Tabelle 1.

Polymerisationsversuche mit Destillationsfraktionen von Spaltdestillat V 1194

Versuch Nr.	33,34 59	70	76
Dest.fraktion von V 1194, °C	ganz	100-160	50-100
Polymerisation:			
$AlCl_3$ (Pernis), Gew.%	6	8	9
Temperatur, °C	20	20	20
Reaktionsdauer, St.	10½	13	9
Endbromzahl	1,7	1,4	1,9
Ausbeute:			
Oberschicht auf Grundstoff, Gew.%	83	77	76
Konzentrat auf gelaugt. Oberschicht, Gew.%	76	77	76
Idem auf Reaktionsoberschicht	72	73	71
Idem auf Grundstoff	63	60	58
Eigenschaften Öl:			
E 50	64	52	42
V_k 100°F, cS	1062	846	717
V_k 210°F, "	56,3	47,0	38,4
V.I.	105	104	96
Flammpunkt PM geschl., °C	259	270	232
Conradson Carbon Rückstand, %	0,41	0,08	0,02
Asche, Gew.%	0	0	0
d_4^{20}	0,879	0,871	0,860
Farbe, Union	3+	1½-	1+

Im grossen ganzen kann gesagt werden, dass die beiden untersuchten Fraktionen schwierig polymerisieren und bei geringerer Ausbeute ein dünnes Öl liefern mit niedrigerem V.I. und niedrigerem S.G. als das Spaltdestillat an sich. Dies entspricht den Resultaten von Fraktion 50-160°C. Zur Erleichterung der Vergleichung der verschiedenen Versuche haben wir die Zahlen nach untenstehendem Schema zusammengestellt:

Tabel 2.

Verbrauch $AlCl_3$ in Gew.% bei der Polymerisation von Fraktionen von Spaltdestillat V 1194.

Fraktion von	0	50	100	160°C
bis zu 50	(6)			
100	6	9		
160	-	10	8	
300°C	6	6	6	6

Tabelle 3.

Bromzahl nach 4 Stunden reagieren, Fraktionen von Spaltdestillat V 1194.

Fraktion von	0	50	100	160°C
bis zu 50	(13)			
100	32	90		
160	-	94	88	
300°C	29	17	31	37

Dabei ist zu bemerken, dass die Fraktion unter 50°C (bezeichnet als 0-50) nicht einzeln polymerisiert wurde, sondern dass davon dem vollständigen Spaltdestillat 10% mehr zugesetzt wurde. Die für diese Fraktion aufgeführten Zahlen betreffen diese Mischung und sind daher eingeklammert.

Reaktionsverlauf.

Aus Tabelle 2 geht gleich hervor, dass die Fraktionen zwischen 50 und 160°C am schlechtesten sind. Eigentümlich ist, dass bei Zusammenfügung der Fraktionen 50-100 und 100-160 die Polymerisation noch schwieriger verläuft als bei diesen beiden Teilen separat. Während die Fraktion 50-100 schlecht ist, polymerisiert die ganze Fraktion bis 100° wieder mit der normalen $AlCl_3$-Menge. Bei Zusatz des flüchtigsten Teiles (< 50°) zum vollständigen Spaltdestillat war zwar eine gleiche Menge $AlCl_3$ benötigt, doch die Polymerisation war schneller vollendet. Dies geht am deutlichsten hervor aus Tabelle 3, wo wir die Bromzahlen des Reaktionsgemisches nach 4-stündigem Reagieren als Mass für die Polymerisationsgeschwindigkeit annahmen. Für das Spaltdestillat + 10% Fraktion < 50° ist die Bromzahl 13 gegen 29 für das Spaltdestillat an sich. Man könnte hieraus schliessen, dass die unter 50° siedenden Bestandteile einen beschleunigenden Einfluss hätten. Wenn man diese jedoch ganz entfernt und also die Fraktion 50-300° polymerisiert, wird die Bromzahl nach 4 Stunden 17 (siehe Tabelle 3) und verläuft also die Reaktion auch schneller!

Man soll aber selbstverständlich die Bromzahlen mit denen im Anfang des Versuches vergleichen und diese gehen für die verschiedenen Fraktionen ziemlich auseinander.

Tabelle 4.

Bromzahl nach 4 Stunden, ausgedrückt in Prozenten der Bromzahl der Fraktion selber.

Fraktion von	0	50	100	160°C
bis zu 50	(11)			
100	17	49		
160	-	60	64	
300°C	28	17	36	47

In Tabelle 4 geben wir das Verhältnis dieser Bromzahlen, was ein besseres Mass ist für den Grad, in dem das Gemisch während 4 Stunden reagiert hat.

De hieraus hervorgeht, dass sowohl die Fraktion 50-100 wie das ganze Spaltdestillat wesentlich glätter reagieren in Gegenwart der unter 50°C siedenden Bestandteile, erscheint es uns nicht unwahrscheinlich, dass dieser Beschleunigungseffekt tatsächlich vorhanden ist. Die Fraktion 50-300°, also das Spaltdestillat ohne die niedrigsten Bestandteile, reagierte doch auch noch schneller als das vollständige Produkt. Diese Werte sind der Durchschnitt mehrerer Versuche, so dass es nicht wahrscheinlich ist, dass dieser Effekt auf Zufälle zurückzuführen ist. Eine Erklärung dieser Besonderkeit, dass nämlich sowohl Zusatz wie Entfernung der Fraktion < 50° die Polymerisation beschleunigt, können wir noch nicht geben.

Tabelle 4 lehrt, dass die Fraktionen 50-100 und 100-160 zusammen nicht viel schlechter polymerisieren würden als der Durchschnitt, wie wir bei der benötigten $AlCl_3$-Menge ersahen. Ausser mehr $AlCl_3$ hatte die gemischte Fraktion jedoch auch viel mehr Zeit nötig zur vollständigen Polymerisation, nämlich 32½ Stunden gegen 9 und 13 Stunden für die Fraktionen 50-100 bzw. 100-160°C. Daraus folgt also wohl, dass durch das Mischen dieser Fraktionen die Reaktion tatsächlich träger verläuft. Offenbar enthält eine der Fraktionen Bestandteile, die auf die α-Olefine der anderen störender einwirken als auf die der eigenen Fraktion.

