots \dots (6)$$

2. Beim Fallkörper, also für  $O = O_1$  ist die Geschwindigkeit v der Flüssigkeit der Geschwindigkeit V des Fallkörpers gleich, woraus folgt

$$4\pi \eta V = P(O_2 - O_1) + K(\ln O_1 - \ln O_2) \dots \dots \dots (7)$$

sodass in (6) P eliminiert werden kann:

$$v = V \frac{O_2 - O}{O_2 - O_1} - \frac{K}{4\pi \eta} \frac{O_2 - O}{O_2 - O_1} \ln \frac{O_1}{O_2} + \frac{K}{4\pi \eta} \ln \frac{O}{O_2} \dots \dots \dots (8)$$

3. Das scheinbare Gewicht des Fallkörpers, d.h. die Gewichts-differenz zwischen Fallkörper und verdrängter Flüssigkeit macht Gleichgewicht mit  $PO$ , dem Druck unter dem Fallkörper mal eine Oberfläche  $O$ , gekennzeichnet durch  $\frac{dv}{dO} = 0$ , also nach (3)  $PO = K$ .

Daraus folgt also, dass  $K$  dem scheinbaren Gewicht des Fallkörpers gleich ist.

4. Die Menge Flüssigkeit, welche durch die Spalte nach oben strömt, ist vom Fallkörper verdrängt worden. Dies ergibt die Bedingung

$$\int_{O_1}^{O_2} v dO = -O_1 V \dots \dots \dots (9)$$

oder mit Hilfe von (8):

$$\int_{0_1}^{0_2} \left( v \frac{0_2 - 0}{0_2 - 0_1} - \frac{K}{4\pi l \eta} \frac{0_2 - 0}{0_2 - 0_1} \ln \frac{0_1}{0_2} + \frac{K}{4\pi l \eta} \ln \frac{0}{0_2} \right) d0 = -0_1 v \dots (10)$$

Wenn für  $\frac{0}{0_2} = x$  und  $\frac{0_1}{0_2} = z$  geschrieben wird, kann man (10) ändern in:

$$\int_z^1 \left( v \frac{1-x}{1-z} - \frac{K}{4\pi l \eta} \frac{1-x}{1-z} \ln z + \frac{K}{4\pi l \eta} \ln x \right) dx = -zv \dots (12)$$

$$\left[ -\frac{v}{2} \frac{(1-x)^2}{1-z} + \frac{K}{8\pi l \eta} \frac{(1-x)^2}{1-z} \ln z + \frac{K}{4\pi l \eta} x \ln x - \frac{K}{4\pi l \eta} x \right]_z^1 = -zv$$

$$-\frac{K}{4\pi l \eta} + \frac{v}{2}(1-z) - \frac{K}{8\pi l \eta} (1-z) \ln z - \frac{K}{4\pi l \eta} z \ln z + \frac{K}{4\pi l \eta} z = -zv$$

$$\frac{v}{2} (1+z) - \frac{K}{8\pi l \eta} (1+z) \ln z - \frac{K}{4\pi l \eta} (1-z) = 0$$

$$v = \frac{K}{2\pi l \eta} \left( \frac{1-z}{1+z} + \frac{1}{2} \ln z \right) \dots (13)$$

(13) gibt die Beziehung zwischen Fallgeschwindigkeit, Viskosität und Apparaturgrößen.

Wird (13) eingesetzt in (8), so findet man die Flüssigkeitgeschwindigkeit an jeder Stelle der Spalte:

$$v = \frac{K}{2\pi l \eta} \left( \frac{1-x}{1+z} + \frac{1}{2} \ln x \right) \dots (14)$$

oder wohl

$$v = v \frac{\frac{1-x}{1+z} + \frac{1}{2} \ln x}{\frac{1-z}{1+z} + \frac{1}{2} \ln z} \dots (15)$$

In Abb. 6012-B4 ist dargestellt, wie  $\frac{v}{V}$  in der Spalte verläuft bei verschiedenen Spaltenbreiten, also für verschiedene  $z = \frac{0_1}{0_2}$ .

Die kinetische Energie der Flüssigkeit mit Dichte, die pro Sekunde durch die Spalte hindurchströmt, ist

$$0_2 \int_{0_1} \frac{1}{2} \rho |v^3| dO \dots \dots \dots (16)$$

Wenn dafür gesorgt wird, dass die kinetische Energie klein ist in bezug auf die Gesamtenergie, kann unentschieden bleiben für welchen Teil der kinetischen Energie korrigiert werden muss. Wir verlangen also, dass die kinetische Energie klein ist in bezug auf die pro Sekunde verbrauchte Energie KV, wobei für K geschrieben werden kann Dichtedifferenz Fallkörper/Öl mal Inhalt Fallkörper mal Beschleunigung der Schwerkraft, sodass

$$KV = (\rho_v - \rho_o) 0_1 l g V \dots \dots \dots (17)$$

Mit Hilfe von (15) und  $dO = 0_2 dx$  wird gefunden:

$$\frac{\text{Kinetische Energie}}{\text{Gesamtenergie}} = \frac{\rho_o}{\rho_v - \rho_o} \frac{1}{g} \frac{v^2}{l} \cdot \frac{1}{2z} \int_z^1 \left| \frac{(1-x)}{(1+z)} + \frac{1}{2} \ln x \right|^3 \left| \frac{(1-x)}{(1+z)} + \frac{1}{2} \ln z \right|^3 dx \dots (18)$$

Das Integral in (18) wurde für eine Anzahl Werte von z berechnet, indem erst für eine genügende Anzahl Punkte das Integrand ausgerechnet wurde. Die Werte sind in nachstehender Tabelle zusammengefasst. Darauf war auch einfach zu berechnen bei welchen Werten von

$$v \sqrt{\frac{\rho_o}{\rho_v - \rho_o} \cdot \frac{1}{l} \cdot \frac{1000}{g}} \dots \dots \dots (19)$$

die kinetische Energie gerade 1 ‰ der Gesamtenergie beträgt. Der Wert der Wurzelform ist bei den meisten Viskosimetern mit Fallkörper von der Grössenordnung 1, wenn cm und Sek. benutzt werden.

Geschwindigkeitsverhältnisse in der Spalte des  
Fallkörpersviskosimeters bei verschiedenen Spaltbreiten

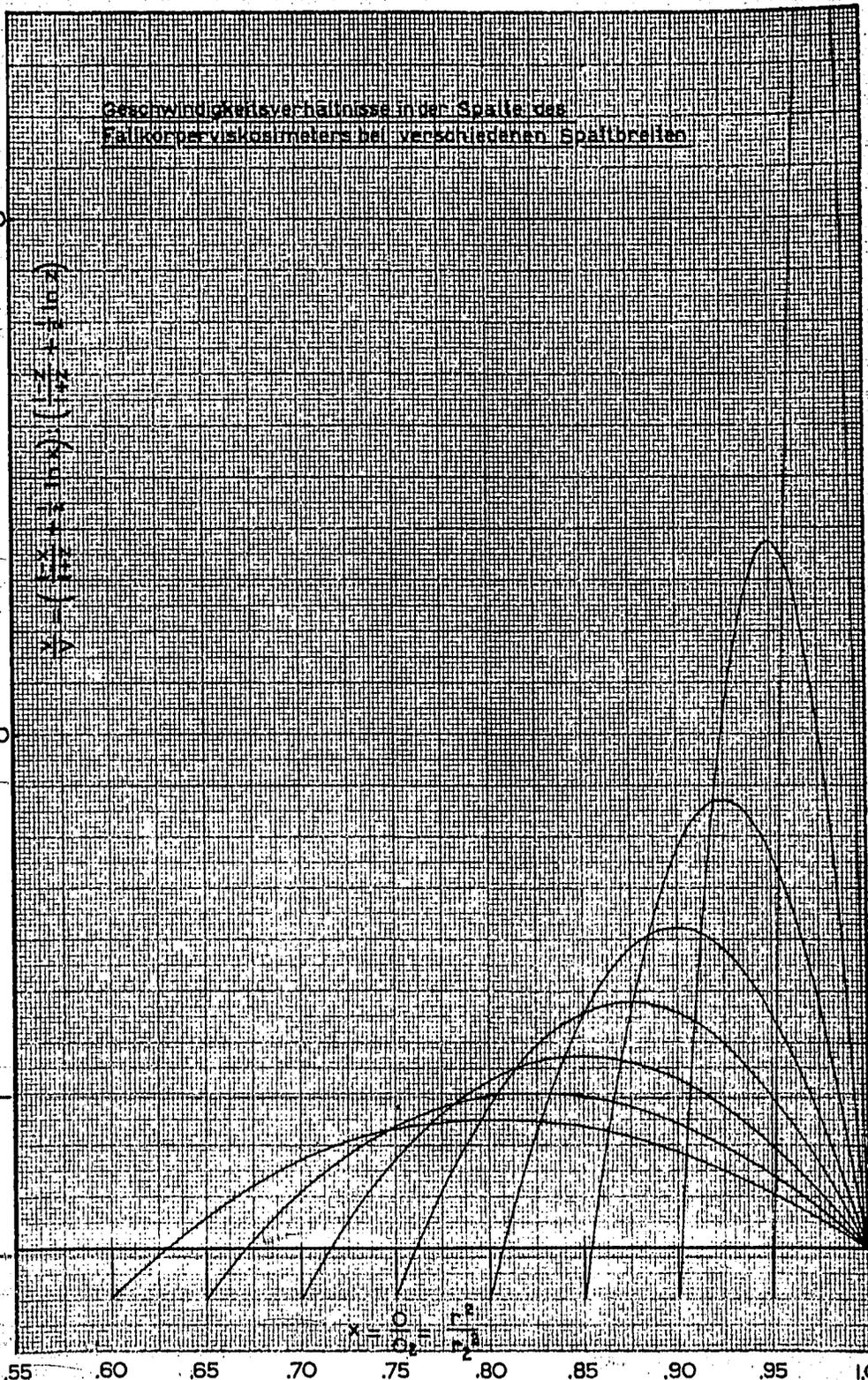
20

$\frac{v(r, z)}{v_0}$   
 $\frac{v(r, z)}{v_0} = \frac{v(r, z)}{v_0}$   
 $\frac{v(r, z)}{v_0}$

10

0.55 0.60 0.65 0.70 0.75 0.80 0.85 0.90 0.95 1.00

$$x = \frac{0}{0.2} = \frac{r^2}{r_0^2}$$



$z = \frac{r_1}{r_2} = \frac{r_1^2}{r_2^2}$	$= \frac{1-z}{1+z} + \frac{1}{2} \ln z$	$\frac{1}{2z} \int \left( \frac{1-x}{1+z} + \frac{1}{2} \ln x \right)^3 dx$	$v \sqrt{\frac{\rho_0}{\rho_v - \rho_0} \cdot \frac{1}{l} \cdot \frac{1000}{g}}$	$\frac{\eta}{d_1^2} \sqrt{\frac{1}{\rho_0(\rho_v - \rho_0)} \cdot \frac{g}{1000}}$
<p>wobei die kin. Energie 1 ‰ beträgt</p>				
<p>0,60 0,65 0,70 0,75 0,80 0,85 0,90 0,95</p>	<p>46 65 94 146 241 454 1080 4500</p>	<p>2,16 3,16 4,81 7,84 13,4 26,1 64,7 272</p>	<p>0,680 0,562 0,456 0,357 0,273 0,196 0,124 0,0606</p>	<p>1,00 0,729 0,513 0,343 0,211 0,114 0,049 0,0118</p>

Die vierte Spalte der Tabelle macht es möglich zu beurteilen welche Fallgeschwindigkeiten man zulassen wird. Mit Hilfe von (13) kann geschrieben werden:

$$v \sqrt{\frac{\rho_0}{\rho_v - \rho_0} \frac{1}{l} \frac{1000}{g}} = \frac{d_1^2}{\eta} \sqrt{\rho_0 (\rho_v - \rho_0) \frac{1}{l} \frac{g}{1000}}$$

$$\dots \frac{1}{8} \left( \frac{1-z}{1+z} + \frac{1}{2} \ln z \right) \cdot 10^3 \dots (20)$$

Hieraus wurde

$$\frac{\eta}{d_1^2} \sqrt{\frac{1}{\rho_0 (\rho_v - \rho_0)} \cdot \frac{1000}{g}} \dots (21)$$

berechnet, in der  $d_1$  der Durchmesser des Fallkörpers ist. Die so erhaltene fünfte Spalte der Tabelle ermöglicht eine Beurteilung bei welchen Viskositäten die kinetische Energie-Korrektur anfängt eine Rolle zu spielen. Statt der Tabelle kann auch die Abbildung benutzt werden.

