

30/HBG 001523

56

G E H E I M .

Amsterdamer Laboratorium der N.V. De Bataafsche
Petroloem Maatschappij

* Monatsbericht Juni 1944.

UNTERSUCHUNGEN ARBEITSPLAN RHENANIA OSSAG
MINERALOELWERKE A.G.

S C H L Ü S S E L

=====

Seite

I A	Analyse und Kennzeichnung von festen Paraffinkohlenwasserstoffen	
B	Analyse von Spaltdestillaten, Trennung von α , β , γ 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	251 - 262
IV	Voltolisierung	
V	Papierleimung	
VI	Die kontinuierliche Herstellung von Kalkseifenfetten	30 - 32
VII	<u>SYNTHESE.</u>	
A	Analyse und Kennzeichnung der Grundstoffe für die Spaltung der Grundstoffe für die Polymerisation der Syntheseöle	61 - 64
B	<u>Spalten.</u> Einfluss der Grundstoffe und der Spaltbedingungen auf die Zusammensetzung und Polymerisationseignung der Spaltdestillate	
C	<u>Polymerisieren.</u> Einfluss der Polymerisationsbedingungen und der Zusätze von flüssigem Kohlenwasserstoff- oder Nichtkohlenwasserstoffmaterial auf den Polymerisationsvorgang und die Eigenschaften der Polymerisate	89 - 94

Seite

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

Juni 1944.

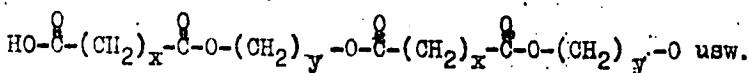
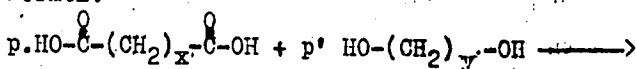
III. KONSTITUTION VON SCHMIERÖLEN.

(Dr. C. Verberg).

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

EINLEITUNG:

Wie bereits im Januarbericht 1944 (Seite III-197) mitgeteilt, schlugen wir vor ausser polymerem Cetenoxyd auch einen linearen Polyester zu synthetisieren. Darunter versteht man hochmolekulare Ester, z.B. gebildet durch Einwirkung zweibasischer Säuren auf zweiwertige Alkohole nach der Formel:



In dieser Formel ist als erstes ein Molekül Säure und als letztes ein Molekül zweiwertiger Alkohol genommen. Dies ist vollkommen willkürlich gewählt. Wir hätten als Anfangs- und Endmolekül ein Säuremolekül und als Anfangs- und Endmolekül einen zweiwertigen Alkohol wählen können.

Woraus die Endgruppen nun tatsächlich bestehen, ist durch Carothers geprüft, der belangreiche Arbeit auf dem Gebiet der Kondensationspolymere im allgemeinen und über die Polyester insbesondere veröffentlicht hat¹⁾. Nach Carothers entsteht bei Reaktion zweibasischer Säuren mit zweiwertigen Alkoholen bei Anwendung eines Überschlusses Säure ein Polyester mit als Endgruppen zwei COOH-Gruppen; bei Anwendung eines Überschlusses zweiwertiger Alkohole ein Polyester mit als Endgruppen zwei Alkoholgruppen.

¹⁾ Ein guter zusammenfassender Aufsatz wurde veröffentlicht durch W. Scheele, Kolloidzeitschrift 1942, 98, 222; weiter ein interessanter Übersichtsaufsatz von Carothers, Chemical Reviews 1931, 8, S. 353.

Mit den erwähnten Anschauungen betreffend die Endgruppen in den Polyestern sind Staudinger und Schmidt ¹⁾ nicht einverstanden. Ihre experimentellen Resultate stimmen nicht mit denen von Carothers überein; nach Staudinger c.s. enthalten die Polyester als Endgruppen sowohl COOH-Gruppen wie OH-Gruppen, welche der Komponenten man auch in Übermass verwendet, so dass im Polymer Moleküle anwesend sind, deren Endgruppen beide COOH-Gruppen sind, sowie Moleküle deren Endgruppen beide Alkoholgruppen sind, wie auch Moleküle deren eine Endgruppe eine COOH- und die andere eine Alkoholgruppe ist.

Für den Zweck, wofür der von uns hergestellte Polyester zu benutzen ist, ist es weniger erwünscht Produkte mit endständigen Alkoholgruppen zu bereiten; wir bevorzugen ein Produkt mit zwei endständigen COOH-Gruppen aber noch lieber hätten wir ein Produkt, wobei letztgenannte COOH-Gruppen verestert sind. Letzterem Desideratum, nämlich dem Ersatz der COOH-Gruppen durch COOCH₃ oder COOC₂H₅ kann vielleicht genügt werden indem man den zweiwertigen Alkohol, in unserem Fall das Hexandiol, mit dem Ester der Säure, nämlich dem Diäthyladipat, reagieren lässt. Bei der Reaktion des Diols mit genanntem Ester wird nun kein Wasser sondern Alkohol abgespalten.

In Anbetracht der Kontroverse Carothers-Staudinger ist es nicht sicher, ob wir dem Wunsch, ein Produkt zu liefern, das als Endgruppen ausschliesslich COOC₂H₅ enthält, genügen können. Wir werden wohl versuchen dies zu erreichen, und zwar indem wir bei unseren Versuchen immer ein Übermass Ester in bezug auf Diol anwenden, in der Hoffnung dass die Endgruppen, wenn auch nicht alle, dann doch grösstenteils aus COOC₂H₅-Gruppen bestehen werden.

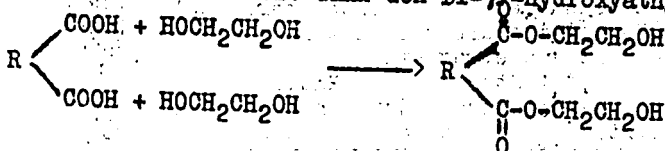
Die von Carothers hergestellten Produkte hatten ein Molekulargewicht von 2300-5000; in geschmolzenem Zustande sind sie sehr viskos. Wir wollen selbstverständlich Produkte mit einem niedrigeren Molekulargewicht bereiten. Diese entstehen bei Reaktion einer zweibasischen Säure mit zweiwertigem Alkohol bei niedrigerer Temperatur. Es ist jedoch nicht möglich diese Produkte durch Vakuumdestillation abzusondern, da bei der dazu benötigten hohen Temperatur das Polymer schnell weiterpolymerisiert.