Ausbeuten.

Die gleiche eigentümliche gegenseitige Beeinflussung von zwei Fraktionen bei Mischung finden wir zurück wenn wir die Ausbeuten vergleichen. In Tabelle 5 sind die Ausbeuten zusammengestellt, berechnet als Prozentsatz Konzentrat auf den Ausgangsstoff. Auch hier ist die Fraktion 50-160° wieder schlechter als die beiden zusammensetzenden Teile (50-100 und 100-160). Die Fraktion 0-100 gibt auch

001243

eine geringere Ausbeute als 0-50 oder 50-100 allein. Inzwischen sind diese Unterschiede in Ausbeute nicht sehr gross, so dass man sich vor eventuellen vorzeitigen Folgerungen hüten soll.

Tabelle 5.

Ausbeute, Konzentrat auf Grundstoff in Gew.%; Fraktionen von Spaltdestillat V 1194.

Fraktion von	0	50	100	160°C
bis zu 50	(63)			
100	55	58		
160	-	56	60	
300°C	63	64	68	62

Die schlechte Polymerisierbarkeit der Fraktionen zwischen 50 und 160°C tritt auch im Schema der Ausbeuten deutlich hervor.

Viskosität.

Tabelle 6.

Viskosität der Konzentrate in °E 50; Fraktionen von Spaltdestillat V 1194.

Fraktion von	0	50	100	160°C
bis zu 50	(75)			
100	67	42		
160	-	43	52	
300°C	64	56	55	65

Tabelle 7.

Viskositäts Index der Konzentrate; Fraktionen von Spaltdestillat V 1194.

Fraktion von	0	50	100	160°C
bis zu 50	(104)			
100	85	96		
160	-	96	104	
300°C	105	109	112	110

K S A F E T Y F I L M

Aus der Literatur ist bekannt, dass die Viskosität der Polymerisate von reinen α-Olefinen bei steigendem Molekulargewicht des Olefins anfänglich bis auf Hexen zurückgeht und danach immer steigt. Hexen siedet bei 63°, ist also in der Fraktion 50-100 anwesend. In Tabelle 6 sehen wir tatsächlich einen Anstieg der Viskosität, wenn wir von der Fraktion 50-100 nach höheren Fraktionen gehen.

Dass die Fraktion < 50° eine höhere Viskosität gibt, ist also auch wohl mit der Erfahrung in Übereinstimmung. Sowohl die Fraktion 50-100 wie das ganze Spaltdestillat gaben bei unseren Versuchen nach Mischen mit der Fraktion < 50° ein höher viskoses Öl.

Der V.I. sollte nach der Literatur bei steigendem Molekulargewicht des Olefins zunehmen. Dies tritt in Tabelle 7 deutlich hervor. So gibt die Reihe auf der untersten Zeile nach rechts höhere V.I., in Übereinstimmung mit dem steigenden durchschnittlichen Molekulargewicht der Fraktionen. Auch in den Spalten der Tabelle 7 sehen wir höhere V.I. je nachdem die mittleren Siedepunkte steigen. Nur die Fraktion 50-160° hat angeblich einen niedrigeren V.I. als auf Grund einer einfachen Mischung der Fraktionen 50-100 und 100-160° zu erwarten wäre.

ZUSAMMENFASSUNG DER UNTERSUCHUNG:

Bei Polymerisationsversuchen mit verschiedenen Destillationsfraktionen von Spaltdestillat V 1194 zeigte sich, dass die verzögernden Bestandteile hauptsächlich in den Fraktionen zwischen 50 und 160°C vorkommen. Diese Fraktionen gaben bei Polymerisation mit mehr $AlCl_3$ eine geringere Ausbeute an dünnerem Öl mit niedrigerem V.I. als das ganze Spaltdestillat.

Zusatz der unter 50°C siedenden Bestandteile beschleunigte die Polymerisation des ganzen Destillats und einer ihrer Fraktionen. Abdestillieren dieser Fraktion unter 50°C gab jedoch auch eine glättere Polymerisation.

Die Fraktion 50-160°C polymerisiert schlechter und gibt ein Öl von geringerer Qualität als auf Grund der Werte der Fraktionen 50-100°C und 100-160°C zu erwarten wäre.

Übrigens stimmten die beobachteten Unterschiede in Viskosität und Viskositätsindex mit den Literaturdaten überein.

GEPLANTE WEITERE UNTERSUCHUNG:

Extraktion eines schlechten Spaltdestillats mit SO_2. Versuche zur Beseitigung störender Verbindungen durch Oxydation.

KODAK

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

EINLEITUNG:

Aus unseren obigen Versuchen ging hervor, dass besonders die Fraktionen von 50-160°C aus dem Spaltdestillat V 1194 schlecht polymerisieren. Früher waren bei der vergleichenden Untersuchung eines guten und eines sehr schlechten Spaltdestillats auf analytischem Wege nur äusserst kleine Unterschiede zwischen den zwei Produkten (Märzbericht, Seite I D -25) gefunden worden.

Bei näherer Prüfung stellte es sich heraus, dass die Destillate in einem Punkte analytisch sehr auseinandergehen, nämlich was den Schwefelgehalt anbelangt. Laut dem Bericht des Herrn Ir.Verheus (Oktober-Novemberbericht, Seite I B -45) ist der S-Gehalt des schlechten Spaltdestillats V 1190 (TMC 2681/2) 0,27 Gew.%, während er für die anderen, gut polymerisierenden Produkte 0,04 bis 0,05 Gew.% beträgt. Wir haben uns deshalb gefragt, ob nicht der Schwefelgehalt in unmittelbarem Zusammenhang zu der Polymerisierbarkeit stehe. Man könnte sich eindenken, dass bei Anwesenheit geringer Mengen aktiver S-Verbindungen, der Katalysator ungünstig beeinflusst wird. So ist z.B. bekannt, dass Thiophen und derartige Verbindungen sehr feste Additionsverbindungen mit $AlCl_3$ bilden. Dies könnte einen Mehrverbrauch an Katalysator zur Folge haben, wenn merkliche Mengen dieser Stoffe anwesend sind.