Jetzt erübrigt noch zu erklären wozu die zweite Spalte der Tabelle dient. Durch Differentiation von (15) wird leicht gefunden:

$$r \frac{dv}{dr} = 2x \frac{dv}{dx} = v \frac{1+z-2x}{1+z} : \left( \frac{1-z}{1+z} + \frac{1}{2} \ln z \right) \dots (22)$$

An der Wand des Fallkörpers wird der letzte Teil

$$v \frac{1-z}{1+z} : \left( \frac{1-z}{1+z} + \frac{1}{2} \ln z \right) \dots (23)$$

und an der Wand der Kapillare dasselbe mit entgegengesetztem Zeichen. Die Funktion von  $z$ , welche in (23) vorkommt, ist in der zweiten Spalte der Tabelle gegeben, sodass Werte von  $\frac{dv}{dr}$  leicht berechnet werden können.

Wir gehen jetzt dazu über in den Formeln die passenden numerischen Werte auszufüllen. Durch Auswägen mit Quecksilber wurde für den mittleren Durchmesser der Kapillare der Wert 0,1010 cm festgestellt. Bisher wurden zwei verschiedene Fallkörper mit einem Durchmesser von 0,090 cm benutzt, sowie ein Fallkörper mit einem Durchmesser von 0,080 cm. Mit Hilfe von (13) berechnete Fallgeschwindigkeiten in Wasser erweisen sich als mehr als 10% höher als die gemessenen Werte. Dies wird verursacht durch den spitzen Kopf der Fallkörper, der es erforderlich macht einen kleineren Durchmesser einzusetzen als den des zylindrischen Teils.

Der Durchmesser, der einzusetzen ist um mit (13) die richtige Fallgeschwindigkeit in Wasser von 25°C zu finden, war:

für Fallkörper von	0,090 cm	{	Eichkonstante	0,00487	0,0887 cm
"	"	"	"	0,00510	0,0886 "
"	"	"	"	0,0275	0,0785 "

Zu diesen "mittleren" Durchmessern, welche die richtigen Fallgeschwindigkeiten ergeben, gehören die z-Werte: 0,772, 0,769 und 0,605.

Mit Abb.6013-B4 wurde gefunden, dass die kinetische Energie 1 %<sub>00</sub> beträgt bei Fallgeschwindigkeiten in Kohlenwasserstoffen von 0,5 bzw. 0,6 und 1,3 cm/Sek.

Dabei ist  $\frac{dv}{dr-1}$  an der Wand des Fallkörpers 2000, 2400 bzw. 1600 Sek.<sup>-1</sup>.

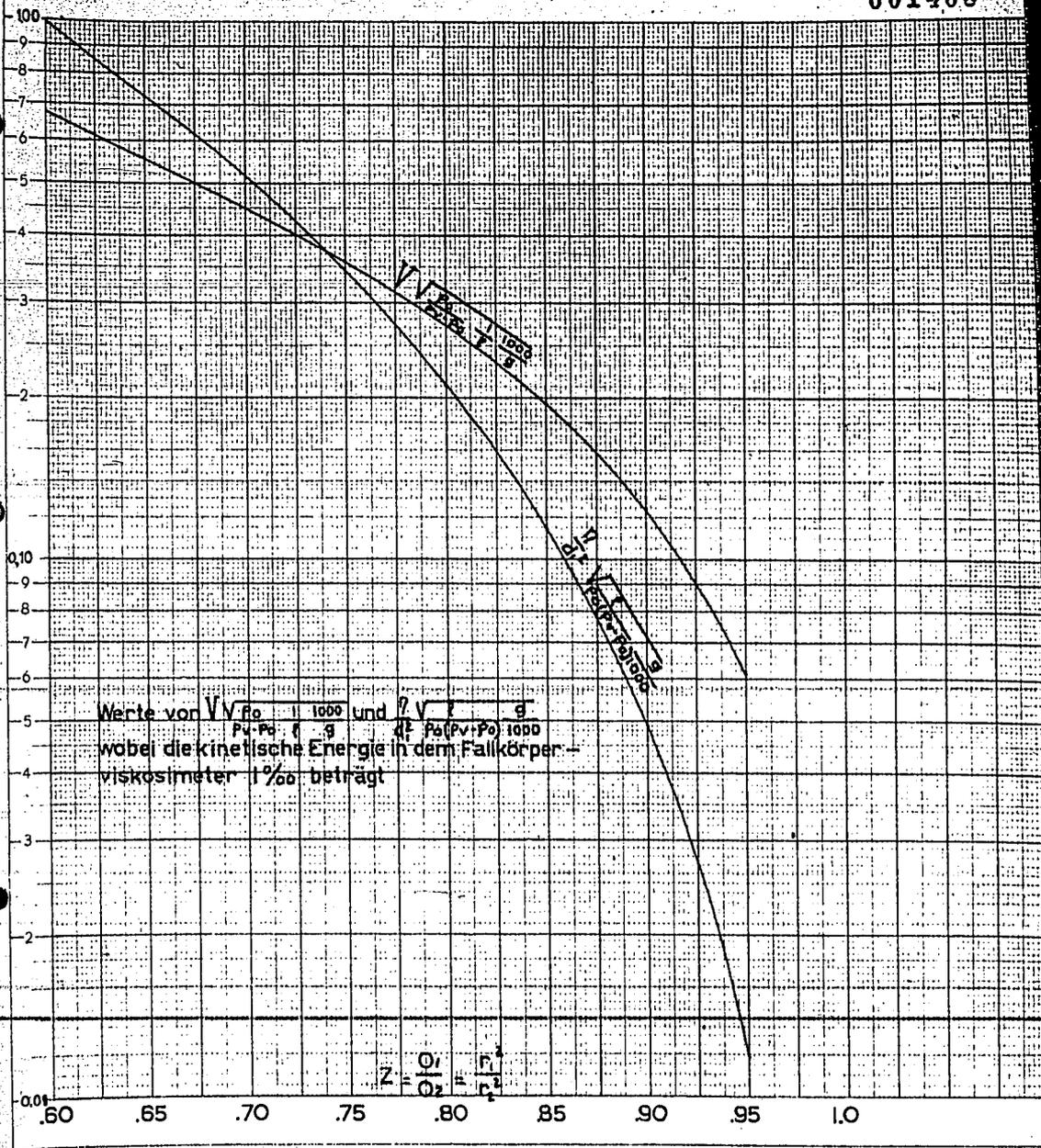
Schliesslich wurde noch die Grössenordnung der kinetischen Energie in den Versuchen von Bridgman geprüft, wobei das Fallrohr einen Durchmesser 0,6 cm hatte. Für n.Pentan war die Fallgeschwindigkeit bei 30°C etwa 1,3 cm/Sek. bei einem Fallkörpergewicht von 1,014 g und einer geschätzten Länge von 1,6 cm. Aus diesen Daten wurde abgeleitet, dass z 0,90-0,91 und die kinetische Energie gut 2% war.

#### SCHLUSSFOLGERUNG:

Beim Fallkörperviskosimeter können die Messzeiten im Vergleich zu denen beim Ausströmviskosimeter kurz sein, ohne dass die kinetische Energie eine merkliche Rolle spielt. In der Regel werden also Korrekturen für kinetische Energie vermieden werden können, sodass man auch die Frage umgehen kann welcher Teil in Rechnung zu bringen ist. Bei den bisherigen Messungen betrug die kinetische Energie weniger als 1 %<sub>00</sub>.

#### GEPLANTE WEITERE UNTERSUCHUNG:

Der Viskositätsverlauf einiger alkylierter Naphthaline wird geprüft werden.