Man kann sich nun vorstellen, dass die weitere Ausdehnung von Polyestern statt findet durch Anlagerung von 1 Molekül zweibasischer Säure oder

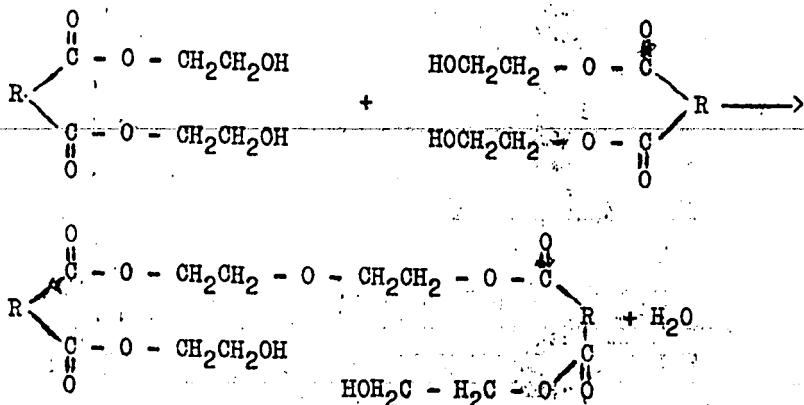
¹⁾ J.prakt.Chem. 1940, 129.

1 Molekül Diol an bereits vorhandenem Polymer. Trifft dies tatsächlich zu, so kann das Fortschreiten der Polymerisation verhindert werden, indem man unumgesetztes Diol oder unumgesetzte Säure irgendwie, z.B. durch Extraktion, entfernt. Auf diese Weise könnte man dann einen stabilen, niedrigmolekularen Polyester bereiten.

Es ist jedoch überhaupt nicht sicher, dass die Polyester nur zunehmen durch Anheftung eines Moleküls Diol oder Säure an bereits vorhandenem Polymer. Shortland ¹⁾ liess eine Anzahl zweibasische Säuren mit einem grossen Ueberschuss Äthylenglykol bei 100° C reagieren und erhielt dann den Di-Äthylhydroxyäthylester:



Diese Dihydroxydiäthylester polymerisierten bei Erhitzen auf 160° C unter Abspaltung von Wasser, nach dem Schema:



Diese Polymerbildung hat also nicht statt gefunden durch Anlagerung eines Moleküls Säure oder eines Moleküls Diol, sondern durch Kombination viel grösserer Einheiten. Es fragt sich also, ob sich bei der Polymerisation nicht viel grössere Einheiten zusammenfügen können. In diesem Fall besteht die Gefahr, dass die von uns herzustellenden niedrigmolekularen Polyester, wenn hohen Temperaturen ausgesetzt, weiter polymerisieren werden und das ist unerwünscht. Dies wird sich jedoch

¹⁾ J. Am. Chem. Soc. 1935, 57, 115; sieh auch Carothers und Dorough, J. Am. Chem. Soc. 1930, 52, 711.

wohl herausstellen bei der Untersuchung dieser Produkte durch Herrn Dr. Niederbragt.

ZUSAMMENFASSUNG DER UNTERSUCHUNG:

Wir stellen uns vor Hexandiol mit Übermass Diäthyladipat reagieren zu lassen. Anfänglich hatten wir Butandiol gewählt, aber als sich herausstellte, dass die dazu erforderliche Menge Bernsteinsäure nicht mehr zur Verfügung stand, gingen wir auf Hexandiol über.

Zunächst haben wir damit angefangen, bernsteinsäuren Diäthylester herzustellen. Dazu liessen wir Bernsteinsäure sich mit Äthylalkohol verestern in Gegenwart von etwas starker Schwefelsäure als Katalysator. Es dauerte 4 Stunden ehe sämtliche Bernsteinsäure sich gelöst hatte; darauf wurde noch während 2 Stunden erhitzt. Das erhaltene Produkt wurde in Wasser ausgegossen und die Unterschicht abgetrennt. Die Wasserschicht wurde nun mit Äther extrahiert und der Extrakt der Esterschicht zugesetzt. Das Ganze wurde noch mit Wasser, dreimal mit Karbonatlösung und nochmals mit Wasser gewaschen; darauf wurde nach Trocknen auf Natriumsulfat der Äther abdestilliert und der Rest in Vakuum.

Die Ausbeute an bernsteinsäuren Äthylester, der einen Siedepunkt $103^{\circ}/14$ mm hatte, war nicht hoch (65 %); vermutlich war die Säure unvollständig verestert oder war für einen wesentlichen Teil nur Monoäthylester gebildet. Bei einem folgenden Versuch müsste die Veresterung also länger fortgesetzt werden.

Die Umsetzung des bernsteinsäuren Diäthylesters in Butandiol 1.4 haben wir ausgeführt nach Adkins & Polkers¹⁾ durch Hydrieren in Gegenwart von Adkins Katalysator. Die Hydrierung, welche bei 250° und einem Arbeitsdruck von etwa 200 atm ausgeführt wurde, verlief glatt. Der Katalysator wurde aus dem Reaktionsprodukt abgesogen und das Filtrat in Vakuum destilliert und danach rektifiziert, wobei Butandiol 1.4

in einer Anzahl Fraktionen mit einem Siedepunkt 117/13.5 bis 124/15 (nichtkorrigiert) und einem n_D^{20} von 1.4454 - 1.4458 erhalten wurde.

Darauf haben wir Hexandiol 1,6 nach der im Septemberbericht 1943, Seite III - 157, beschriebenen Methode bereitet.

Wie bereits erwähnt, wollten wir einen Polyester bereiten, dessen Enden mit einer COOC_2H_5 -Gruppe versehen waren. Der angegebene Weg war also (siehe Einleitung) Reaktion des Polyalkohols mit dem Diäthylester der Adipinsäure, welcher letzter Stoff in Übermass anzuwenden war.

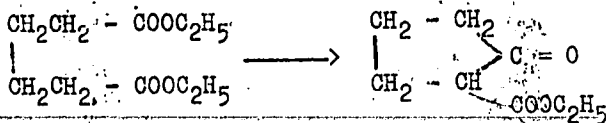
Wir führten unsern ersten Versuch durch indem wir in einem kleinen mit einem Helmrohr versehenen Kolben, worauf ein abwärts gerichteter Kühler angeschlossen war, eine Mischung von Diäthyladipat (0.22 Mol.) und Hexandiol (0.2 Mol.) auf einem Ölbad bis auf 160° C erhitzen. Da die verlangte Reaktion, wobei sich bildender Alkohol überdestillieren sollte, nicht auftrat, haben wir die Temperatur gesteigert, erst bis auf 180°, dann bis auf 200° und später bis auf 220° C. Die Gefahr wurde nun gross, dass bei dieser Temperatur unumgesetzter Ester oder Diol überdestillieren würde. Darum wurde das Helmrohr durch einen Vigreux-Aufsatz von 20 cm ersetzt. Bei 240° C destillierte etwas Alkohol über. Nach mehrstündiger Erhitzung auf diese Temperatur wurde abgekühlt. Die Hälfte des Rückstandes war fest, die andere Hälfte flüssig. Der feste Teil löste sich bei Zimmertemperatur leicht in Alkohol; es hatte sich also kein hochpolymerer Polyester gebildet, denn die hochpolymeren Polyester sind unlöslich in Alkohol, sowie in Äther und Petroleumäther; dagegen löslich in Chloroform und Benzol (die hochmolekularen Polyester haben ein Molekulargewicht von 3000 - 5000).