ZUSAMMENFASSUNG DER UNTERSUCHUNG:

Wir haben den möglichen Einfluss von S-Verbindungen näher geprüft, indem wir zunächst verschiedene Fraktionen von Spaltdestillat V 1194 (TMC 2731) auf S-Gehalt untersuchten. Zu diesem Zweck wurde eine Menge dieses Spaltdestillats an einem Vigreux-Aufsatz von 1 m Höhe fraktioniert. Wir erhielten die folgenden Fraktionen:

< 50°C	1,3 Gew.%
50-100°C	21,2 "
100-160°C	17,4 "
160-220°C	16,0 "
Rückstand	44,1 "

Von einigen dieser Fraktionen und vom ganzen Spaltdestillat V 1194 wurde der S-Gehalt mittels Verbrennung in einem Quarzrohr (Methode 39/38) bestimmt. Während dieser Untersuchung wurde das Verbrennungsschiffchen wiederholt aufs neue gefüllt, bis etwa 20 γ verbrannt waren, um bei den vorkommenden, sehr niedrigen S-Gehalten doch einen genügenden Genauigkeitsgrad zu erreichen. Die Fraktion 50-100° war zu flüchtig zur Verdampfung im Schiffchen.

Diese Fraktion wurde in einem vor dem Verbrennungsrohr geschalteten Gefäss langsam verdampft. Der Luftstrom, der für die Verbrennung angesaugt wird, wurde dabei durch dieses Gefäss geleitet. Die gebildete Schwefelsäure wurde als $BaSO_4$ niedergeschlagen und gewogen.

Wir fanden die nachfolgenden Gehalte:

Ganzes Spaltdestillat V 1194	0,034	Gew.%
Fraktion 50-100°C	0,005	"
" 100-160°C	0,012	"
Rückstand > 220°C	0,072	"

Hieraus ergibt sich, dass der S-Gehalte nicht in unmittelbarem Zusammenhang zu der verschiedenen Polymerisationsneigung der untersuchten Fraktionen steht. Die schlechten Fraktionen 50-100° und 100-160° haben gerade die niedrigsten S-Gehalte, während der normal polymerisierende Rückstand zweimal soviel Schwefel enthält wie das ganze Spaltdestillat.

Wir haben weiter einen Polymerisationsversuch ausgeführt mit dem Spaltdestillat V 1194 unter Hinzufügung von 0,173 Gew.% Thiophen, was einem Zusatz von 0,066% Schwefel entspricht, so dass der gesamte S-Gehalt 0,10 Gew.% geworden war. Thiophen hat, wie bekannt, einen schlechten Einfluss auf Katalysatoren.

In Tabelle 1 wird der Verlauf der Reaktion mit der bei der normalen Polymerisation verglichen.

Tabelle 1.

Polymerisation des Spaltdestillats V 1194 ohne und mit Thiophen.

Versuch Nr.	33,34,59	81
Zugesetzt	-	0,173 Gew.% Thiophen
$AlCl_3$, Gew.%	6	7½
Temperatur, °C	20	20
Reaktionsdauer, St.	10½	14
Endbromzahl	2,3	1,2
Bromzahl nach 4 St. Reaktion	29	33

Der Einfluss auf die Reaktion ist laut diesen Daten nicht sehr gross. Wir benutzten etwas mehr $AlCl_3$ und die Umwandlung dauerte etwas länger, obwohl die Umwandlung anfangs kaum träger verlief (vergleiche die Bromzahlen nach 4-stündiger Reaktion). Wohl fanden wir eine sehr grosse Menge Schlamm, der erst mit aromatfreiem Benzin 60/80 ausgeschüttelt und darauf durch Behandlung mit Lauge aufgearbeitet wurde. Auf diese Weise erhielten wir drei Ölfraktionen, nämlich den gleich vom Schlamm abgegossenen Teil, die mit Benzin extrahierte Fraktion und die aus dem restlichen Schlamm. Wir werden in diesen Fraktionen S-Bestimmungen ausführen, damit wir feststellen können, welche Wirkung das Thiophen bei der Reaktion ausgeübt hat.

SCHLUSSFOLGERUNG:

Früher untersuchte Spaltdestillate, die einen grossen Unterschied bei der Polymerisation zeigten, hatten einen merklichen Unterschied im S-Gehalt.

S-Bestimmungen in Fraktionen vom Spaltdestillat V 1194 wiesen nach, dass gerade die schlecht polymerisierenden Fraktionen einen sehr niedrigen S-Gehalt haben, während der normal reagierende Rückstand einen höheren S-Gehalt besitzt.

Ein Polymerisationsversuch unter Zusatz von Thiophen ergab eine kleine Verzögerung der Reaktion. Wohl wurde viel Schlamm gebildet. Die Produkte werden noch einer näheren Prüfung unterzogen.

Hl

30/HBG-50

DER VERWALTER DER

N.V. DE BATAAFSCHE PETROLEUM MAATSCHAPPIJ

CAREL VAN BYLANDTLAAN 30
'S-GRAVENHAGE

001248 2

ANSCHRIFT: DEN HAAG
CAREL VAN BYLANDTLAAN 30
DRAHTANSCHRIFT: BRANDAN-HAAG
ALLE ÜBLICHEN TELEGRAMMSCHLÜSSEL
FERNSPRECHER ORTSVERKEHR: 18.00.80
FERNVERKEHR: R R
POSTSCHECKKONTO: 196.42

Betriebsnrn:
9/1902/0374 BPM Zentralst. Haag
0/1900/0040 Lab., Amsterdam

RHENANIA-OSSAG MINERAL-
OELWERKE A.G.,
Shellhaus,
Alsterufer 4-5,
H A M B U R G, 1.