		z = 0.60								z = 0.65				z = 0.70				z = 0.75				z = 0.80				z = 0.85			
x	1/ln x	I	II	III	IV	I	II	III	IV	I	II	III	IV	I	II	III	IV	I	II	III	IV	I	II	III	IV				
0.60	0.25542	0.25000	-0.00542	-1	1																								
.61	.24715	.24375	-.00340	-.63	.3																								
.62	.23902	.23750	-.00152	-.28	.0																								
.63	.23102	.23125	+.00023	+.04	.0																								
.64	.22315	.22500	+.00185	+.54	.0																								
.65	.21540	.21875	.335	.62	.2	0.21212	-0.00320	-1	1																				
.66	.20776	.21250	.474	.87	.7	.20606	-.00170	-.52	.1																				
.67	.20025	.20625	.600	1.11	1.4	.20000	-.00025	-.08	.0																				
.68	.19283	.20000	.717	1.32	2.3	.19394	+.00111	+.34	.0																				
.69	.18553	.19375	.822	1.82	3.5	.18708	+.00235	.72	.4																				
.70	.17834	.18750	.916	1.69	4.0	.18182	.348	1.06	1.2	0.17647	-0.00187	-1	1																
.71	.17124	.18125	1001	1.05	6.5	.17576	.452	1.30	2.6	.17059	-.00065	-.35	.0																
.72	.16426	.17500	1074	1.98	7.8	.16970	.544	1.66	4.6	.16471	+.00045	+.24	.0																
.73	.15736	.16875	1139	2.10	9.3	.16364	.628	1.92	7.0	.15902	.00146	.76	.5																
.74	.15056	.16250	1194	2.20	10.6	.15758	.702	2.14	9.8	.15294	.00238	1.27	2.1																
.75	.14384	.15625	1241	2.29	12.0	.15152	.768	2.34	12.9	.14706	.322	1.72	5.1	0.14286	-0.00090	-1	1												
.76	.13722	.15000	1270	2.36	13.1	.14545	.823	2.51	15.8	.14116	.396	2.12	9.5	.13714	-.00008	-.08	.0												
.77	.13063	.14475	1307	2.41	14.0	.13939	.871	2.66	18.8	.13529	.461	2.47	15.0	.13143	+.00075	+.77	.4												
.78	.12424	.13750	1326	2.45	14.7	.13333	.909	2.77	21.3	.12941	.517	2.76	21.1	.12571	.147	1.50	3.4												
.79	.11786	.13125	1339	2.47	15.1	.12727	.941	2.87	23.7	.12353	.567	3.03	27.9	.12000	.214	2.18	10.4												
.80	.11157	.12500	1343	2.48	15.3	.12121	.964	2.94	25.5	.11765	.608	3.25	34.4	.11429	.272	2.78	21.4	0.11111	-0.0004606	-1	1								
.81	.10536	.11875	1339	2.47	15.1	.11515	.979	2.99	26.7	.11176	.640	3.42	40.1	.10857	.321	3.28	35.2	.10356	+.00020	+.43	0								
.82	.09923	.11250	1327	2.45	14.7	.10909	.926	3.01	27.2	.10388	.665	3.56	45.0	.10266	.363	3.70	50.0	.10000	.77	1.67	5								
.83	.09316	.10625	1309	2.42	14.2	.10303	.907	3.01	27.3	.10000	.694	3.66	48.9	.09714	.396	4.06	67.0	.09444	.128	2.78	21								
.84	.08710	.10000	1282	2.37	13.3	.09697	.979	2.99	26.7	.09412	.694	3.71	51.1	.09113	.425	4.34	81.6	.08889	.171	3.71	51								
.85	.08126	.09375	1249	2.30	12.2	.09091	.965	2.94	25.5	.08824	.690	3.73	52.9	.08571	.445	4.54	93.6	.08333	.207	4.49	91	0.08100	-0.0001784	-1	1				
.86	.07541	.08750	1209	2.23	11.1	.08485	.944	2.88	23.9	.08235	.694	3.71	51.1	.08000	.459	4.60	102.0	.07778	.237	5.15	137	.07568	+.00027	+1.51	4				
.87	.06963	.08125	1162	2.14	9.8	.07879	.916	2.79	21.8	.07624	.694	3.66	48.9	.07429	.466	4.76	107.5	.07222	.259	5.62	179	.07027	.64	3.99	46				
.88	.06392	.07500	1108	2.04	8.5	.07273	.881	2.69	19.4	.07059	.667	3.57	45.4	.06857	.465	4.74	106.8	.06667	.275	5.97	213	.06486	.94	5.27	146				
.89	.05827	.06875	1048	1.93	7.2	.06667	.840	2.56	16.8	.06471	.644	3.44	40.8	.06286	.459	4.63	102.0	.06111	.284	6.17	234	.05946	.119	6.67	299				
.90	.05260	.06250	982	1.81	5.9	.06061	.793	2.42	14.2	.05882	.614	3.26	35.4	.05714	.446	4.55	94.3	.05555	.287	6.23	242	.05405	.137	7.68	453				
.91	.04716	.05625	909	1.68	4.7	.05455	.739	2.25	11.5	.05294	.578	3.09	29.5	.05143	.427	4.36	82.7	.05000	.284	6.17	234	.04865	.149	8.35	503				
.92	.04169	.05000	831	1.53	3.6	.04848	.679	2.07	8.9	.04706	.537	2.87	23.7	.04571	.402	4.10	69.0	.04444	.275	5.97	213	.04324	.155	8.69	656				
.93	.03629	.04375	746	1.38	2.6	.04242	.613	1.87	6.5	.04118	.489	2.61	17.9	.04000	.371	3.79	54.3	.03889	.260	5.64	180	.03784	.155	8.69	656				
.94	.03094	.03750	656	1.21	1.8	.03536	.542	1.65	4.5	.03329	.435	2.33	12.6	.03229	.335	3.42	40.0	.03333	.239	5.19	140	.03243	.149	8.35	503				
.95	.02555	.03125	560	1.03	1.1	.03030	.465	1.42	2.9	.02941	.376	2.01	8.1	.02829	.292	2.90	26.5	.02778	.213	4.62	99	.02703	.137	7.74	463				
.96	.02041	.02500	459	.85	.6	.02424	.383	1.17	1.6	.02353	.312	1.67	4.6	.02286	.245	2.50	15.6	.02222	.181	3.93	61	.02162	.121	6.70	312				
.97	.01523	.01875	352	.65	.3	.01818	.295	.90	.7	.01765	.242	1.29	2.2	.01714	.191	1.95	7.4	.01667	.144	3.13	31	.01622	.99	5.55	171				
.98	.01010	.01250	240	.44	.1	.01212	.202	.62	.2	.01176	.166	.89	.7	.01143	.133	1.36	2.5	.01111	.101	2.19	11	.01081	.71	3.90	63				
.99	.00502	.00625	123	.23	.0	.00606	.104	.32	.0	.00580	.06	.46	.1	.00571	.69	.70	.4	.00556	.54	1.17	2	.00541	.39	2.19	10				

I  $\frac{1-x}{1+z}$

II  $\frac{1-x}{1+z} + \frac{1}{2} \ln x$

III  $-\left(\frac{1-x}{1+z} + \frac{1}{2} \ln x\right) : \left(\frac{1-z}{1+z} + \frac{1}{2} \ln z\right)$

IV  $\left(\frac{1-x}{1+z} + \frac{1}{2} \ln x\right)^3 : \left(\frac{1-z}{1+z} + \frac{1}{2} \ln z\right)^3$

$\int$ kolom IV = 2.59	$\int$ kolom IV = 4.11	$\int$ kolom IV = 6.74	$\int$ kolom IV = 11.8	$\int$ kolom IV = 21.4	$\int$ kolom IV = 44.4
$\frac{2.59}{2z} = 2.16$	$\frac{4.11}{2z} = 3.16$	$\frac{6.74}{2z} = 4.01$	$\frac{11.8}{2z} = 7.04$	$\frac{21.4}{2z} = 13.4$	$\frac{44.4}{2z} = 26.1$

x	-1/2 ln x	z = 0.90				z = 0.95			
		I	II	III	IV	I	II	III	IV
0.90	0.0526603	0.0526316	-0.0000487	-1	1				
.905	.0499101	.0500000	+ .000090	-1.85	6				
.91	.0471553	.0473684	+ .000213	4.37	84				
.915	.0444156	.0447368	321	6.59	286				
.92	.0416808	.0421053	414	8.50	614				
.925	.0389808	.0394737	493	10.12	1037				
.93	.0362854	.0368421	557	11.44	1496				
.935	.0336044	.0342105	606	12.44	1927				
.94	.0309376	.0315789	641	13.16	2280				
.945	.0282852	.0289474	662	13.59	2512				
.95	.0256467	.0263158	669	13.74	2592	0.0256410	-0.0000057	-1	1
.955	.0230219	.0236842	662	13.59	2512	.0230769	+ .0000550	+9.6	900
.96	.0204110	.0210526	642	13.18	2291	.0205128	1018	17.9	5700
.965	.0178136	.0184211	607	12.46	1936	.0179487	1351	23.7	13300
.97	.0152296	.0157895	560	11.50	1521	.0153046	1550	27.2	20100
.975	.0126589	.0131579	499	10.25	1076	.0128205	1616	28.4	22800
.98	.0101013	.0105263	425	8.73	665	.0102564	1551	27.2	20100
.985	.0075569	.0078947	338	6.94	334	.0076923	1354	23.8	13400
.99	.0050252	.0052632	238	4.09	117	.0051282	1030	18.1	5900
.995	.0025062	.0026316	125	2.57	17	.0025641	579	10.2	1000
		kolom IV =		116.5		kolom IV =		516	
				$\frac{116.5}{2x} = 64.7$				$\frac{516}{2x} = 272$	

April 1944.

III. KONSTITUTION VON SCHMIERÖLEN.

(M. J. van der Zijden)

UNTERSUCHUNGSTHEMA: MESSVERFAHREN FÜR OXYDATIONSBESTÄNDIGKEIT UND KORROSION.  
a. Oxydationsbeständigkeit.

Wie aus Diagramm 5981-B4 (siehe Märzbericht Seite III-223) ersichtlich, hat die Flüchtigkeit des Öles einen grossen Einfluss auf die Oxydationszeit bei 300°C.

Als erster Versuch den überwiegenden Einfluss der Flüchtigkeit etwas zu vermindern, setzten wir die Oxydationstemperatur von 300°C auf 250°C herab.

Wir untersuchten an erster Stelle eine enge Fraktion aus venezolanischem Öl und eine Fraktion aus demselben Grundstoff mit gleicher Verdampfbarkeit bei 300°C, die mit Furfurol raffiniert worden war. Da diese Muster noch nicht eher untersucht worden waren, wurden sie auch bei 300°C gealtert.

Die Zusammensetzung der beiden Fraktionen und die Resultate der Alterung folgen nachstehend:

	Fraktion aus Concepcion Destillat TMC 8918	Fraktion aus Concepcion Furfurolraff. TMC 222
Spez. Gew. 15/4	0,926	0,900
Brechungsind. 20°C	1,5191	1,4962
Anilinpunkt	95,4°C	116°C
Mol. Gewicht	560	630
% C als Aromatring	20	8
% C " Naphthenr.	18	23
% C " Paraffin	62	69

Oxydationsversuche in gusseisernen Schalen.

Öl	Ver- such Temp. °C	Versuch beendet nach		Verdampfungs- verlust	
		St.	duplo	%	duplo
			St.		%
Conc. Dest.	300	7	7½	41	42
Conc. Furf. r.	300	7	7	41	40
Conc. Dest.	250	13½	14½	22	18
Conc. Furf. r.	250	18	17	26	27

Es stellt sich heraus, dass für obengenannte Ölfraktionen eine Herabsetzung der Oxydationstemperatur von 300°C auf 250°C tatsächlich den verlangten Effekt hat, nämlich, dass ein gewisser Unterschied in Oxydationsempfindlichkeit zwischen einer Rohdestillatfraktion und einem entsprechenden Raffinat gleicher Flüchtigkeit zustande kommt.

Wir führten weiter auch eine Serie Versuche aus bei 250°C mit BE<sub>3</sub>, CY<sub>2</sub> und Weissöl; diese Öle ergaben bei 300°C eine ähnliche Verdampfbarkeit.

Oxydationsversuche in gusseisernen Schalen  
bei 250°C

	Versuch beendet nach		Verdampfungs- verlust	
BE <sub>3</sub>	8 St.	duplo 9½ St.	86%	duplo 90%
CY <sub>2</sub>	8 "	" 9 "	83%	" 83%
CY <sub>2</sub>	8½ "	" 9½ "	84%	" 84%
Weisses Öl	7 "	" 7 "	89%	" 90%

Bei dieser Serie stellt sich heraus, dass die Flüchtigkeit der Öle so gross ist, dass auch bei 250°C keine Unterschiede auftreten. Es ergibt sich sogar, dass - vermutlich infolge der starken Verdampfung - die Oxydationszeit bei 250°C nahezu der bei 300°C gleich ist.

Für solche flüchtige Öle werden wir also zur Verminderung des Einflusses der Flüchtigkeit auf noch niedrigere Temperaturen übergehen müssen.

b. Oxydationsversuche in Glas bei 200°C.

Wir führten noch einige Oxydationsversuche mit Mineralöl aus unter abgeänderten B.A.M. Versuchsbedingungen zum Vergleich mit der ursprünglichen B.A.M. Probe.