Es ist uns jedoch nicht gelungen aus dem Hexandiol und dem Diäthyladipat einen Polyester zu bereiten. Doch erwähnt Carothers *) einen Fall, wobei ein Polyester aus dem Ester einer zweibasischen Säure und einem zweiwertigen Alkohol bereitet wurde, nämlich aus Diäthylfumarat und Äthylenglykol. Auch die amerikanische Patentschrift 2.012.267 erwähnt als eine der möglichen Bereitungsweisen von Polyestern die Reaktion eines mehrwertigen Alkohols mit den Methyl- oder Äthylestern zweibasischer Säuren;

es werden jedoch in den Patentbeispielen nur Fälle beschrieben, wobei die Polyester aus einer zweibasischen Säure und einem Diol bereitet wurden. Andererseits wird in der amerikanischen Patentschrift 1.995.291 die Reaktion von Diäthylkarbonat mit einer Anzahl Polyalkoholen beschrieben, aber dabei wird immer Natriumäthylat oder Natriumverbindung des zu benutzenden zweiwertigen Alkohols als Kondensationsmittel angewandt.

Wir haben darauf versucht den Polyester zu bereiten indem wir die Mischung von Ester und Diol auf 200-210° C erhitzten in Gegenwart von 2 g. wasserfreiem Kaliumkarbonat. Es destillierte Alkohol über; der halbste Rückstand wurde in wenig Chloroform aufgenommen und die Lösung in Alkohol ausgegossen: es schlug nichts nieder und es hat sich also kein hochpolymerer Polyester gebildet.

Ausserdem konnten wir das Natriumäthylat nicht als Kondensationsmittel benutzen, da der adipinsäure Diäthylester an sich bereits unter Einfluss von Natriumäthylat eine Kondensation erfährt unter Bildung von cyclopentanon-karbonsauren Äthylester nach der Gleichung:



In Anbetracht des negativen Resultats dieser Versuche haben wir darauf einen Versuch angestellt, wobei wir nicht den adipinsäuren Ester, sondern die Säure selbst nahmen. Genau wie oben beschrieben haben wir Hexandiol (0.15 Mol.) und Adipinsäure (0.17 Mol.) erst auf 160° C in einem Ölbad erhitzt; als kein Wasser überdestillierte, wurde die Temperatur bis auf 200° C erhöht. Es destillierte nun ein wenig Wasser über. Nach Abkühlen ergab sich, dass der Rückstand in der Kälte in Alkohol und in Äther löslich war, so dass er also bestimmt nicht hochmolekular war. Danach wurde das Reaktionsprodukt zwei Stunden auf 200° C bei einem Druck von 15 mm erhitzt. Das nun erhaltene Produkt erwies sich in der Kälte als unlöslich in Alkohol, aber löslich in der Wärme; es steht also zwischen einem niedrig- und hochmolekularen Produkt. Es wurde nun aus Alkohol umkristallisiert; wodurch unumgesetztes Diol und unumgesetzte Säure entfernt wurden und ein schwach gelbliches Pulver zurückblieb.

SCHLUSSFOLGERUNG:

Es ist uns nicht gelungen durch Reaktion von adipinsaurem Diäthylester mit Hexandiol einen Polyester herzustellen. Wohl konnten wir einen Polyester mit geeignetem Molekulargewicht erhalten durch Reaktion von Adipinsäure mit Hexandiol.

Juni 1944.III. KONSTITUTION VON SCHMIERÖLEN.

(Dr. G. W. Nederbragt).

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

Untersucht wurden zwei hydrierte synthetische Öle mit Mol. Gew. etwa 750, die nach Herrn Drs. Tadema sich von einander unterschieden durch Anzahl und Länge der Alkylgruppen an einem Dekalinkern.

Weiter wurde noch ein durch Herrn Dr. Verberg bereitetes Muster 16-Hentriakontanon (Dipentadecylketon, Palmiton); Schmelzpunkt 82.7 - 82.8° C, untersucht.

ZUSAMMENFASSUNG DER UNTERSUCHUNG:

Dichten und Viskositäten von zwei hydrierten synthetischen Ölen wurden gemessen. Die Dichten wurden mit Hilfe eines Pyknometers von etwa 1 cm³ mit langem kalibrier-tem Stiel bestimmt; die Viskositäten wurden mit dem Fall-körperviskosimeter gemessen. Die Eichkonstante betrug 0.0275.

Dichte und Viskosität (Fallkörper)
von hydriertem synthetischem Öl mit
wenig langen paraffinischen Ketten.

Temperatur	Dichte	Dyn. Viskosität	Kin. Viskosität
-----	-----	-----	-----
50.0° C	0.8529 g/cm ³	112.7 c.p.	132.1 c.S.
80.0	0.8349	34.0	40.8
130.0	0.8038	9.01	11.21
180.0	0.7731	3.81	4.93
240.0	0.7368	1.863	2.528
300.0	0.6993	1.089	1.557

Dichte und Viskosität (Fallkörper)
von hydriertem synthetischem Öl mit
viel kurzen paraffinischen Ketten.

Temperatur	Dichte	Dyn. Viskosität	Kin. Viskosität
-----	-----	-----	-----
50.0° C	0.8545 g/cm ³	261.2 c.p.	305.7 c.S.
80.0	0.8359	53.4	63.9
130.0	0.8038	10.05	12.50
180.0	0.7721	3.59	4.65
240.0	0.7337	1.572	2.142
300.0	0.6941	0.859	1.237

Mit Hilfe von Abb. 5826-3-B₂ aus dem Augustbericht 1943 wurden die Molekulargewichte der gleich viskosen Paraffine ermittelt.

Synthetisches Öl aus Dekalin
mit langen Ketten mit kurzen Ketten

Par.aeq. bei 50.0° C	1115	1550
80.0	1012	1240
130.0	895	950
180.0	828	795
240.0	782	700
300.0	750	645

Das Öl mit langen paraffinischen Ketten besitzt wieder eine wesentlich flächere Viskositätskurve als das Öl mit kurzen Seitenketten.

Nachstehend folgen die Dichten und Viskositäten des Ketons Palmiton. Die Dichten wurden mit Hilfe eines Pyknometers von etwa 1 cm³ mit langem kalibriertem Stiel bestimmt, die Viskositäten wurden mit dem Fallkörperviskosimeter gemessen. Die Eichkonstante betrug 0.00510.