EINGEGANGEN
10. 2. 1944
Uhr:

Haag, den 4. Februar 1944.

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

Dr. Böker
received the
3 copies +
Letter

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

Heil Hitler !

Der Verwalter der
N.V. DE BATAAFSCHE PETROLEUM MAATSCHAPPIJ

Anbei: Monatsbericht. 7x

213

402/16
8+2c.

Muschold
Secretary of the German
Verwaltung

K 1019

001249

G E H E I M.

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

Monatsbericht über November-Dezember 1943.

UNTERSUCHUNGEN ARBEITSPLAN RHENANIA OSSAG MINERALÖLWERKE A.G.

001250

S C H L Ü S S E L.

Seite

I A. Analyse und Kennzeichnung von festen Paraffinkohlenwasserstoffen.

B. Analyse von Spaltdestillaten, Trennung von α, β, γ und Di-Olefinen.

C. Einfluss von Spaltbedingungen auf die Polymerisationsfähigkeit und Viskosität der Syntheseöle.

D. Einfluss der Polymerisationsbedingungen auf die Synthese.

E. Trennung von Spaltdestillaten in wasserstoffarme und wasserstoffreiche Komponenten und deren Einfluss auf die Polymerisation.

F. Behandlung von Spaltdestillaten mit selektiven Lösungsmitteln.

II Verbesserung der Schmierwirkung und Hochdruckeigenschaften von Mineralölen durch Dopezusatz.

III Konstitution von Schmierölen.
Synthese von reinen Kohlenwasserstoffen. 168-170
Bestimmung von Viskositäten bis zu etwa 350°C. 171-174
Messverfahren für Oxydationsbeständigkeit und Korrosion. 175-178
Unters. über und Analysemethoden für synth. Schmieröle. 179-185

IV Voltolisierung

V Papierleimung

VI Die kontinuierliche Herstellung von Kalkseifenfetten. 11-13

VII SYNTHESE.

A Analyse und Kennzeichnung
der Grundstoffe für die Spaltung 26-31
der Grundstoffe für die Polymerisation 32-34
der Syntheseöle

B Spalten.
Einfluss der Grundstoffe und der Spaltbedingungen auf die Zusammensetzung und Polymerisationseignung der Spaltdestillate.

001251

		Seite
C	Polymerisieren.	
	Einfluss der Polymerisationsbedingungen und der Zusätze von flüssigem Kohlenwasserstoff- oder Nichtkohlenwasserstoffmaterial auf dem Polymerisationsvorgang und die Eigenschaften der Polymerisate.	–
	Alkylierung von Naphthalin.	29-37
	Bereitung von Hexen-2.	38
D	Ausscheidung unerwünschter Komponenten aus den Grundstoffen der Spaltung oder Polymerisation.	
E	Gaspolymerisation.	
f	Herstellung synthetischer Schmieröle auf anderem Wege als durch Spalten und Polymerisieren mit $AlCl_3$.	

KODAK SAFETY FILM

November - Dezember 1943.

III. KONSTITUTION VON SCHMIERÖLEN.

(Dr.G.Verberg)

UNTERSUCHUNGSTHEMA: SYNTHESE VON REINEN KOHLENWASSERSTOFFEN.

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

EINLEITUNG:

(Seite III-60)

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

$$C_2H_5 \langle\!\rangle (CH_2)_{20} \langle\!\rangle C_2H_5.$$

Die Struktur dieses Kohlenwasserstoffes ist zwar anders als von der des

$$C_7H_{15} \langle\!\rangle (CH_2)_{10} \langle\!\rangle C_7H_5,$$

aber das kommt uns unbedenklich vor, da ursprünglich beabsichtigt wurde die Verbindung

$$\langle\!\rangle (CH_2)_{24} \langle\!\rangle$$

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

ZUSAMMENFASSUNG DER UNTERSUCHUNG:

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

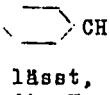
$$C_2H_5 \langle I \rangle (CH_2)_8 \xrightarrow{CO} C_2H_5 \langle II \rangle C{=}O \, (CH_2)_8COOH$$

Äthylbenzen-Sebazinsäure-anhydrid

$$\xrightarrow{H_2} C_2H_5 \langle III \rangle (CH_2)_9COOH \xrightarrow{H_2} C_2H_5 \langle IV \rangle (CH_2)_9CH_2OH \xrightarrow{HBr}$$

$$\longrightarrow C_2H_5 \langle V \rangle (CH_2)_9CH_2Br \xrightarrow{Na} C_2H_5 \langle VI \rangle (CH_2)_{20} \langle\!\rangle C_2H_5$$

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



(aus Benzen + Bernsteinsäureanhydrid + $AlCl_3$)

und fanden, dass diese sich tatsächlich in guter Ausbeute zu

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

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



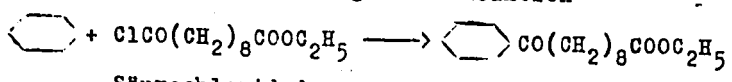
in 90 %-iger Ausbeute aus Toluen + Bernsteinsäureanhydrid), aber es stellte sich heraus, dass, entsprechend dem auf Grund der Literatur zu Erwartenden, die höheren Anhydride (welche polymer sind) nicht wunschgemäss reagieren; die Reaktion von Benzen mit Adipinsäureanhydrid verlief wenigstens mit sehr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

SCHLUSSFOLGERUNG:

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

GEPLANTE WEITERE UNTERSUCHUNG:

Wir beabsichtigen die Reaktion



Säurechlorid des Monoäthylesters der Sebazinsäure

als Vorprobe für die Reaktion mit Äthylbenzen

auszuführen.

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

001255

November - Dezember 1943.

III. KONSTITUTION VON SCHMIERÖLEN.

(Dr.G.W.Nederbragt)

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

EINLEITUNG.