	Frisches Öl	Ursprüngliche B.A.M. Probe	Abgeänderte B.A.M. Probe
<u>BE<sub>3</sub> TMC 3059</u>			
Visk. E 50	9.5	31 duplo 29½	28 duplo 31
Säurezahl		1.6 " 1.9	1.6 " 1.3
Verseifungszahl		6.2 " 6.8	6.0 " 5.9
Unl.ösl. 60/80 Benz.		etwa 2.8%	etwa 4.6%
<u>CY<sub>2</sub></u>			
Visk. E 50	9.0	16 duplo 12½	16½ duplo 17
Säurezahl		1.4 " 0.7	1.5 " 1.4
Verseifungszahl		4.0 " 2.0	4.0 " 4.1
Unl. 60/80 Benzin		0.3%	0.7%
<u>Rectiflow Heavy TMC 222</u>			
Visk. E 50	13.0	16 duplo 16.	16 duplo 15½
Säurezahl		1.5 " 1.4	1.4 " 1.3
Verseifungszahl		5.3 " 5.3	4.5 " 4.5
Unl. 60/80 Benzin		kein	kein

Obige Zahlen, kombiniert mit den im MHRzbericht, Seite III-223, erwähnten, weisen nach, dass die abgeänderte B.A.M. Probe eine Oxydation gibt, die in Intensität etwa der ursprünglichen B.A.M. Probe entspricht.

Wir werden diese abgeänderten Versuchsbedingungen denn auch beibehalten für die Untersuchung einer Anzahl reiner Stoffe.

### Korrosion.

Wir prüften noch einige Stoffe auf ihre korrosive Wirkung auf Cd-Ni.

Korrosion auf Cd-Ni pro 4 cm <sup>2</sup> (3 St., 130°C, 4.4 k/cm <sup>2</sup> )	Säurezahl nach Versuch
Polyester von Hexan	
Diol und Adipinsäure	80 mgr
Glykol	5 "
Glyzerin	5 "
	25
	0.4
	0.6

Es stellt sich heraus, dass die mehrwertigen Alkohole etwas oxydationsempfindlicher und also auch korrosiver auf Cd-Ni sind als z.B. Cetylalkohol.

Im Vergleich zu den anderen bisher untersuchten reinen Stoffen ist ihre Oxydationsbeständigkeit unter obigen Bedingungen doch noch auffallend gut.

April 1944.

III. KONSTITUTION VON SCHMIERÖLEN.

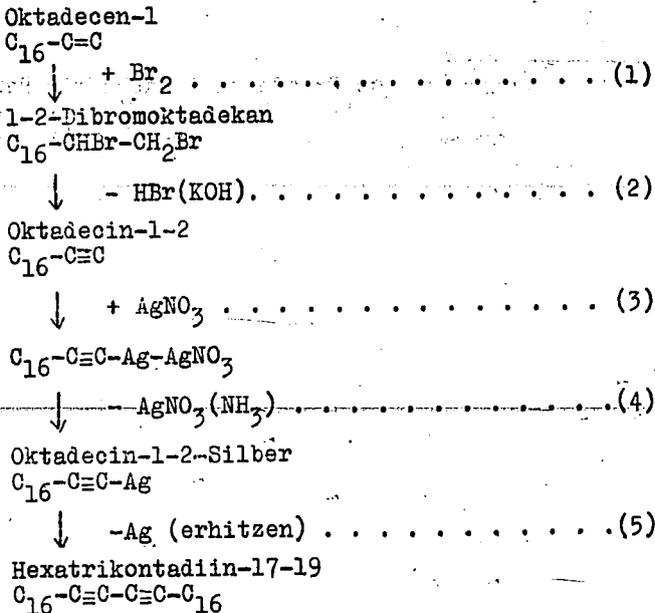
(Dr. G. Verberg.)

UNTERSUCHUNGSTHEMA: SYNTHESE VON REINEN KOHLENWASSERSTOFFEN.

Bereitung von Hexatriakontadiin 17-19.

EINLEITUNG:

Wir werden diesen Stoff nach untenstehendem Schema bereiten:



ZUSAMMENFASSUNG DER UNTERSUCHUNG:

Das benötigte Oktadecen-1 war bereitet durch Pyrolyse von Oktadecylstearat. Nach dem Verfahren von Meyer und Streuli <sup>1)</sup> haben wir dies gelöst in Tetrachlorkohlenstoff mit Brom (gleichfalls in Tetrachlorkohlenstoff gelöst) bei -5 bis 0°C reagieren lassen. Das dabei gebildete 1.2-Dibromoktadekan wurde nach Entfernung des Lösungsmittels ohne weitere Reinigung nach Krafft <sup>2)</sup> mit geschmolzenem KOH unter erniedrigtem Druck erhitzt. Das abdestillierte Oktadecin wurde nochmals mit KOH behandelt. Nachträglich stellten wir fest,

<sup>1)</sup> Helv. chim. acta 1937, 20, 1179.  
<sup>2)</sup> Ber. 1892, 25, 2248.

dass durch diese zweimalige Behandlung mit KOH ein Produkt von schlechterer Qualität erhalten wurde als nach der Methode von Meyer und Streuli<sup>1)</sup>, die eine kurze Behandlung mit KOH vorschlagen.

Wir haben das Oktadecin nicht weiter gereinigt, da bei der Umsetzung mit einer alkoholischen Silbernitratlösung und anschliessender Reaktion mit Ammoniak doch nur Oktadecinsilber gebildet wird und also doch automatisch sämtliche Verunreinigungen entfernt werden. Das Oktadecinsilber wurde darauf in Hexatriakontadiin-17-19 umgesetzt durch Erhitzen in Xylen. Das Produkt oxydierte jedoch bereits beim Absaugen; wir haben deshalb nicht versucht es weiter zu reinigen, damit die Ausbeute nicht geringer würde.

#### SCHLUSSFOLGERUNG:

Ausgehend von Oktadecen-1 haben wir Hexatriakontadiin bereitet. Die Ausbeute ist ziemlich schlecht, hauptsächlich infolge der schnellen Oxydation von Hexatriakontadiin an der Luft.

<sup>1)</sup> Helv.chim.acta 1937, 20, 1179.

April 1944.

VI. DIE KONTINUIERLICHE  
HERSTELLUNG VON KALKSEIFENFETTEN.

(Dipl. Ing. R. de Bruyn)

EINLEITUNG:

Wegen Krankheitsfall konnte der Arbeitsplan nicht erledigt werden.

Die geplanten Abänderungen wurden ausgeführt. Die Pumpen wurden neu geeicht.

ZUSAMMENFASSUNG DER UNTERSUCHUNG:

Das Endventil, dessen Innenbekleidung durch Hammerschlag aus dem Apparat gelitten hatte, wurde aufs neue mit Weissmetall ausgegossen. Die Ausströmöffnung wurde mit einem kleinen Filter versehen.

An der Stelle, wo das Fett den letzten Kühler verlässt, wurde ein dreifaches Thermoelement angebracht, sodass die Ablasstemperatur genauer gemessen werden kann.

In den Packungsbüchsen der Pumpen wurden Ringnutmanschetten montiert. Nach diesen Abänderungen wurden die Pumpen aufs neue unter Gegendruck geeicht.

Hinter den Sicherheiten der Pumpen wurden Rückschlagventile angebracht um die Störung beim Öffnen der Sicherheiten durch zu hohen Druck auf ein Minimum zu beschränken.

Der Kalkbreiapparat wurde ganz üdicht gemacht.

Die bei den Versuchen 28 bis einschl. 31 (siehe Märzbericht, Seite VI-22 ff) erfahrenen Schwierigkeiten mit der Säuregradeinstellung sind vielleicht aus der Qualität des Öls zu erklären, das von Versuch 28 an benutzt wurde.

Nach mehrtägigem Stillstand stellte sich nämlich heraus, dass die Umlaufleitung des Kalkbreiapparats schwer verstopft war. Diese Erscheinung ist ganz neu.

Nun hatte das benutzte Öl bis einschl. Versuch 26 einen Säuregrad von 0,00 und das von Versuch 28 an benutzte Öl einen solchen von 0,7. Wir fragen uns nun, ob die Calciumseife der Naphthensäuren, die sehr zäh ist, möglicherweise die feine Verteilung verhindert, nachdem einmal Absetzen stattgefunden hat.

Wir haben dieses Öl deshalb durch das beste vorhandene Öl ersetzt; dasselbe hat einen Säuregrad von 0,3.

GEPLANTE WEITERE UNTERSUCHUNG:

Siehe Märzbericht.

April 1944.

VII-C. POLYMERISIEREN.

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

UNTERSUCHUNGSTHEMA: DER REAKTIONSMCHANISMUS DER OLEFIN-POLYMERISATION.

Um zu einer guten Einsicht zu gelangen in die Reaktionen, welche sich beim Einpolymerisieren verschiedener fremder Olefine oder anderer zugesetzter störender Stoffe abspielen, ist es notwendig zunächst die Polymerisationsreaktion selbst zu kennen. Es wird nun in der Literatur sehr wenig darüber erwähnt. Zwar ist die Polymerisation von Vinylderivaten gut studiert, aber für die Olefinpolymerisation unter Einfluss von  $AlCl_3$  nimmt man einfach an, dass diese wohl nach demselben Mechanismus verlaufen wird. Für diese Vinylderivate ist nachgewiesen, dass man es dabei hauptsächlich mit einer Kettenreaktion zu tun hat. Nun findet die Olefinpolymerisation unter Einfluss einer ziemlich grossen Menge sehr aktiven Katalysators statt, sodass es von vornherein nicht als ausgeschlossen zu betrachten ist, dass hier eine andere Reaktion vorliegt. Man kommt mit auf diesen Gedanken durch die Tatsache, dass hier flüssige Produkte mit verhältnismässig geringem Polymerisationsgrad erhalten werden gegen feste Stoffe mit sehr hohen Molekulargewichten bei der Vinylpolymerisation. Dies veranlasste uns zu einigen Versuchen mit dem besonderen Zweck: Studium des Mechanismus der Olefinpolymerisation.

Vorläufig haben wir uns vorgestellt eine Wahl zu treffen zwischen den nachfolgenden zwei Möglichkeiten:

1. Kettenreaktion
2. Stufenreaktion.

Im Nachfolgenden ist zu berücksichtigen, dass nur ein bestimmtes Schema einer Kettenreaktion mit einem bestimmten Schema einer stufenweise verlaufenden Reaktion verglichen werden. Dabei werden solche Voraussetzungen eingeführt, dass die Differentialgleichungen, die den Reaktionsverlauf beschreiben, integrierbar sind. Wir erwarten jedoch, dass die erhaltenen Ergebnisse kennzeichnend sein werden für die beiden Reaktionsgruppen und dass die Schlussfolgerungen, welche sich aus der Vergleichung der berechneten und experimentell gefundenen Werte ziehen lassen, sich auch bewähren werden, wenn man von anderen plausibelen Reaktionsschemas ausgeht.

Unter einer Kettenreaktion verstehen wir eine Reaktion, wobei aus dem Monomer (also dem ursprünglichen Olefin) erst ein aktives Molekül gebildet wird (durch den Katalysator). Dieses aktive Monomer kann dann weiter ein oder nacheinander mehrere Olefinmoleküle addieren unter Beibehaltung seiner Aktivität. Neben dieser aufbauenden Reaktion gibt es eine kettenabbrechende Reaktion, wobei das aktive Molekül diese Aktivität verliert. Durch diese letzte Reaktion wird der Anwachs der Polymere beschränkt.

Unter einer Stufenreaktion verstehen wir das Schema, wobei erst zwei Olefinmoleküle zu einem Dimer vereinigt werden, ohne dass dabei dieses Dimer eine besondere Reaktivität besitzt. Dieses Dimer kann dann mit einem Monomer weiter reagieren zu einem Trimer, usw.