Dichte und Viskosität (Fallkörper)
von Palmiton C₃₁H₆₂O.

Temperatur	Dichte	Dyn. Viskosität	Kin. Viskosität
90.0° C	0.7958 g/cm ³	4.39 c.p.	5.52 c.s.
130.0	0.7700	2.349	3.05
180.0	0.7377	1.323	1.794
240.0	0.6983	0.782	1.120
300.0	0.6573	0.508	0.774

Mit Hilfe von Abb. 5826-3-B₂ aus dem Augustbericht 1943 wurden die Molekulargewichte der gleich viskosen Paraffine ermittelt.

Palmiton
(M = 450.5)

Par.aeq. bei 90.0° C	
130.0	443
180.0	445
240.0	448
300.0	452
	455

Schliesslich wurden noch einige Punkte der Dampfspannungslinie von Palmiton bestimmt.

Dampfspannung Palmiton.

244.6° C	0.00105 Atm.	$\frac{1}{T} = 0.001932$
260.7	0.00215	0.001873
273.6	0.00412	0.001829
283.0	0.00589	0.001798
295.5	0.00963	0.001759
240.0	(0.00083) ')	0.001949
300.0	(0.0117) ')	0.001745

') Durch Extrapolation erhalten.

Die Dampfspannung von Palmiton weicht nicht viel von derjenigen eines gleich viskösen Paraffin ab.

SCHLUSSTFOLGERUNGEN:

Die Viskosität von Palmiton ist ungefähr der des Paraffins mit demselben Molekulargewicht gleich. Die Viskosität-Temperaturkurve ist bestimmt nicht steiler als die des Paraffins, vielmehr flacher.

GEPLANTE WEITERE UNTERSUCHUNG:

Als Beispiel eines Naphthens mit mehreren Ringen wird Perhydroanthrazen untersucht werden.

Juni 1944.III. KONSTITUTION VON SCHMIERÖLEN.

(M.J.v.d.Zijden).

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

a) Die Oxydationsversuche bei 200° C wurden fortgesetzt.

Wir verglichen Weissöl P 36 mit CY 2 und erhielten dabei die folgenden Resultate:

Oxydationsversuche in gusseisernen Schalen
bei 200° C.

	Versuch beendet nach	Verdampfungs- verlust
CY 2	22½ St.	70 %
Weissöl P 36	duplo 26 "	65 "
	17½ "	80 "
	duplo 19 "	79 "

Aus dem vorigen Monatsbericht ergab sich, dass CY 2 bei 200° C schneller zu einem sehr viskösen Produkt oxydierte als BE 3. Jetzt stellt sich heraus, dass Weissöl noch schneller oxydiert als CY 2. Zwar hat Weissöl P 36 einen etwas grösseren Verdampfungsverlust als CY 2, wodurch die kürzere Oxydationszeit teilweise erklärt wird. Es ist jedoch wohl sicher, dass Weissöl bei 200° C nicht oxydationsbeständiger ist als CY 2 und dass BE 3 bei Oxydation Produkte gibt, die dem ganzen Öl weniger schnell eine sehr hohe Viskosität verleihen als dies bei CY 2 der Fall ist.

b) Oxydationsversuche in Glas bei 200° C.

Wir untersuchten noch einige reine Stoffe mit der abgeänderten BAM-Apparatur.

Dabei wurden die folgenden Resultate
erhalten:

III - 262

Frischer Nach Oxydation
Stoff 2 x 6 Stunden
bei 200° C

Glyzerin

Visk. in cS bei 50° C	108	130 duplo	130
Säurezahl	-	0.4 "	0.6
Verseifungszahl	-	14 "	16
Unlös. in 60/80 Benzin	-	unlöslich	

Ölsäure Methylester

Visk. in cS bei 50° C	3.4	29 duplo	37
Säurezahl	1.4	6 "	7
Verseifungszahl	186	34 "	36
Unlös. in 60/80 Benzin	-	unlöslich	

Stearinsäure Methylester

Visk. in cS bei 100° C	2.1	46
Säurezahl	0.4	23
Verseifungszahl	188	176
Unlös. in 60/80 Benzin	-	unlöslich

Auch diese Stoffe bilden bei Oxydation in Glas bei 200° C sämtlich viele saure Produkte. Glyzerin bildet als Ausnahme wenig Säuren.

Zu urteilen nach der grossen Senkung in Verseifungszahl wird der Ölsäure Methylester bei dieser Oxydationsprobe stark abgebaut. Bei dem stearinsäuren Methylester ist dies viel weniger der Fall, obwohl beide Ester durch Oxydation stark eindicken. Die oxydierten Produkte lösen sich nicht mehr in 60/80 Benzin.

KORROSION.

Da die Synthese einer Anzahl reiner Stoffe noch nicht fertig ist, wurden mit der Korrosionsapparatur keine Versuche ausgeführt.

Juni 1944.

VI. DIE KONTINUIERLICHE HERSTELLUNG VON KALKSEIFENFETTEN.

(Dipl.Ing. R.de Bruyn).

EINLEITUNG:

Um die merkwürdige Temperaturabweichungen, die sich bei den beiden im vorigen Monatsbericht erwähnten Versuchen 34 und 36 gezeigt hatten, zu klären, haben wir diese Versuche wiederholt.

ZUSAMMENFASSUNG DER UNTERSUCHUNG:

Auch bei diesen neuen Versuchen 37 und 38 wurde eine Zeit nachdem von einem 15 %-igen Fett auf ein 20 %-iges umgeschaltet wurde, ein Temperaturfall in Kühler 3 festgestellt. Dieser Fall ging immer sprunghaft und die Tagesversuche waren nun zu kurz um einwandfrei die eigentliche Gleichgewichtslage festzustellen.

Es wurde nun ein 36-stündiger Versuch gefahren (Versuch 39).

Dieser Versuch zeigte, wie eine Analyse der Erscheinungen mit Herrn Prof. Zerbe ergab, eindeutig, dass die Temperaturmessung falsch gewesen sein musste. Es war doch für Kühler 2 und 3 die Temperatur der Kühlble höher als die gemessene Fetttemperatur. Das Verspringen der Temperatur müsste dann irreführend gewesen sein. Dies wäre zu erklären, wenn das Fett bei einer gewissen Temperatur gallertig wird und die Temperaturmasspunkte mit einer Isolierschicht überdeckt. Sollte das der Fall sein, dann müsste die Temperaturverspringung ohne Änderung der ASTM-Penetration vor sich gehen. Dies war nun tatsächlich der Fall. Wir geben in der Beilage die Ergebnisse über 2-Perioden des Versuches, die sehen lassen, dass die Apparatur gleichmäßig gelaufen haben muss.