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

ZUSAMMENFASSUNG DER UNTERSUCHUNG:

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

Die Viskositäten von n.Hexadekan und den höheren Paraffinen wurden dem Julibericht, die der niedrigeren Paraffine den Zahlentafel von Evans 6) entnommen. Stearinsäure und Laurinsäure haben deutlich steilere Viskosität-Temperaturkurven als die n.Paraffine. Der Vergleich wird leichter wenn die Molekulargewichte der gleich viskösen Paraffine an Hand der Abb. 5826-3-E_2 im Augustbericht ermittelt werden. Ausser diesen paraffinischen Äquivalenten an sich sind nachstehend die Quotienten bei Dividieren durch das Molekulargewicht der Säure angegeben.

001256

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

Säure	Ameisensäure	Buttersäure	Önanthsäure	Laurinsäure	Stearinsäure
$\frac{\text{Par.Äq}}{M}$ bei 20°C	3.95	1.99			
50	3.89	2.00		1.87	
60			1.87	1.86	
70					1.96
80	3.87	2.01	1.87	1.84	1.86
100	3.87		1.87	1.83	1.82
120		2.03	1.87	1.80	1.78
140		2.03		1.77	1.72
160				1.73	1.68
180					1.64
200					1.61

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

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

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

An Hand der Abb. 5826-3-D_2 im Augustbericht sind die par. Äq. ermittelt, die nachstehend tabelliert worden sind, ebenso wie die bei Dividierung der par. Äq. durch die Mol.Gew. der Alkohole erhaltenen Quotienten.

Alkohol Molekulargew.	n.Heptylalkohol 116.1	n.Oktylalkohol 130.1	Cetylalkohol 243.3
Par.Äq. bei 50°C			459
60	240	277	442
80	228	261	413
100	216	246	395
120	206		
140	196		

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

In Abb. 5 sind die durch das eigene Mol. Gew. dividierten paraffinischen Äquivalente von Säuren, Alkoholen und den früher untersuchten Estern und Äthern zusammengestellt. In dieser Abb. stellt die horizontale Linie durch 1.0 den Viskositätsverlauf sämtlicher unverzweigter Paraffine dar. Die Äther und Ester liegen dicht in der Nähe dieser Linie. Die Säuren und Alkohole liegen mehr in der Nähe von 2.0. Die Veränderung der Viskosität mit der Temperatur ist bei den Alkoholen am grössten.

GEPLANTE WEITERE UNTERSUCHUNG:

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

---

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

001259

Abb. I

Viskosität in 10^{-3} Poisen

Stearinsäure
Laurinsäure
Önanthsäure
Valeriansäure
Buttersäure
Ameisensäure
Essigsäure
Propionsäure
$C_{14}H_{30}$
$C_{12}H_{26}$
$C_{11}H_{24}$
$C_{10}H_{22}$
C_9H_{20}
C_8H_{18}
C_7H_{16}
C_6H_{14}
C_5H_{12}
C_4H_{10}
Buttersäure
$C_{43}H_{88}$
$C_{35}H_{72}$
$C_{24}H_{50}$
$C_{16}H_{34}$

0 50 100 150 200 250 300
Temperatur in °C

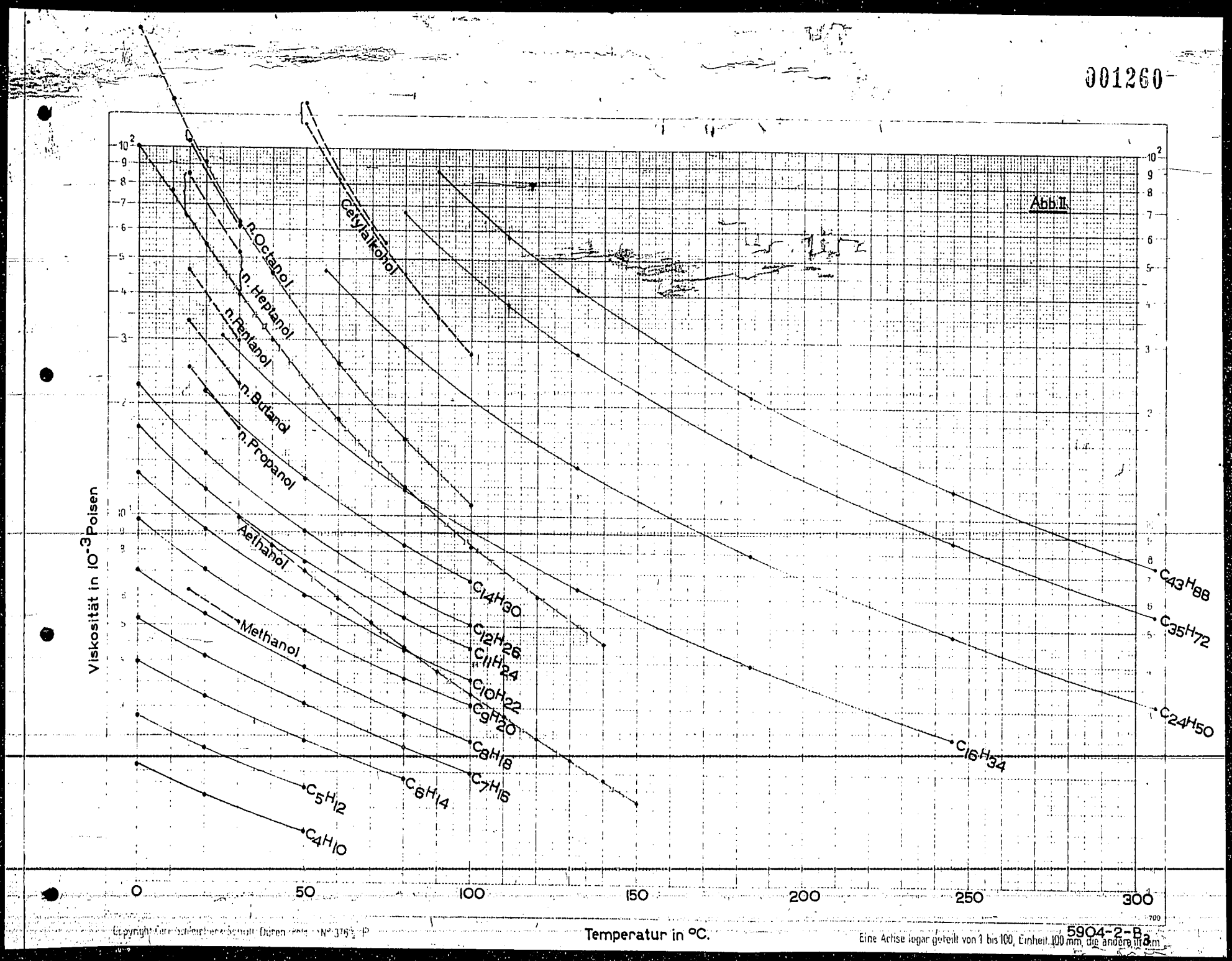
Copyright Carl Schleicher & Schüll, Düren (Rhld.) No 376½ P.