Der Unterschied zwischen beiden Schemata liegt also hauptsächlich darin, dass bei der Kettenreaktion ein Polymer einer bestimmten Größe sich sehr schnell bildet, dank der bleibenden Aktivierung des reagierenden Moleküls, jedoch nach Beendigung dieser Reaktionskette nicht weiter anwachsen kann, während bei einer Stufenreaktion jedes Polymer immer wieder weiter anwachsen kann durch Reaktion des Monomers (solange dies wenigstens noch anwesend ist).

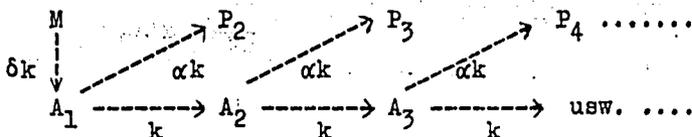
Bei einer Kettenreaktion bleibt das Verhältnis der Mengen der verschiedenen Polymere immer gleich, in welchem Stadium der Reaktion wir dies auch bestimmen mögen (vorausgesetzt, dass Kettenanwachs- und Abbruchreaktion in gleicher Weise von der Olefinkonzentration abhängen).

Bei der Stufenreaktion dagegen findet man im Anfangsstadium hauptsächlich Produkte mit einem niedrigen Polymerisationsgrad, während beim Fortschreiten der Polymerisation immer mehr hochmolekulare Stoffe gebildet werden. Wenn man also eine Polymerisation unterbricht bevor alles Olefin verbraucht worden ist, so muss man bei Vergleich der gebildeten Produkte mit dem normalen Versuch feststellen können, ob man es mit einer Kettenreaktion oder aber mit einer Stufenreaktion zu tun hat.

Weiter kann man berechnen wieviel der verschiedenen Polymere bei den zwei vorliegenden Schemata gebildet würden. Wenn man die bei der Konzentrierung der Polymerisationsprodukte übergehenden leichtesten Fraktionen mittels Rektifikation analysiert, kann man darin die niedrigsten Stufen der Polymerisation (Dimer, Trimer) zurückfinden. Durch Vergleich der gemessenen Mengen mit den Berechnungen kann wieder ausgemacht werden welcher Mechanismus hier anzunehmen ist.

### 1. Kettenreaktion. Kinetische Berechnung.

Wenn wir das Monomer (Olefin) bezeichnen mit M, die daraus entstandenen Polymere mit  $P_2, P_3, \text{ usw.}$  und diese Stoffe im aktivierten Zustand mit  $A_1, A_2, A_3, \text{ usw.}$ , dann kann das Schema der Kettenreaktion wie folgt aufgestellt werden:



Bei den Berechnungen werden wir weiter die Konzentrationen von Monomer M und inaktiven Polymeren P mit  $c_1, c_2, \text{ usw.}$  und die der aktiven Moleküle mit  $a_1, a_2, \text{ usw.}$  bezeichnen. Dabei sind diese Konzentrationen in Grammolekülen (pro Liter) ausgedrückt.

Dieses Schema besagt also:

1. Aus dem Monomer (M) wird das aktivierte Monomer ( $A_1$ ) gebildet, mit einer Geschwindigkeit, wozu die Reaktionskonstante  $\delta k$  gehört. Diese Geschwindigkeit ist der Konzentration des inaktiven Monomers ( $c_1$ ) proportional.
2. Aus dem aktivierten Monomer ( $A_1$ ) wird durch Reaktion mit einem nicht aktiven Monomer das aktivierte Dimer ( $A_2$ ) gebildet; dies ergibt mit dem Monomer ein aktives Trimer ( $A_3$ ), usw. Diese Reaktionen der aktiven Moleküle haben sämtlich die Reaktionskonstante  $k$  und sind je sowohl der Konzentration des betreffenden reagierenden Polymers ( $a$ ) wie der des inaktiven Monomers ( $c_1$ ) proportional.
3. Es ist auch möglich, dass ein aktives Polymer derart mit dem (inaktiven) Monomer reagiert, dass ein inaktives Polymer (P) gebildet wird.

Diese Reaktionen können sämtlich die Konstante  $\alpha k$  haben.

Kennzeichnend für eine Kettenreaktion ist nun, dass

- a. das  $\delta$  ausserordentlich klein ist in bezug auf die Einheit, m.a.W. die Aktivierung erfolgt sehr langsam im Verhältnis zum Anwachsen der Polymere.
- b. das  $\alpha$  kleiner ist als 1. Für die Polymerisation von Kunststoffen, wobei sehr hohe Polymerisationsgrade erzielt werden, kann  $\alpha = 0,001$  sein; bei unserer Olefinpolymerisation finden wir Produkte entsprechend einem  $\alpha$  in der Größenordnung von 0,1.

Dieses Reaktionsschema gibt Anlass zu den nachfolgenden Reaktionsgleichungen;

$$\left. \begin{aligned}
 \frac{da_1}{dt} &= \delta kc_1 - ka_1 c_1 - \alpha ka_1 c_1 & \frac{dc_1}{dt} &= -\delta kc_1 - ka_1 c_1 - ka_2 c_1 \dots \\
 \frac{da_2}{dt} &= ka_1 c_1 - ka_2 c_1 - \alpha ka_2 c_1 & & -\alpha ka_1 c_1 - \alpha ka_2 c_1 \dots \\
 \vdots & & \frac{dc_2}{dt} &= \alpha ka_1 c_1 \\
 \vdots & & \vdots & \\
 \frac{da_n}{dt} &= ka_{n-1} c_1 - ka_n c_1 - \alpha ka_n c_1 & \frac{dc_n}{dt} &= \alpha ka_{n-1} c_1
 \end{aligned} \right\} (1)$$

Dieser Satz simultane Differentialgleichungen kann linear gemacht werden durch Übergang auf die neue Variable

$$z = \int_0^t kc_1 dt; dz = kc_1 dt \quad (z \text{ ist die "Eigenzeit"})$$

Nach Dividieren aller Gleichungen durch  $kc_1$  erhält man dann:

$$\left. \begin{aligned}
 \frac{da_1}{dz} &= \delta - (1+\alpha)a_1 & \frac{dc_1}{dz} &= -\delta - (1+\alpha)\sum a \\
 \frac{da_2}{dz} &= a_1 - (1+\alpha)a_2 & \frac{dc_2}{dz} &= \alpha a_1 \\
 \vdots & & \vdots & \\
 \frac{da_n}{dz} &= a_{n-1} - (1+\alpha)a_n & \frac{dc_n}{dz} &= \alpha a_{n-1}
 \end{aligned} \right\} (2)$$

Darin bedeutet  $\sum a$  die Summe sämtlicher a's.

Nun sind wir bei unserer Reaktion von einer bestimmten Menge Stoff ausgegangen und diese kann während der Reaktion nicht verändern. Wenn wir einfachheitshalber einmal das Molekulargewicht des Monomers = 1 annehmen, so ist das für das n-te Polymer = n und die in diesem Polymer vorhandene Stoffmenge =  $n c_n + n a_n$ . Die Gesamtmenge Stoff an jedem Augenblick wird gegeben durch  $\sum n(c_n + a_n)$ . Wenn wir unsere Reaktionsgleichungen je mit dem dazugehörigen Molekulargewicht multiplizieren und dann alles addieren, finden wir links vom = Zeichen:

$$d \sum n(c_n + a_n) dz$$

also die Veränderung der Gesamtmenge Stoff mit der Zeit. Rechnet man die Summe rechts vom = Zeichen aus, so stellt sich heraus, dass diese 0 ist. Der oben erwähnten Bedingung, dass die Gesamtmenge reagierender Stoffes konstant sein muss, ist also genügt.

Zur Lösung der Gleichungen geht man am besten aus von der für  $c_1$ . Darin steht  $a$ , was erst zu berechnen ist. Addiert man dazu sämtliche Gleichungen in  $a$ , so findet man:

$$\frac{d \sum a}{dz} = \delta - \alpha \sum a$$

Daraus folgt durch Integrieren:  $\sum a = \frac{\delta}{\alpha} (1 - e^{-\alpha z})$ . Wir müssen dabei ausgehen von der Anfangsbedingung, dass für  $t = 0$  (also auch  $z = 0$ ) alle  $a$ 's = 0 sind. Bei  $z = 0$  wird also  $\sum a = 0$  und dies ergibt die Integrationskonstante.

Dieser Wert, eingesetzt in die Gleichung für  $c_1$ , ergibt:

$$\frac{dc_1}{dz} = -\delta - (1+\alpha) \frac{\delta}{\alpha} (1 - e^{-\delta z}) \quad c_1 = 1 - z\delta \left(2 + \frac{1}{\alpha}\right) + \delta \cdot \frac{1+\alpha}{\alpha^2} (1 - e^{-\alpha z})$$

Bei dieser letzten Integrierung wird ausgegangen von der Anfangsbedingung, dass für  $t = 0$  und  $z = 0$  das  $c_1 = 1$  sein muss. (Anfänglich gibt es ja nur Monomer). Wir haben hiermit die Anfangskonzentration des Monomers auf 1 festgesetzt, was bei einem Molekulargewicht = 1 für die Gesamtmenge reagierender Stoffes gleichfalls 1 gibt. Durch diese Voraussetzungen werden die Gleichungen einfach. Für andere Mengen oder Molekulargewichte darf man den Endwert einfach mit diesen Zahlen multiplizieren.

Die Formen für die anderen Konzentrationen erhält man, indem man die Gleichungen für die  $a$ 's eine nach der andern integriert.

Die für  $a_1$  war  $\frac{da_1}{dz} + (1+\alpha)a_1 = \delta$ , was nach Integrieren und Anwendung der Anfangsbedingungen ergibt:

$$a_1 = \frac{\delta}{1+\alpha} (1 - e^{-(1+\alpha)z})$$

Mit Hilfe dieser Form findet man dann für  $a_2$  eine Gleichung desselben Typus, die ergibt:

$$a_2 = \frac{\delta}{(1+\alpha)^2} - \left( \frac{\delta}{1+\alpha} z + \frac{\delta}{(1+\alpha)^2} \right) e^{-(1+\alpha)z}$$

So kann man Stück für Stück weiter gehen, wobei sich einfach schliessen lässt, dass die allgemeine Form wird:

$$a_n = \frac{\delta}{(1+\alpha)^n} \left\{ \frac{\delta}{(1+\alpha)} \frac{z^{n-1}}{(n-1)!} + \frac{\delta}{(1+\alpha)^2} \frac{z^{n-2}}{(n-2)!} \dots \dots \dots \frac{\delta}{(1+\alpha)^{n-1}} z + \frac{\delta}{(1+\alpha)^n} \right\} e^{-(1+\alpha)z}$$

Aus diesen Formen für die a's kann man jedesmal durch Integrieren die c's finden, denn wir hatten die allgemeine Gleichung:

$$\frac{dc}{dz} = \alpha a_{n-1}$$

$$c_2 = \frac{\alpha \delta}{1+\alpha} \left\{ z + \frac{1}{1+\alpha} (e^{-(1+\alpha)z} - 1) \right\}$$

$$c_3 = \frac{\alpha \delta}{(1+\alpha)^2} \left\{ z + z \cdot e^{-(1+\alpha)z} + \frac{2}{1+\alpha} (e^{-(1+\alpha)z} - 1) \right\}$$

$$c_n = \frac{\alpha \delta}{(1+\alpha)^{n-1}} \left[ z + e^{-(1+\alpha)z} \left\{ \frac{(1+\alpha)^{n-3}}{(n-2)!} z^{n-2} + 2 \cdot \frac{(1+\alpha)^{n-4}}{(n-3)!} z^{n-3} \dots \dots (n-2) \right\} + \frac{n-1}{1+\alpha} (e^{-(1+\alpha)z} - 1) \right]$$

Man muss nun die Tatsache ausnutzen, dass  $\delta$  sehr klein ist. Dies macht man am besten indem man als neue Variable nimmt  $y = \delta z$ . Lässt man dann Null werden, so bleibt  $y$  endlich, während  $z$  unendlich gross werden kann. Man darf dann in den Formen für  $a$  und  $c$  das  $\delta$  vernachlässigen in bezug auf die Einheit, wodurch man findet:

$$c_1 = 1 - \frac{1+2\alpha}{\alpha} y$$

$$c_2 = \frac{\alpha}{1+\alpha} y$$

$$c_3 = \frac{\alpha}{(1+\alpha)^2} y$$

$$c_n = \frac{\alpha}{(1+\alpha)^{n-1}} y$$

$$\sum c = 1 - \frac{1+\alpha}{\alpha} \cdot y$$

$$a_1 = \frac{\delta}{1+\alpha}$$

$$a_2 = \frac{\delta}{(1+\alpha)^2}$$

$$a_n = \frac{\delta}{(1+\alpha)^n}$$

$$\sum a = \frac{\delta}{\alpha}$$

(3)

Wir ersehen also, dass die a's alle sehr klein werden in bezug auf die c's. Auch das  $\sum a$  ist sehr klein. Lässt man  $\delta$  sich zu Null nähern, so bleiben nur die c's übrig.