Wir haben auf Grund dieser Ergebnisse die Thermolemente so geändert, dass die Wärmeableitung des Lötunktes sehr klein sein müsse und führten dann Versuch 40, wobei ein 15 %-iges, und Versuch 41, wobei ein 20 %-iges Fett gefahren wurde, durch.

Dabei wurde nicht die Fetttemperatur eingestellt, sondern die Temperatur des Kühlble. Wir fanden dann:

15 K			20 K		
	Temp. des Kühlflißes	Ablasstemp. des Fettes		Temperatur des Kühlflißes	Temperatur des Fettes
Kühler 1	130	140		130	133
" 2	101	102		100	96
" 3	75	88		75	86
" 4	56	70		52	65

Man sieht, dass jetzt das Öl in den Kühlern wirklich als Kühlmittel gewirkt hat. Es zeigt sich durch Vergleich ausserdem, dass mit den alten Thermoelementen in den Kühlern 2 und 3 die Temperatur des Fettes um etwa 10 bis 20° C zu niedrig abgelesen wurde.

SCHLUSSFOLGERUNG:

Bei Wiederholung der Versuche 34 und 36, wobei sich merkwürdige Temperaturabweichungen gezeigt hatten, stellte sich heraus, dass diese auf ungenaue Temperaturmessung, vermutlich auch Gelatinieren, zurückzuführen waren. Ein 36-stündiger Versuch wurde angestellt, der ohne Störung verlief.

GEPLANTE WEITERE UNTERSUCHUNG:

Wir sind jetzt soweit, dass wir daran gehen können die Einflüsse der Rührgeschwindigkeiten zu ermitteln. Es stehen folgende Versuche auf unserem Programm:

Rührgeschwindigkeit	Versuch	1 a	1 b	2 a	2 b	3 a	3 b	4 a	4 b
	Kühler 1	9	18	18	9	9	18	9	9
	Kühler 2	9	18	18	18	9	9	9	18
	Kühler 3	9	18	18	18	9	9	9	9
	Kühler 4	9	18	18	9	9	18	9	9

ANLAGE.

EINIGE ERGEBNISSE VON VERSUCH 39.

19.6.1944 15 %						20.6.1944 20 %					
Zeit	Fettsäure %	Säuregrad	Penetration		Wasser %	Zeit	Fettsäure %	Säuregrad	Penetration		Wasser %
			ungeknetet	geknetet					ungeknetet	geknetet	
13			247	257							
14	15,0	0,09	245	256	0,67	8		0,11	219	228	
14,15	14,9	0,08	245	263	0,65	9			212	230	
14,30	15,2	0,08	244	259	0,65	10 ¹⁾			227	231	
14,45	15,0	0,10	241	260	0,65	11			221	232	
15	15,1	0,10	241	259	0,60	11,45	19,9	neutr.	221	233	0,66
16			244	261		12,9	20,0	0,07	206	221	0,91
17			243	263		12,15	20,0	0,09	211	223	0,88
18		0,12	240	261		13			219	223	
19			243	263		14			217	227	
20			240	260							
21	14,8	0,11	243	261	0,68						
21,15	15,0	0,11	243	262	0,62						
21,30	14,9	0,11	237	256	0,64						
21,45	14,9	0,10	242	263	0,62						
22			249	261							
23			247	263							
24		0,13	256	274							

¹⁾ Um 10,15 und um 12,- fanden Temperatursprünge statt.

Juni 1944.**VII-A: ANALYSE UND KENNZEICHNUNG DER
GRUNDSTOFFE FÜR DIE POLYMERI-
SATION.**

(Dr. G. Verberg).

UNTERSUCHUNGSTHEMA: DARSTELLUNG VON OKTADECEN-1.EINLEITUNG:

Im Augustbericht 1943, Seite VII-A-8, wurde die Herstellung von Oktadecen durch Pyrolyse von Oktadecylpalmitat beschrieben. Das so erhaltene Produkt hatte jedoch einen Erstarrungspunkt, der niedriger war als der in der Literatur erwähnte. Da wir für andere Versuche über eine grössere Menge Oktadecen verfügen wollten, wurde eine neue Portion Oktadecen hergestellt, gleichfalls durch Pyrolyse von Oktadecylpalmitat. Die Erstarrungspunkte der so erhaltenen Fraktionen variierten einige Zehntel Grade. Es wurde nun befürchtet, dass das Oktadecen mit ein wenig überdestillierter Palmitinsäure verunreinigt wäre. Wenn dies der Fall wäre, würde vielleicht bei Pyrolyse des Oktadecylstearats statt des Palmitins ein reineres Produkt erhalten werden, indem Stearinsäure einen höheren Siedepunkt hat als Palmitinsäure. Tatsächlich wurde in diesem Fall ein reineres Produkt erhalten, aber doch wichen die Erstarrungspunkte der verschiedenen Fraktionen noch etwas ab, während die Erstarrungskurve von keiner der Fraktionen einen einwandfreien Verlauf hatte. Schliesslich ist es uns gelungen reines Oktadecen-1 herzustellen indem wir das rektifizierte Oktadecen aus Aceton umkristallisierten.

ZUSAMMENFASSUNG DER UNTERSUCHUNG:

Für das benötigte Oktadecylstearat gingen wir aus von Oktadecylalkohol, den wir über das Acetat reinigten. Wir haben dazu Oktadecylalkohol mit Essigsäureanhydrid, dem ein Paar Tropfen Schwefelsäure zugegeben waren, während einer Stunde unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen wurde in Eiswasser ausgegossen, der feste Stoff abgesogen, ausgewaschen mit Wasser und danach an der Luft getrocknet. Das getrocknete Produkt wurde rektifiziert.

Eine Anzahl Fraktionen (Siedepunkt $197^{\circ}/8.5$ mm - $203^{\circ}/10.5$ mm und Erstarrungspunkt 30.8° C - 30.2° C) wurde vereinigt. Die ersten Fraktionen hatten einen viel höheren Erstarrungspunkt; vermutlich war dies C_{18} -Alkohol, der nicht verestert war oder später aus dem Ester beim Aufarbeiten durch Hydrolyse entstanden ist.

Darauf verseiften wir die Fraktionen des rektifizierten Oktadecylacetats indem wir das Produkt in Portionen einer Lösung von 100 % Übermass KOH in 96 %-igem Alkohol, auf dem Dampfbad erhitzt, zugeben. Nachdem sämtliches Acetat zugesetzt worden war, wurde noch während einer Stunde erhitzt. Sodann wurde soviel warmes Wasser zugesetzt, dass in der Wärme noch gerade kein Niederschlag entstand. Bei Abkühlen kristallisierte der C_{18} -Alkohol aus. Um eingeschlossenes KOH und Kaliumacetat zu entfernen, wurde der abgesogene C_{18} -Alkohol in warmen Wasser aufgeschmolzen und nach Abkühlen und wieder Festwerden aus Alkohol umkristallisiert. Schmelzpunkt $58.0 - 58.2^{\circ}$ C.