5904-I-B3

Eine Achse logar geteilt von 1 bis 100, Einheit 100 mm, die andere in mm

001260

Abb. II



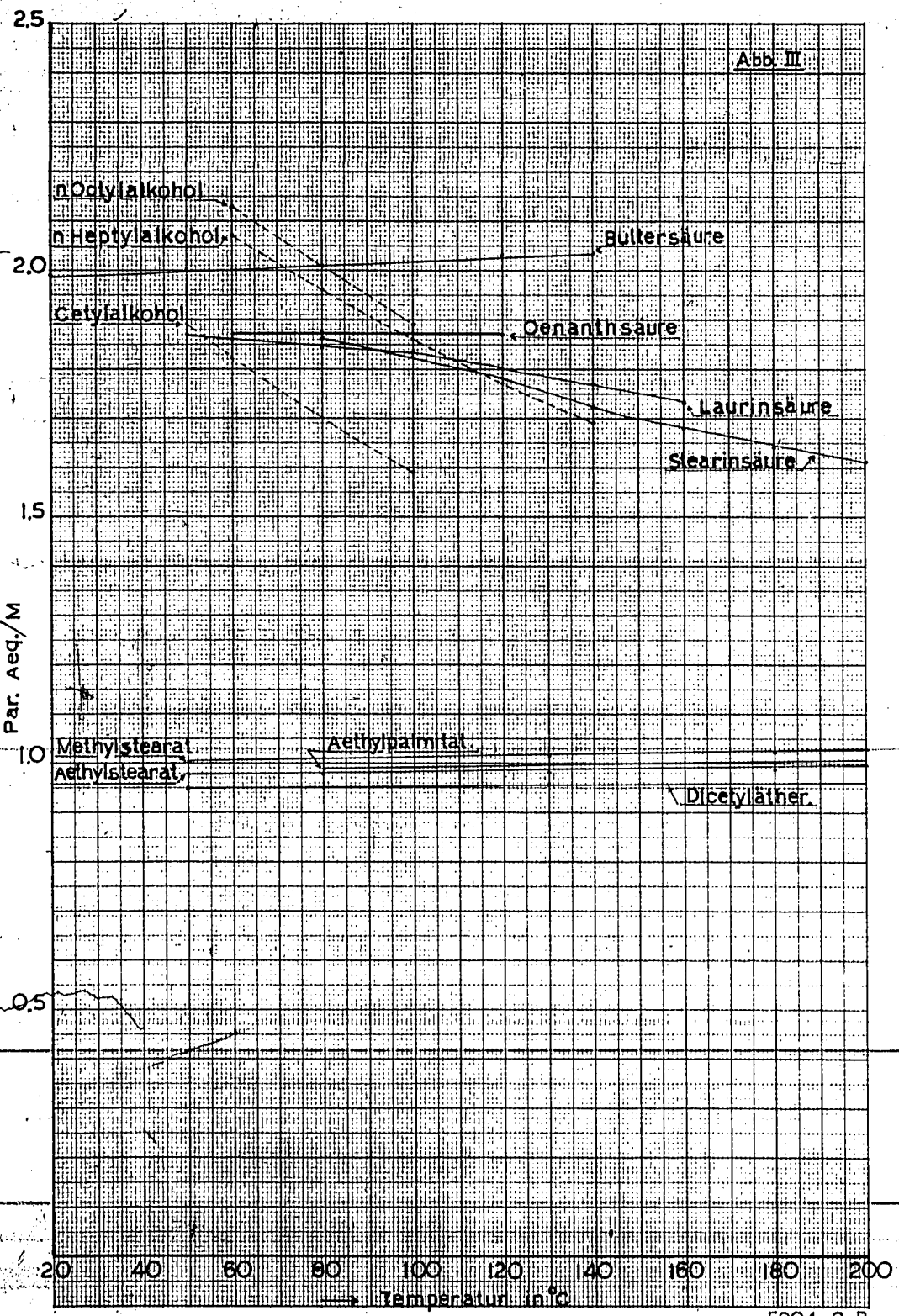
Copyright Carl Schleicher & Schüll Düren (Rhld.) N° 376 P

5904-2-B

Eine Achse fein geteilt von 1 bis 100, Einheit 100 mm, die andere 1/3 m

001261

Abb. III



5904-3-B4

November - Dezember 1943.

III. KONSTITUTION VON SCHMIERÖLEN.

(N.J.van der Zijden)

UNTERSUCHUNGSTHEMA: MESSVERFAHREN FÜR OXYDATIONS-BESTÄNDIGKEIT UND KORROSION.

OXYDATIONSBESTÄNDIGKEIT.