Für die neue Veränderliche  $y$  (auch eine "Eigenzeit") gilt

$$y = \delta z \text{ und } z = \int_0^t kc_1 dt$$

Daraus folgt nach Integrieren und Anwendung der Anfangsbedingung  $t = 0, y = 0$

$$y = \frac{\alpha}{1+2\alpha} (1 - e^{-kt\delta \frac{1+2\alpha}{\alpha}}) \dots \dots \dots (4)$$

Uns interessiert nun besonders, welches Ergebnis man erhält wenn die Mischung völlig reagiert hat, und das ist nach  $t =$  unendlich. Schreibt man die Formel für  $y$  in der Form

$$kt = \frac{1}{\delta} \frac{\alpha}{1+2\alpha} \ln (1-y \cdot \frac{1+2\alpha}{\alpha})$$

so ersieht man, dass  $t$  nur dann unendlich werden kann wenn

$$y = \frac{\alpha}{1+2\alpha}$$

In unseren Gleichungen für  $c$  eingesetzt, ergibt dies nunmehr:

$$\left. \begin{aligned} c_1 &= 0 \\ c_2 &= \frac{\alpha^2}{1+2\alpha} \cdot \frac{1}{1+\alpha} \\ c_3 &= \frac{\alpha^2}{1+2\alpha} \cdot \frac{1}{(1+\alpha)^2} \\ &\vdots \\ c_n &= \frac{\alpha^2}{1+2\alpha} \cdot \frac{1}{(1+\alpha)^{n-1}} \end{aligned} \right\} \sum c = \frac{\alpha}{1+2\alpha} \dots \dots \dots (5)$$

\*) Vorausgesetzt dass  $\delta$  nicht ganz = 0 ist. In diesem Fall würde die Reaktion jedoch überhaupt nicht verlaufen.  $\delta$  muss also wohl sehr klein sein, darf aber niemals = 0 werden.

Die Verteilung des Stoffes über die verschiedenen Polymere ist also ausschliesslich eine Funktion des  $\alpha$ , d.h. also des Verhältnisses der Geschwindigkeiten der Kettenabbruch- und Anwachsreaktion. Das mittlere Molekulargewicht des Endproduktes wird

$$M = \frac{\sum n \cdot c_n}{\sum c_n} = \frac{1}{\frac{\alpha}{1+2\alpha}} = 2 + \frac{1}{\alpha}$$

Will man die Zusammensetzung der Mischung an einem anderen Zeitpunkt kennen, so muss man den dazu gehörigen Wert von  $y$  berechnen (Gleichung (4)) und diese in die Gleichungen (3) einsetzen. Dies gibt jedoch immer dieselben Verhältnisse für die Polymere, ausgenommen dem Monomer. Wenn also die Reaktion an einem beliebigen Augenblick unterbrochen und das Monomer entfernt wird, hat der Rückstand immer die gleiche Zusammensetzung, wenigstens an den Zeitpunkten, wo  $z$  bereits genügend gross ist zur Benutzung der annähernden Gleichungen (3). Eine bestimmte Stufe der Polymere hat immer eine Konzentration (in g/mol), die  $\frac{1}{1+\alpha}$  mal die vorhergehende ist.

## 2. Kettenreaktion. Berechnung nach Wahrscheinlichkeitsrechnung.

Wenn man sich nur interessiert für das Produkt, das nach völligem Reagieren gebildet wird, oder für das Verhältnis der Polymere, so kann dies auch einfacher auf folgendem Wege berechnet werden:

Es sei die Wahrscheinlichkeit dass ein auf irgendwelche Weise gebildetes aktives Monomer zu einem aktiven Dimer reagiert proportional mit  $k$ , und dass dieses aktive Monomer derart reagiert, dass ein inaktives Polymer gebildet wird, proportional mit  $\alpha k$ ; weiter die Wahrscheinlichkeit, dass das aktive Dimer weiter reagiert zu einem aktiven Trimer wiederum proportional mit  $k$  und die Wahrscheinlichkeit, dass ein inaktives Trimer gebildet wird, wieder mit  $\alpha k$  proportional, usw.

Die Wahrscheinlichkeit, dass ein  $n$ -faches inaktives Polymer gebildet wird, ist dann proportional mit

$$k^{n-2} \cdot \alpha k$$

Die Konzentrationen der Polymere werden dieser Bildungswahrscheinlichkeit proportional, also ist die Konzentration (in g/mol. pro Liter) des  $n$ -Polymers

$$c_p = A \cdot k^{n-2} \cdot \alpha k \quad (A \text{ ist eine Konstante})$$

folgt: Weiter ist  $k + \alpha k = 1$ , also  $k = \frac{1}{1+\alpha}$ , woraus

$$c_p = A \frac{\alpha}{(1+\alpha)^{n-1}}$$

Die Konzentration des Monomers,  $c_1$ , soll = 0 sein.

Für die folgenden Glieder ist diese  $A \frac{\alpha}{1+\alpha}$ ,  
 $A \frac{\alpha}{(1+\alpha)^2}$ , usw.

A kann berechnet werden indem man die Tatsache ausnutzt, dass die Gesamtstoffmenge = 1 ist, also  $\sum n \cdot c_n = 1$ .

Diese Summe ist

$$A \left\{ 2 \frac{\alpha}{1+\alpha} + 3 \frac{\alpha}{(1+\alpha)^2} + \dots + \frac{n\alpha}{(1+\alpha)^{n-1}} \right\} = 1$$

Führt man die Summierung aus bis  $n = \infty$ , so findet man

$$A = \frac{\alpha}{1+2\alpha}$$

sodass die allgemeine Form für die Konzentration eines Polymers wird:

$$c_n = \frac{\alpha^2}{1+2\alpha} \cdot \frac{1}{(1+\alpha)^{n-1}}$$

Dies ist genau dieselbe Form wie wir erst auf kinetischem Wege abgeleitet hatten und die unter den Gleichungen (5) steht.

Wir haben bereits besprochen, dass die Konzentrationen der Polymere, ausgedrückt in Grammolekülen (pro Liter), eine abfallende geometrische Reihe bilden mit dem Verhältnis  $\frac{1}{1+\alpha}$ . Die Konzentrationen in Grammen (pro Liter) geben dagegen eine Kurve mit einem Maximum. Die Gleichung dieser Kurve ist:

$$n c_n = \frac{\alpha^2}{1+2\alpha} \frac{n}{(1+\alpha)^{n-1}}$$

Indem man diese Funktion nach n differenziert und den Differentialquotienten = 0 setzt, findet man für das Maximum:

$$n = \frac{2}{\ln(1+\alpha)} \quad \text{und für } \alpha \ll 1 \quad n \approx \left[ \frac{1}{\alpha} \right]$$

Die Kurve für die Konzentrationen in Grammen weist weiter noch einen Knickpunkt auf bei

$$n = \frac{2}{\ln(1+\alpha)} \quad \text{und für } \alpha \ll 1 \quad n \approx \frac{2}{\alpha}$$

Auch das mittlere Molekulargewicht des Polymerisationsproduktes kann uns das  $\alpha$  liefern. Wir fanden bereits, dass dies  $= 2 + \frac{1}{x}$  ist. Wenn man, wie bei synthetischer Ölbereitung üblich, die niedrigsten Glieder der Polymere abdestilliert, wird dieses mittlere Molekulargewicht natürlich höher, aber wenn man weiss bis zu welcher Grenze man bei der Konzentrierung gegangen ist, kann es doch noch zur Berechnung des  $\alpha$  benutzt werden. Das  $M$  wurde gefunden als  $\frac{\alpha}{\sum c_n}$ .

Summiert man nun nicht von  $c_1$ , sondern von  $c_x$  an, wobei also das  $x$ . Polymer das niedrigste im Rückstand vorhandene ist, so wird diese Summe

$$\sum_x c_n = \frac{\alpha}{(1+2\alpha)(1+\alpha)^{x-2}}$$

und das mittlere Molekulargewicht

$$M_x = \frac{1+2\alpha}{\alpha} \cdot (1+\alpha)^{x-2}$$

Die Gesamtmenge Stoff vom  $x$ . Polymer an, also die Ausbeute an Öl wird gefunden als

$$\sum_x n \cdot c_n = 1 - \sum_1^{x-1} n \cdot c_n$$

Wenn diese Summe ausgearbeitet wird, findet man für die Anzahl Gramme Stoff vom  $x$ . Polymer an:

$$G_x = \frac{1 + x\alpha}{(1+2\alpha)(1+\alpha)^{x-2}}$$

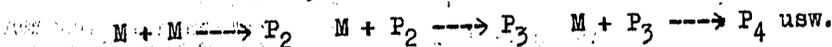
Auch die Ölausbeute steht also in engem Zusammenhang mit dem  $\alpha$ , also mit dem Verhältnis der Reaktionsgeschwindigkeiten bei Kettenanwachs und Abbruch der Reaktionskette.

Im beigegebenen Diagramm 6017-B4 geben wir eine Darstellung des Verlaufs der Konzentrationen der verschiedenen Polymere, für den Fall, dass das gesamte mittlere Molekulargewicht = 10 (mal das des Monomers) und also  $\alpha = 1/8$ .