Im Februarbericht 1943, Seite III-63, beschrieben wir die Herstellung von Oktadecylalkohol durch Hydrierung von stearinsäurem Äthylester in Gegenwart von Adkins Katalysator. Dieses Produkt hatte einen Schmelzpunkt von $57.7 - 58.0^{\circ}$ C. Das oben beschriebene Produkt, das über das Acetat gereinigt wurde, ist also wohl reiner.

Das für die Darstellung von Oktadecylstearat benötigte Stearoylchlorid wurde auf ähnliche Weise wie Palmitoylchlorid durch Fierz, David und Kuster ¹⁾ dargestellt, nämlich durch Einwirkung von Thionylchlorid auf Stearinsäure. Wir haben jedoch das gebildete Stearoylchlorid nicht in Vakuum destilliert, sondern destillierten nur nach Ablauf der Reaktion das Übermass Thionylchlorid an der Wasserstrahlpumpe ab (Temperatur des Dades war 120° C).

Darauf mischten wir das Stearoylchlorid (in kleinem Übermass) mit Oktadecylalkohol. Da bei Zimmertemperatur nur wenig Reaktion auftrat, wurde nun auf einem Ölbad bis 180° C erhitzt, diese Temperatur eine Viertelstunde aufrechterhalten und danach abgekühlt. Zur Entfernung unumgesetzten Stearoylchlorids wurde das Reaktionsprodukt auf dem Dampfbad mit etwas Alkohol erhitzt. Nach Abkühlen wurde abgesogen und mit Alkohol ausgewaschen.

Das Oktadecylstearat wurde nicht weiter gereinigt, sondern direkt einer Pyrolyse unterzogen. Diese wurde in einem gewöhnlichen Destillierkolben durchgeführt, der in einen elektrischen Siedetopf gestellt worden war. Im Kolben war ein Thermometer angebracht, dessen Kugel

¹⁾ Helv. Chim. Acta 1939, 22, 82.

bis unten in das geschmolzene Stearat reichte. Die Temperatur des Kolbeninhalts wurde auf $340 - 380^{\circ} \text{C}$ gehalten. Es wurde keine höhere Temperatur angewandt, mit Rücksicht auf die unangenehme Erfahrung beim Hexadecen. Der Druck war $10 - 12 \text{ cm}$.

Das Destillat wurde rektifiziert, wobei eine Anzahl Fraktionen erhalten wurde mit Erstarrungspunkten, die nicht gleich waren, während auch die Erstarrungskurven sich nicht als einwandfrei erwiesen. Das Oktadecen, das wir also durch Pyrolyse von Oktadecylstearat erhielten, ist zwar etwas reiner als das durch Pyrolyse des Palmitats erhaltene Oktadecen, aber einwandfrei ist es noch nicht.

Es fragt sich nun, durch welche Ursache das nicht-umkristallisierte, aber wohl rektifizierte Oktadecen unrein ist. Diese kann zweierlei sein:

- 1^o. bei der Pyrolyse entstehen aus dem Palmitat oder Stearat ausser Oktadecen-1 noch andere Produkte, z.B. Oktadecen-2;
- 2^o. die Palmitinsäure oder Stearinsäure, die bei der Pyrolyse des Palmitats entsteht, ist bei der Pyrolyse teilweise zersetzt, wodurch in das Oktadecen Pyrolyseprodukte der Palmitinsäure oder Stearinsäure geraten.

Was die erste Möglichkeit anbelangt: dies ist vorderhand nicht deutlich, da Oktadecen-2 und andere Isomeren schwierig neben Oktadecen-1 nachweisbar sind (man bedenke, dass auch ungesättigte Pyrolyseprodukte von Palmitinsäure anwesend sein können).

Was die zweite Möglichkeit betrifft, das Pyrolyseprodukt von Oktadecylpalmitat enthält ganz bestimmt Zersetzungsprodukte von Palmitinsäure, denn als wir den Rückstand der Pyrolyse prüften, der aus Palmitinsäure bestehen müsste, stellte sich heraus, dass dieses Produkt viel zu niedrig und sehr unscharf schmolz. Die Pyrolyseprodukte der Palmitinsäure kommen also mit dem Überdestillierenden Produkt mit. Nun enthält dieses Destillat noch wesentliche Mengen festen Stoff, vermutlich Palmitinsäure, und dieses ganze Destillat, also Oktadecen plus Palmitinsäure, wird rektifiziert. Während der längeren Rektifikation wird wahrscheinlich die im Siedetopf vorhandene Palmitinsäure sich wieder teilweise zersetzen, wodurch erneut in das rektifizierte Produkt Zersetzungsprodukte geraten können. Es ist also wohl verständlich, dass das rektifizierte Oktadecen unrein war.

Zur weiteren Reinigung des Oktadecens haben wir dies aus Aceton umkristallisiert. Als Ausgangsprodukt benutzten wir das ziemlich unreine Oktadecen (Erstarrungspunkt 17.3 - 17.0), das wir darstellten durch Pyrolyse von Oktadecylpalmitat und das unreiner war als das durch Pyrolyse von Oktadecylstearat erhaltene Oktadecen. Das Umkristallisieren wurde ausgeführt durch Zusatz von 2 Vol. Aceton, wonach das Ganze in Eis gestellt wurde. Darauf wurde in einem mit Eis gekühlten Trichter mit Gooch-Boden filtriert und mit eiskaltem Aceton nachgewaschen. Das so erhaltene Produkt gab bei der Erstarrungspunktbestimmung während mehr als 40 Minuten eine konstante Temperatur von 18.0° C ($n_D^{20} = 1.4448$, $d_4^{20} = 0.7886$).

SCHLUSSFOLGERUNG:

Reines Oktadecen-1 kann erhalten werden durch Pyrolyse von Oktadecylpalmitat bzw. Oktadecylstearat und durch Umkristallisieren des Pyrolyseproduktes aus Aceton bei niedriger Temperatur.

Juni 1944.

VII-C. POLYMERISIEREN.

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

UNTERSUCHUNGSTHEMA: DER REAKTIONSMEECHANISMUS DER OLEFIN-POLYMERISATION.

EINLEITUNG:

Bei Vergleich der Ausbeute der Polymerisationsversuche mit der berechneten stellte sich heraus, dass die gefundene Menge Öl einige Prozente unter der Theorie blieb (siehe Seite VII-C-79). Ausser den bei der Bearbeitung auftretenden Verlusten ist dies:

- a) dem nicht völlig Reagieren der Reaktionsmischung und
- b) dem Gehalt an paraffinischen (gesättigten) Kohlenwasserstoffen im Spaltdestillat zuzuschreiben.