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

Die Ergebnisse der Oxydationsversuche waren wie folgt:

Venezolanisches Säureraffinat $E_{50} = 10$
TMC 2501

		Versuch beendet nach	Verdampfungsverlust
Al-Schale	(Nr. 1)	7⅜ St.	87 Gew.%
" "	(" 3)	8⅛ "	86 " "
Gusseiserne Schale	(" 2)	7⅜ "	83 " "
" "	(" 4)	7¼ "	82 " "

Indisches Säureraffinat $E_{50} = 10$
TMC 7102

		Versuch beendet nach	Verdampfungsverlust
Al-Schale	(Nr. 5)	6½ St.	90 Gew.%
" "	(" 7)	8 "	90 " "
Gusseiserne Schale	(Nr. 6)	5⅜ "	89 " "
" "	(" 8)	6½ "	89 " "

001263

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

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

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

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

	Säurezahl	Verseifungszahl
Venez. Säureraffinat	-	-
Indisches Säureraffinat	-	-

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

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

SCHLUSSFOLGERUNG:

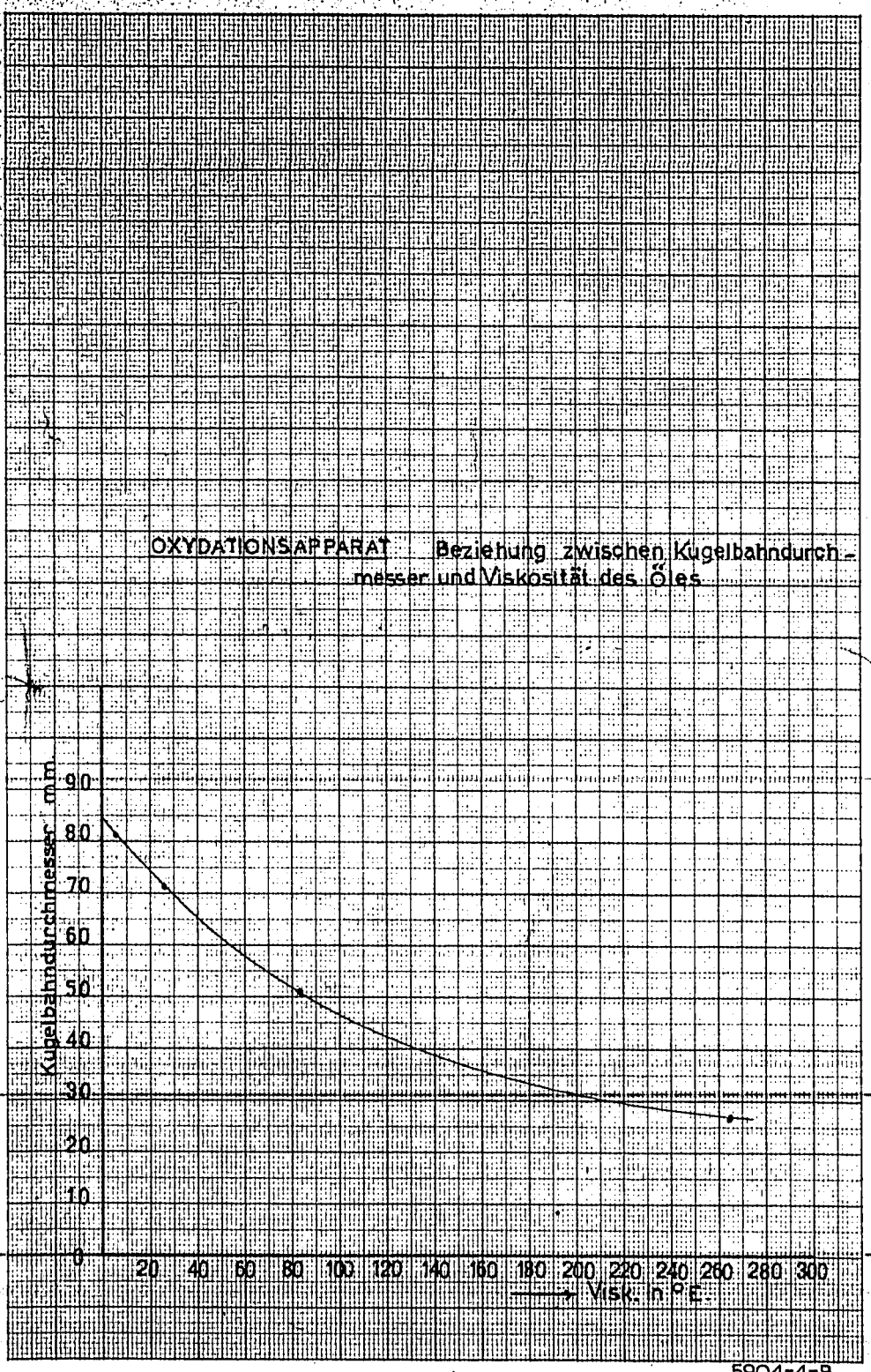
Die Versuche mit venezolanischem und indischem gesäuertem Schmieröldestillat wiesen die bekannte geringere Oxydationsbeständigkeit dieser Öle gegenüber Penna oder synthetischem Öl nach. Aus dem hohen Verdampfungsverlust ergibt sich auch die Flüchtigkeit dieser Öle.

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

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

001264

OXYDATIONSAPPARAT Beziehung zwischen Kugelbahndurchmesser und Viskosität des Öles



5904-4-B4

KODAK SAFETY

GEPLANTE UNTERSUCHUNG:

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

KORROSION.

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

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

Die Ergebnisse sind untenstehend aufgeführt:

	Säurezahl nach Versuch (3 St. bei 130° C, Belastung 4.4 kg/cm^2)
Double Shell	< 0.05
Elk Dright Stock	< 0.05
CY_2	< 0.05
Synth.Öl TMC 6544	1.2
Synth.Bright Stock TMC 9702	2.6
Weissöl P 36	11.5
Rizinusöl	6.3

SCHLUSSFOLGERUNG:

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

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

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

November - Dezember 1943.

III. KONSTITUTION VON SCHMIERÖLEN.

(Dr.J.J.Leendertse)

UNTERSUCHUNGSTHEMA: UNTERSUCHUNGEN ÜBER UND ANALYSENMETHODEN FÜR SYNTHETISCHE SCHMIERÖLE.