=====

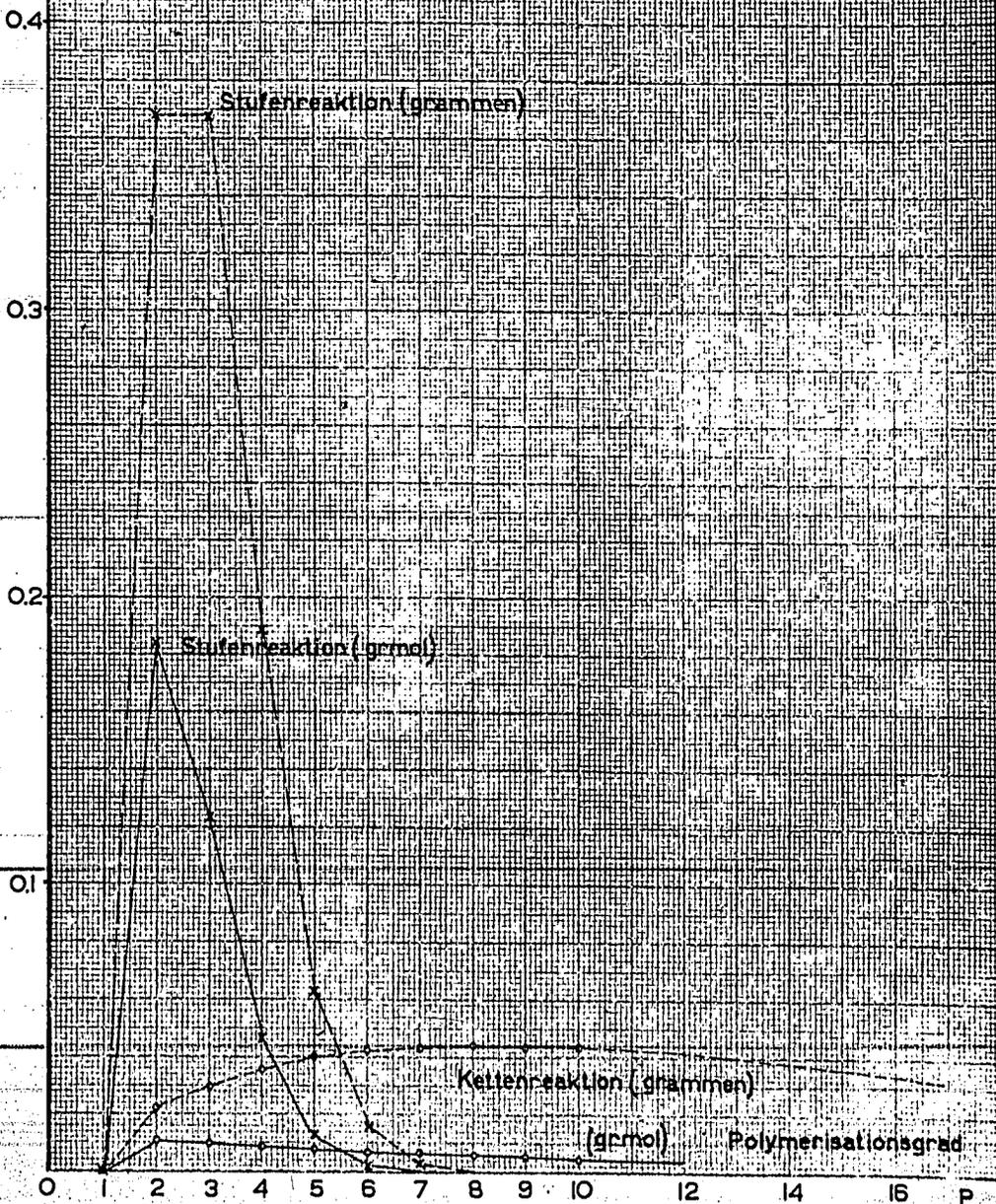
### 3. Stufenpolymerisation. Kinetische Berechnung.

Wenn wir wieder das Monomer mit  $M$  bezeichnen und die Polymere mit  $P_2, P_3$ , usw. (so wird das Schema:



Verteilung der Polymere bei  
Polymerisationsreaktionen

Konzentration



Wenn wir weiter annehmen, dass diese Reaktionen sämtlich mit derselben Reaktionskonstante verlaufen und wenn wir die Konzentrationen von Monomer bzw. Polymeren mit  $c_1, c_2, c_3, \dots$  usw. bezeichnen, so folgt aus diesem Schema der nachfolgende Satz Gleichungen:

$$\left. \begin{aligned} \frac{dc_1}{dt} &= -2kc_1^2 - kc_1c_2 - kc_1c_3 \dots \\ \frac{dc_2}{dt} &= kc_1^2 - kc_1c_2 \\ &\vdots \\ \frac{dc_n}{dt} &= kc_1c_{n-1} - kc_1c_n \end{aligned} \right\} (6)$$

Auch bei diesen Gleichungen ist es zweckmässig überzugehen auf die "Eigenzeit"  $z$ , gegeben durch

$$z = \int_0^t kc_1 dt$$

Der erste Satz Gleichungen wird dann zurückgeführt auf:

$$\left. \begin{aligned} \frac{dc_1}{dz} &= -(2c_1 + c_2 + c_3 \dots) \\ \frac{dc_2}{dz} &= c_1 - c_2 \\ &\vdots \\ \frac{dc_n}{dz} &= c_{n-1} - c_n \end{aligned} \right\} (7)$$

Hier hat man also einen Satz simultaner linearer Differentialgleichungen mit konstanten Koeffizienten.

Normalerweise löst man ein solches System indem man die Unbekannten  $c = \text{Konstante} \cdot e^{rz}$  setzt. Man erhält dann eine Gleichung für  $r$  von derselben Potenz wie die Anzahl Gleichungen, wovon wir ausgingen ( $n$ ). Dies ergibt nun in unserem Fall wohl  $n$ -Wurzeln für  $r$ , aber diese sind sämtlich  $= 0$ , sodass dies keine Lösung bringt.

$$\text{Setzt man } c_1 = e^{-z}(a_1 z^n + b_1 z^{n-1} \dots + p_1 z + q_1)$$

$$c_2 = e^{-z}(a_2 z^n + b_2 z^{n-1} \dots + p_2 z + q_2)$$

usw.

so kommt man wohl zu einer Lösung.

Differenziert man nämlich diese Formen für  $c_1, c_2, \dots$  nach  $z$ , stellt man diese Differentialquotienten gleich den ursprünglichen Gleichungen (7) und setzt man dort gleichzeitig diese neuen Werte für die  $x$ 's ein, so behält man übrig  $n$  Gleichungen in  $z$ . Diese sind je von der  $n$ . Ordnung und enthalten die Konstanten  $a_1$  bis  $q_n$ . Aber diesen Gleichungen ist zu genügen für sämtliche Werte von  $z$ , sodass man alle Koeffizienten = 0 annehmen kann. Auf diese Weise kann man alle Koeffizienten  $a$  bis  $q$  berechnen, bis auf einen. Letzterer wird gefunden durch Benutzung der Anfangsbedingungen für  $z = 0$ ,  $c_1 = 1$  und  $c_2$  bis  $c_n = 0$ .

Ausführung der beschriebenen Methode gibt die Lösungen:

$$c_1 = e^{-z} (1-z)$$

$$c_2 = e^{-z} \left( z - \frac{z^2}{2!} \right)$$

$$c_3 = e^{-z} \left( \frac{z^2}{2!} - \frac{z^3}{3!} \right)$$

$$c_n = e^{-z} \left( \frac{z^{n-1}}{(n-1)!} - \frac{z^n}{n!} \right)$$

(8)

Auf anderem Wege kann dieses Resultat einfacher erhalten werden: Falls  $\sum c$  darstellt die Summe aller  $c$ 's, so ergibt Addierung aller Gleichungen (7)

$$\frac{d \sum c}{dz} = - \sum c \quad \text{also} \quad \underline{\underline{\sum c = e^{-z}}}$$

In dieser letzten Gleichung ist die Anfangsbedingung:  $z = 0 \sum c = c_1 = 1$  aufgenommen. Daraus folgt nun unmittelbar  $\frac{dc_1}{dz} = -c_1 - \sum c = -c_1 e^{-z}$  und  $c_1 = e^{-z}(1-z)$ .

Mit Hilfe des nunmehr bekannten Wertes von  $c_1$  kann  $c_2$  integriert werden, und so weiter die anderen Konzentrationen. Man findet dieselbe Serie Gleichungen (8).

Die Beziehung zwischen "Eigenzeit" und gewöhnlicher Zeit wird angegeben durch

$$kt = \int \frac{e^z dz}{1-z}$$

Das Integral lässt sich nicht in Elementarfunktionen ausdrücken, kann jedoch aus einem Diagramm oder Tabellen für bestimmte Zahlenwerte gefunden werden. Für unsere Betrachtungen haben wir diese Beziehung jedoch nicht nötig.

Die Reaktion ist ganz abgelaufen nach unendlich langer Zeit. Die Vergleichung zwischen  $t$  und  $z$  besagt, dass dann  $z = 1$  sein muss. Die Zusammensetzung des Reaktionsproduktes ist dann also:

$$\left. \begin{array}{ll} c_1 = 0 & g_1 = 0 \\ c_2 = (1 - \frac{1}{e}) \cdot \frac{1}{e} = 0,184 & g_2 = 2c_2 = 0,368 \\ c_3 = (\frac{1}{2} - 1/6) \cdot \frac{1}{e} = 0,123 & g_3 = 3c_3 = 0,368 \\ c_4 = (\frac{1}{6} - \frac{1}{24}) \cdot \frac{1}{e} = 0,046 & g_4 = 4c_4 = 0,184 \\ \vdots & \vdots \\ c_n = \frac{n-1}{n!} \cdot \frac{1}{e} & g_n = nc_n = \frac{1}{(n-2)!} \cdot \frac{1}{e} \end{array} \right\} (9)$$

( $c$  ist die Konzentration in gmol,  $g$  die Konzentration in Grammen).

Das mittlere Molekulargewicht des Reaktionsproduktes wird

$$M = \frac{1}{\sum c} = e = \underline{\underline{2,72}}$$

In beigeheftendem Diagramm (6017-B4) ist diese Verteilung der Polymere gleichfalls dargestellt.

#### 4. Vergleich der berechneten Reaktionsschemas.

Die zwei behandelten Schemas, die Kettenreaktion und die Stufenreaktion, ergeben mehrere deutliche Unterschiede:

1. Bei der Kettenreaktion werden die Verteilung der Polymere und das mittlere Molekulargewicht auch nach ganz beendeter Reaktion noch durch die Konstante  $\alpha$  (Verhältnis Abbruch-Anwachsgeschwindigkeit) bedingt, bei der Stufenreaktion wird immer dieselbe Verteilung und dasselbe Molekulargewicht erzielt.

2. Das bei der Stufenreaktion berechnete mittlere Molekulargewicht ist niedrig (2,72), das bei der Kettenreaktion kann alle Werte annehmen (2 oder grösser).
3. Bei der Kettenreaktion ist das Verhältnis der Menge der aufeinanderfolgenden Polymerisationsgrade konstant

$$\left(\frac{c_n}{c_{n-1}} = \frac{1}{1+\alpha}\right),$$

bei der Stufenreaktion ist dieses Verhältnis veränderlich und nähert sich die Menge für die höheren Glieder immer schneller zu Null

$$\left(\frac{c_n}{c_{n-1}} = \frac{n-1}{n(n-2)} \text{ für } n \text{ gross} = \frac{1}{n}\right).$$

4. Während der Reaktion ist bei der Kettenreaktion die Verteilung über die verschiedenen Polymere immer genau dieselbe wie die im Endprodukt, während diese Verteilung beim letzten Schema sich fortwährend ändert. Dabei ist sie im Anfang der Polymerisation derart, dass die Menge der höheren Polymere sich noch schneller Null nähert als im Endprodukt. Dementsprechend ist die Menge Dimer und Trimer bei der Stufenreaktion verhältnismässig sehr gross.