ZUSAMMENFASSUNG DER UNTERSUCHUNG:

Wir haben die Mengen Paraffine und Olefine bestimmt durch Rektifizieren der beim Konzentrieren des Reaktionsproduktes überdestillierenden leichtesten Fraktionen. Diese bestehen aus einer Mischung von Benzin (für Verdünnung während der Laugung benutzt), nichtumgesetzten Olefinen, den Paraffinen aus dem Spaltdestillat und den niedrigsten Polymeren. Diese Mischung wurde an einem Vigreux-Aufsatz mit etwa 12 theoretischen Böden rektifiziert. Die Benzinfraktionen wurden bei atmosphärischem Druck destilliert, die Olefin- + Paraffinfraktionen bei einem Druck von 10 cm Hg und die niedrigsten Polymere bei 10 - 20 mm Hg. Von den Olefin-Paraffin-Fraktionen wurde die Bromzahl bestimmt, um das Verhältnis gesättigte : ungesättigte Verbindungen darin berechnen zu können.

Versuch 83 (normale Polymerisation bei 40° C der Fraktion 160 - 195° C aus Spaltdestillat VII-39-A).

Aufgefangen wurden die C₅-, C₁₀- und C₁₁-Fraktionen, in denen sich, zu urteilen nach der Bromzahl, nur 8.7 bzw. 11.0 und 12.7 % Olefin befanden.

Daraus folgte, dass vom benutzten Spaltdestillat noch 0.60 % Olefin und 4.77 % Paraffin übrig waren. Es sind also 94.6 % des Ausgangsmaterials umgesetzt. Unter Berücksichtigung des Verlustes in der Laugungsunterschicht wird diese Zahl 94.4 %.

Das Molekulargewicht des Öles war 1407, entsprechend einem Polymerisationsgrad 9.32 und einer theoretischen Ausbeute (gemäß der Kettenreaktion) von 96.4 %. Zusammen mit der umgesetzten Menge (94.4 %) Olefine ergibt dies die zu erwartende Ausbeute von 91.0 %.

Bestimmt wurden 89.7 % (Öl auf Laugungs-
oberschicht).

Versuch 107 (wie Versuch 83, aber nach Ablauf der
Reaktion mit einer extra Menge $AlCl_3$
fortgesetzt).

Die Fraktionen, in denen die Paraffine des
Spaltdestillats und der Rest der Olefine vorkommen,
enthalten nur sehr wenig dieser letzten, nämlich 2.5 %.
Dies entsprach 0.09 % nicht-umgesetztem Olefin, berech-
net auf das Spaltdestillat und 3.56 % Paraffine darin.

Zusammen ergibt dies eine Umsetzung von
96.3 % des Spaltdestillats. Das Molekulargewicht war
1720 bei einem Polymerisationsgrad von 11.39, entsprechend
theoretisch 97.8 % Öl. Unter Berücksichtigung der umge-
setzten Olefinmenge kommt man dann zu einer zu erwar-
tenden Ausbeute von 94.2 %. Gefunden wurden 89.1 %.

Versuch 105 (wie Versuch 83, aber mit Benzin 60-80° C
als Verdünnungsmittel).

Bei diesem Versuch fanden wir in den leicht-
esten Fraktionen 0.4 % der Olefine zurück und 5.7 %
Paraffine aus dem Spaltdestillat. Umgesetzt waren also
93.9 %. Das Molekulargewicht des Öles betrug 1250, der
Polymerisationsgrad 8.28, woraus theoretisch eine Ausbeute
von 94.9 % folgt. Multipliziert man dies wieder mit dem
umgesetzten Prozentsatz, so folgt daraus als zu erwartende
Ausbeute 89.1 %. Gefunden 90.8 %.

Bei diesem Versuch, der in Benzinverdünnung
ausgeführt wurde, fanden wir nach Abdestillieren der
Fraktionen, welche den Siedegrenzen des Spaltdestillats
entsprechen (160-195° C) ziemlich viel Stoffe, die unter
dem Siedepunkt des Dimers übergehen. Wir haben diese aufge-
fangen in zwei Fraktionen mit den nachfolgenden Eigen-
schaften:

Fraktion	Siedegrenzen bei 29 mm	Gewicht auf Spaltdestillat	Bromzahl	n_D^{20}	d_4^{20}	n_D^{20}	M	Durchschn. Anzahl C-Atome	Ringe pro Mol.
III	141-161°C	2,38 %	2,5	1,4488	0,8141	0,3293	207	14,8	1,2
IV	161-173°C	1,14 %	3,6	1,4560	0,8209	0,3311	235	16,8	0,8

Wir sind ausgegangen von einem Spaltdestillat, das hauptsächlich aus den C_9 -, C_{10} - und C_{11} -Olefinen bestand. In Anbetracht der gefundenen Anzahl C-Atome (14-17) und Ringe pro Molekül (durchschnittlich 1) glauben wir es hier mit einer Verbindung von 1 Olefinmolekül mit einem Kohlenwasserstoff mit etwa 6 C-Atomen und Ringstruktur zu tun zu haben. Dieser Kohlenwasserstoff müsste dann aus dem für die Verdünnung benutzten Benzin herrühren. Innerhalb der Siedegrenzen des verwendeten 60/80 Benzins fällt an erster Stelle das Methylcyclopentan (Siedepunkt 72°), Cyclohexan (Siedepunkt 81°) wäre auch noch möglich. Cyclopentan siedet bedeutend niedriger. Das Benzin war aromatifrei, so dass wir die Gegenwart von Benzen (Siedepunkt 80°) als ausgeschlossen betrachten.

Es ist als möglich zu erachten, dass eine Reaktion stattgefunden hat zwischen den Olefinen einerseits und Methylcyclopentan oder Cyclohexan andererseits. Von den möglichen Reaktionsprodukten (z.B. Methyldecylcyclopentan) ständen in der Literatur keine Daten zur Verfügung. Wohl fanden wir in Doss und in Egloff (Physical Constants of Hydrocarbons) einige Daten für n und d anderer Cyclopentan- bzw. Cyclohexanderivate mit z.B. 12-20 C-Atomen insgesamt. Die zwei von uns isolierten Fraktionen hatten durchschnittlich 14,8 und 16,8 C-Atome. Aus den Zahlen in den genannten Tabellen haben wir durch Interpolation abgeleitet, dass der Brechungsindex wäre für

Cyclopentanderivate mit 14,8 C - 1,449 mit 16,8 C - 1,457
 Cyclohexanderivate " 14,8 C - 1,455 " 16,8 C - 1,465
 Wir bestimmten Fraktion III - 1,449 Fraktion IV 1,456.