#### 5. Resultate der Polymerisationsversuche.

Mit der zwischen 160-195°C siedenden Fraktion aus Spaltdestillat VII-39 A von amerikanischem Paraffin haben wir nachfolgenden Versuche angestellt:

- Versuch 83, normal polymerisiert bei 40°C;  
 " 106, Polymerisation unterbrochen als etwa 30% des Olefins umgesetzt worden war;  
 " 107, Polymerisation nach völliger Reaktion fortgesetzt mit extra  $AlCl_3$ ;  
 " 105, in Benzin verdünnt polymerisiert.

Die Reaktionsprodukte wurden normal aufgearbeitet. Die Öle hatten die nachfolgenden Eigenschaften:

Versuch Nr.	83	106	107	105
Viskosität E°, 50°C	45,3	44,1	84	35
V <sub>k</sub> 100°F	659	630	1286	515
V <sub>k</sub> 210°F	55,6	56,0	91,7	45,4
V.I.	122,5	124,0	120	123
Farbe (Union)	1	1½	8	8
C.C.R.	0,05	0,07	0,47	2,04
Asche	0	0	0,25	1,73
d <sub>20</sub> <sup>4</sup>	0,8572	0,8569	0,8627	0,8662
n <sub>D</sub> <sup>20</sup>	1,4766	1,4769	1,4782	1,4762
r <sub>D</sub> <sup>20</sup>	0,3294	0,3297	0,3282	0,3257
M	1407	1405	1720	1250
AP	159,6	158,8	165,0	154,2
Ringe pro Molekül	2,2	2,0	3,3	2,3
% C in Aromatstrukt.	3	3	1	- )
" " " Naphthen "	15	9	15	- )
" " " Paraffin "	82	88	84	84

1) Wegen des hohen Aschengehalts war die normale Ringanalyse nicht anwendbar. Die aufgeführten Zahlen von Versuch 105 stammen von einer Analyse nach Hydrieren.

In bezug auf die Frage nach dem Reaktionsmechanismus der Polymerisation sind hauptsächlich die Versuche 83 und 106 von Belang. Wir möchten dabei folgendes bemerken:

1. Das Molekulargewicht (1407 und 1405) entspricht einem Polymerisationsgrad 9,3 (Mol. Gewicht Olefin 151).

Beim Konzentrieren des Öls werden die Produkte mit einem Molekulargewicht bis 300-400 abdestilliert. Dabei sind also im Öl Trimer und höhere Polymere anwesend. Für die Kettenreaktion finden wir mit Hilfe der Formel für das mittlere Molekulargewicht

$$M_x = \frac{1+2\alpha}{\alpha} (1+\alpha)^{x-2}$$

in der nun  $x = 3$  und  $M_3 = 9,3$   $\alpha = 0,168$ .

Die Stufenpolymerisation hätte ergeben müssen

$$M = \frac{1-g_2}{2c-c_2} = 3,44$$

also viel niedriger als den gefundenen Wert.

2. Das Molekulargewicht war nach Umsetzung von 30% des Monomers genau dasselbe wie nach völliger Reaktion. Dies entspricht einer Kettenpolymerisation, doch nicht der Stufenreaktion. Übrigens sind die anderen Eigenschaften der zu vergleichenden Öle auch ganz gleich. Nur die Ringanalyse gibt im ganz polymerisierten Öl mehr Naphtenringe.
3. Die Ausbeuten der Konzentrierung, bezogen auf die Laugungsoberschicht, betragen für die 4 Versuche 89,7 bzw. 37,5, 89,1 und 88,3%. Abgesehen von Versuch 106, wobei die Umsetzung absichtlich unterbrochen wurde, ist die Ausbeute also praktisch gleich.

Wäre dies eine Stufenreaktion gewesen, so hätte die Ausbeute an Trimer und höher nur 63% betragen dürfen (Gleichung (9)).

Für eine Kettenreaktion mit  $\alpha = 0,168$  (wie oben aus dem Mol.Gewicht berechnet) hätte dies 96,4% sein sollen.

In der Praxis findet man wegen der nachfolgenden Ursachen eine niedrigere Zahl:

- a) die Reaktion ist nach endlicher Zeit nicht ganz beendet (die Endbromzahl beträgt einige Prozente der Anfangszahl);
- b) das benutzte Spaltdestillat enthält aller Wahrscheinlichkeit nach noch mehrere Prozente paraffinischer Kohlenwasserstoffe. Diese reagieren nicht und werden beim Konzentrieren wieder abgedampft, wodurch die Ausbeute an Polymeren niedriger wird;
- c) Das Öl wird mit Terrana filtriert. Dabei wird immer etwas Verlust auftreten durch Adsorption an dieser Erde;
- d) Bei der Arbeit entstehen immer kleine Verluste durch Reste Öl, die an der benutzten Apparatur hängen bleiben.

Da auf diese Weise immer eine Ausbeutezahl gefunden werden wird, die mehrere Prozente unterhalb der theoretischen liegt, achten wir die Übereinstimmung zwischen der berechneten Ausbeute 96% und der gefundenen 89% gut. Durch Rektifizierung der leichtesten Fraktionen, die bei der Konzentrierung übergehen, werden wir versuchen die unter a) und b) genannten Verluste zu bestimmen.

4. Der Polymerisationsversuch in Verdünnung (105) ergab ein weniger viskoses Öl mit niedrigerem Molekulargewicht. Diese Erscheinung entspricht der Erfahrung bei Styrolpolymerisationen. Nimmt man einmal an, dass die Polymerisation eine Kettenreaktion ist, so hat Verdünnung zur Folge, dass die Anzahl Zusammenstöße der aktiven reagierenden Moleküle mit den inaktiven Lösungsmittelmolekülen zunimmt gegen die Zusammenstöße mit Monomermolekülen, die weiter reagieren können. Bei diesen Zusammenstößen mit dem Lösungsmittel gibt es eine Möglichkeit, dass das aktive Molekül desaktiviert wird. Durch die Verdünnung wird also die Desaktivierung beschleunigt. Dies kommt zum Ausdruck in einer Erhöhung des Faktors  $\alpha$  (dieser war dem Verhältnis von Desaktivierungs- und Anwachsgeschwindigkeit gleich) und dadurch also im mittleren Molekulargewicht. Aus dem gefundenen Molekulargewicht 1250 folgt der Faktor  $\alpha = 0,206$  (bei der nicht-verdünnten Polymerisation 0,168). Die Desaktivierung war durch die Verdünnung also 1,23 mal so stark geworden.

#### SCHLUSSFOLGERUNG:

Die für eine Kettenreaktion und für eine Stufenpolymerisation zu erwartende Verteilung der Polymere, die Ausbeute an Öl und das mittlere Molekulargewicht werden auf kinetischem Wege berechnet.

Vergleich der Ergebnisse einiger Polymerisationsversuche mit den theoretischen Zahlen ergibt, dass die Polymerisation vermutlich nicht stufenweise verläuft und gut der Kettenreaktion entspricht.

April 1944.

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

(Ir. J. Verheus)

UNTERSUCHUNGSTHEMA: BEHANDLUNG VON SPALTDESTILLATEN  
MIT CHEMISCHEN AGENZIEIN.

EINLEITUNG:

Im Rahmen der im Februarbericht angekündigten Versuche betreffend die Verbesserung der Polymerisationseigenschaften von Rhenania Spaltdestillaten durch Behandlung mit chemischen Agenzien, wurden Vorversuche über den Einfluss einer Vorbehandlung mit kleinen Mengen Chlor ausgeführt. Diesen Versuchen lag die Voraussetzung zugrunde, dass die in geringer Konzentration im Spaltdestillat vorkommenden, sehr reaktiven ungesättigten Verbindungen, die wahrscheinlich einen ungünstigen Effekt auf den Verlauf der Polymerisation haben, selektiv in weniger schädliche Chloridivate umgesetzt werden könnten. Selbstverständlich ist dabei die Addition von Chlor zu den in Polymerisationshinsicht wertvollen weniger reaktiven ungesättigten Verbindungen zu vermeiden, ebenso wie das Auftreten von Substitutionsreaktionen. Dazu wurde die Vorbehandlung nicht bei erhöhter Temperatur durchgeführt, das Chlor in einer starken Verdünnung mit Luft zugegeben und während der Einwirkung Licht ausgeschlossen. Das Resultat der Vorbehandlungen wurde wiederum an Hand vergleichender Normalpolymerisationsversuche geprüft.

ZUSAMMENFASSUNG DER UNTERSUCHUNG:

Die Vorbehandlung mit Chlor wurde wie folgt ausgeführt:

In einer mit einem Jena Glasfilter versehenen Waschflasche leiteten wir durch 350 g Spaltdestillat (bis 75°C abdestilliert) in einer Stunde 10 Liter Luft, der etwa 0,5 g Chlor zugegeben war. Die Behandlung wurde im Dunkeln und bei 20°C durchgeführt. Unter diesen Bedingungen wurde das Chlor vom Spaltdestillat vollkommen aufgenommen.

Das oben beschriebene Verfahren wurde auf die nachfolgenden Spaltdestillatmuster angewandt:

1. TMC 2686 (aus V 1191)
2. " 2684 { " V 1191
3. " 2679 { " V 1189)

Mit den wohl und nicht vorbehandelten Mustern wurden Normalpolymerisationsversuche angestellt. Die sich auf die ersten zwei Muster beziehenden Bromzahlkurven sind in der Abbildung 6014-B4 dargestellt. Zu unserer Verwunderung ergab sich eine grosse Differenz zwischen dem Polymerisationsverhalten von Muster 2686 und 2684 (Kurven 1 und 3), welche doch dieselbe Rhenania Nummer (V 1191) haben. Die mit Chlor vorbehandelten Produkte (Kurven 2 und 4) weisen beide einen wesentlich günstigeren Polymerisationsverlauf auf als die entsprechenden unbehandelten. Weiter verlief die Polymerisation bei TMC 2679 (aus V 1189, einem guten Spaltdestillat) wohl sehr ungünstig: nach fünf Stunden war die Bromzahl nur noch 15% gefallen. Das vorbehandelte Produkt zeigte ein gleich unbefriedigendes Polymerisationsverhalten.

#### SCHLUSSFOLGERUNGEN:

1. Muster gute Rhenania Spaltdestillate wiesen unerwartet grosse Differenzen in bezug auf den Verlauf der Polymerisation auf. Möglicherweise lässt sich hier die Tatsache, dass die Produkte schon sehr alt sind, gelten.
2. Die zwei besten Rhenania Produkte wiesen nach Vorbehandlung mit Chlor eine Verbesserung der Polymerisationseigenschaften auf.

#### GEPLANTE WEITERE UNTERSUCHUNG:

Um obige Schwierigkeiten betreffend die Vergleichbarkeit der bisher von uns untersuchten Rhenania Produkte zu umgehen, werden wir bei Fortsetzung dieser Untersuchung sämtliche Versuche mit einem frischeren Produkt (Rhenania 1229), wovon ausserdem eine grössere Menge zur Verfügung ist, ausführen. Falls damit ein positiver Effekt der Chlorbehandlung festgestellt wird, wird eine systematische Untersuchung angestellt werden nach dem Einfluss der Bedingungen der Chlorierung, dem Effekt von Variationen in der Chlormenge, usw. Weiter werden die Eigenschaften von aus chlorierten Spaltdestillaten bereiteten Schmierölen geprüft werden.

Verlauf des Bromzahl während der Polymerisationsversuche