Auf Grund der guten Übereinstimmung mit den Zahlen für die Cyclopentanderivate halten wir es für sehr wahrscheinlich, dass die isolierten Produkte einen 5-Ring enthalten. Dieser könnte nun auch durch Reaktion mit Cyclopentan aufgenommen werden, aber letzteres siedet bei etwa 50° C und wird also im 60/80 Benzin sehr wenig vorkommen.

Es gibt noch einen dritten Grund, aus dem wir eine Reaktion mit Methylcyclopentan wahrscheinlicher erachten als eine mit Cyclopentan oder Cyclohexan, nämlich

die Tatsache, dass verzweigte Kohlenwasserstoffe und besonders Ringsysteme mit einer Seitenkette etwas leichter reagieren als die unverzweigte oder Cyclo-Verbindungen ohne Seitenkette.

Da wir bei der Destillation der Produkte der anderen Versuche (83, 107, 106) keine nennenswerte Menge Stoffe vom Siedepunkt der betreffenden Fraktionen fanden, erscheint es uns nicht wahrscheinlich, dass diese Verbindungen ausschliesslich aus dem Spaltdestillat gebildet wären, z.B. durch Ringschluss.

Versuch 106 (wie Versuch 83, aber Polymerisation unterbrochen).

Dieser Polymerisationsversuch wurde unterbrochen, als nur ein Teil reagiert hatte. Die leichtesten Fraktionen bestanden also nahezu ganz aus Olefinen und nur für einen geringen Prozentsatz aus Paraffinen. Wir hielten die Bestimmung des Verhältnisses Paraffin : Olefin aus der Bromzahl deshalb für weniger genau und bevorzugten den bei den anderen Versuchen (83, 106, 107) gefundenen Gehalt. Der Durchschnitt dieser drei Versuche betrug 4.7 % Paraffine im Spaltdestillat:

Die Destillation der leichtesten Fraktionen haben wir zweimal ausgeführt, einmal in dem bereits erwähnten Vigreux-Aufsatz und einmal in einem gewöhnlichen Destillierkolben ohne Aufsatz. Dabei wurden 452 bzw. 467 g Olefin + Paraffin zurückgefunden. Wir werden weiter den Mittelwert, 460 g, benutzen.

Ausgehend von 1000 g Spaltdestillat, in dem sich 953 g Olefine befanden, wurden also zurückgefunden 460-47 = 413 g Olefine. Umgesetzt sind also 540 g = 56.7 %.

Aus dem Molekulargewicht des Öles = 1405 folgt eine theoretische Ausbeute von 96.4 %. Zusammen mit umgesetzten Prozentsatz gibt dies die zu erwartende Ausbeute von 54.6 %.

Wenn man eine stufenweise Reaktion annimmt, kommt man theoretisch bei 56.7 % Umsetzung zu nur 14.9 % Öl (Trimere und höher). Gefunden wurde 37.5 % Ausbeute.

Bei diesem Polymerisationsversuch kommt die gefundene Ausbeute also weniger gut mit der Theorie für eine-reine-Kettenreaktion-überein. Die Differenz mit der Stufenreaktion ist jedoch noch grösser.

Wir haben noch versucht bei diesen Destillationen die niedrigsten Polymere (Dimer) überzudestillieren und zu bestimmen. Deren Menge erwies sich jedoch als so gering (nur einige Prozente der gebrauchten Menge Spaltdestillat) und das Dimer hatte bereits einen so hohen Siedepunkt, dass wir davon keine genügende Fraktion erhalten haben. Wir nahmen nur eine regelmässige Steigerung des Siedepunktes am Ende der Destillation ohne deutliche Plateaus wahr. Jedenfalls kann die Menge Dimer nicht mehr als einige Prozente der Ausgangsmischung betragen. Nach einem Kettenreaktionsmechanismus würde man in diesem Fall 3.7 Gew. % Dimer erwarten, nach dem Stufenreaktionsmechanismus 35.8 %. Auch daraus geht wieder hervor, dass wir es bestimmt nicht mit einer Stufenreaktion zu tun haben, aber wahrscheinlich mit einer Art Kettenreaktion.

SCHLUSSFOLGERUNG:

Durch Rektifizieren der bei der Konzentrierung von Polymerisationsprodukten erhaltenen leichtesten Fraktionen wurde bestimmt wieviel Olefin aus dem Spaltdestillat nicht reagiert hatte und wieviel paraffinischer Kohlenwasserstoff in diesem Spaltdestillat anwesend war.

Es stellte sich heraus, dass diese Menge Paraffine etwa 5 % betrug. Nach der Polymerisation war immer weniger als 1 % der Olefine übrig.

Die theoretische Ausbeute einiger Polymerisationen wurde nochmals berechnet, unter Berücksichtigung dieser neuen Daten.

Bei den Versuchen 83 (normale Polymerisation) und 105 (verdünnt mit Benzin) stimmten nun die bestimmte Ausbeute genau mit der nach einer Kettenreaktion berechneten. Bei Versuch 107 (fortgesetzt mit viel $AlCl_3$) war die bestimmte Ausbeute noch 5 % niedriger als die Theorie. Versuch 106 (ununterbrochene Reaktion) zeigte eine ziemlich grosse Differenz zwischen diesen zwei Werten. Die gefundene Ausbeute war jedoch noch immer viel höher als die nach einem Stufenreaktionsmechanismus berechnete.

Es erwies sich als unmöglich das eventuell gebildete Dimer durch einfache Destillation quantitativ abzusondern. Wohl konnte festgestellt werden, dass die Menge einige Prozente des Einsatzes an Spaltdestillat betrug, was gleichfalls den Berechnungen für die Kettenreaktion entspricht.

Bei Versuch 105, der in Benzinverdünnung ausgeführt wurde, konnte ein Reaktionsprodukt isoliert werden, das vermutlich entstanden ist durch Reaktion der Olefine mit Methylcyclopentan aus dem Benzin.

GEPLANTE WEITERE UNTERSUCHUNG:

Polymerisation einer Olefinfraktion unter Zusatz von Methylcyclopentan, Cyclohexan, Isooktan und n.Heptan um feststellen zu können welche dieser Stoffe unter den Bedingungen der Polymerisation reagieren.

Polymerisation von sehr reinem Hexen-1 und Hexadecen-1. Untersuchung des Reaktionsproduktes, besonders mit Rücksicht auf eventuellen Ringschluss.

001551

VII-D- 33 -

Juni 1944.

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

(Ir. J.Verheus).

UNTERSUCHUNGSTHEMA: BEHANDLUNG VON SPALTDESTILLATEN
MIT CHEMISCHEN AGENZIEN.

Wegen Erkrankung des Experimentators wird
der Berichterstattung dieses Themas im nächsten Bericht
erfolgen.