Die Bestimmung des Chlorgehaltes in Syntheseölen:

(Fortsetzung von Seite III-139).

EINLEITUNG:

Im Julibericht sind die Ergebnisse zusammengestellt, die wir bei Anwendung der Rhenania Vorschrift für die Chlorbestimmung in Syntheseölen auf unsere Amsterdamer Produkte erhielten. Gelegentlich seines letzten Besuches behändigte Heer Prof.Zerbe uns den Kommentar der Rhenania auf unsere Mitteilungen im Julibericht (Brief an Herrn Prof.Zerbe von Zea-Wh.. vom 16.Okt.1943; RO 57 vom 26.10.1943) sowie etwa 100 cm^3 eines Syntheseöls, das nach der Rhenania wenigstens 0.1 % Chlor enthalten sollte. Er bat uns dieses Produkt eingehend zu untersuchen, unter Berücksichtigung der im genannten Kommentar aufgeführten Wünsche.

Einige Bemerkungen betr. den Rhenania Kommentar.

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

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

vorkommende ausführliche Zahlenmaterial begründet sein kann.

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

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

Wir möchten hier betonen, dass die hohe Verdampfungsgeschwindigkeit zielbewusst gewählt wurde (siehe Julibericht) und zwar besonders um in einer angemessenen Zeit eine Ölmenge verdampfen zu können, die in bezug auf die sehr niedrigen Chlorgehalte, um die es sich handelt, zur Erzielung der verlangten Genauigkeit genügt. Halten wir nämlich die Genauigkeitsnorm mit der wir immer rechneten, nämlich eine Genauigkeit bis auf etwa ± 0.02 % Chlor, ein, so bedeutet das, dass man beim Einwägen von 100 mg Öl die Chlormenge bis auf ± 0.02 mg genau festsetzen muss, entsprechend etwa ± 0.03 cm^3 0.02 n $AgNO_3$-Lösung. Es ist klar, dass wir uns damit sehr dicht dem Gebiet der Mikrotechnik nähern; die Erzielung dieser Genauigkeit stellt besondere Anforderungen an die Vorkehrungen bei der Ausführung und an die Geschicklichkeit des Experimentators. Es lag denn auch auf der Hand die Menge Ausgangsmuster zu vergrössern (wobei wir 1 g Öl als Minimum annahmen), was uns jedoch logisch auch dazu brachte zu prüfen, ob Steigerung der Verdampfungsgeschwindigkeit z.B. über die der Bestimmungsvorschrift von ter Meulen-Heslinga zulässig war, u.a. mit dem Zweck die Analysendauer

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

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

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

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

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

ZUSAMMENFASSUNG DER UNTERSUCHUNG:

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

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

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

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

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

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

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

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

K S A F E T Y F I L M

001272

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

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

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

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

SCHLUSSFOLGERUNGEN:

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

K O D A K

Das uns von Herrn Prof.Zerbe behändigte Syntheseöl R.0.I von der Rhenania ist eingehend untersucht worden nach der Hydrier- und nach der Kalkmethode, wobei besonders bei der Hydriermethode verschiedene Variationen in den Versuchsbedingungen versucht wurden. Unsrer Meinung nach enthält dieses Öl kein oder höchstens Spuren Chlor, jedenfalls wesentlich weniger als 0.1 %, wie von der Rhenania angegeben. Die Untersuchung ist im Einverständnis mit Herrn Prof.Zerbe endgültig eingestellt.

001274

TABEL I.

Chlorbestimmungen nach der Hydriermethode.

Datum	Lfd Nr. der Bestimmung	Muster	Abgewogene Menge in g	Verdampfungsgeschwindigkeit in g/St. (bzw. Dauer)	Flüssigkeitsmenge vor Auskochen (cm^3)	Flüssigkeitsmenge nach Auskochen (cm^3)	Auskochdauer (Min.)	Zugesetzte Menge $AgNO_3$-Lösung 0.02 n.	Gefundene Chlormenge: Nichtkorrigiert	Gefundene Chlormenge: Abzug f. Kontrollversuchswert	Gefundene Chlormenge: korrigiert	Bemerkungen
Kontrollbestimmungen.												
27-10	2	Tarakan V hydriert	0.4302	0.12	200	75	20	6	0.18	-	-	
29-10	6	koin	-	Dauer 3 Std.	200	50	20	5.5	0.25	-	-	
3-11	8	koin	-	" 7 "	200	50	20	6.0	0.25	-	-	
4-11	9	koin	-	" 6 "	200	50	20	6.0	0.43	-	-	← Vor Anfang des Vers. 9 wurde die Bombe techn. H_2 durch eine Bombe chem. reinen H_2 ersetzt.
8-11	11	koin	-	" 6 "	200	50	20	5.0	0.36	-	-	
10-11	13	koin	-	" 6½ "	200	50	20	5.2	0.04	-	-	← Katalysator herausgenommen
11-11	14	koin	-	" 6½ "	200	50	20	5.0	0.21	-	-	← Wieder wie üblich ausgeführt mit altem Kat., jedoch mit neuem Quarzrohr.
Versuche mit Rhenania Öl, geringe Stoffmenge, niedrige Verdampfungsgeschwindigkeit.												
29-10	5	R-Öl	0.3438	0.14	150	50	20	5.15	0.28	0.22	0.02	
18-11	18	R-Öl	0.3889	0.11	200	50	20	5.0	0.36	0.22	0.04	
Versuche mit Rhenania Öl, grössere Stoffmenge, hohe Verdampfungsgeschwindigkeit.												
28-10	3	R-Öl	1.1588	0.56	150	50	20	5.3	0.28	0.22	0.01	
28-10	4	R-Öl	1.0517	0.53	150	50	20	5.3	0.28	0.22	0.01	
Versuche mit Rhenania Öl, grössere Stoffmenge, niedrige Verdampfungsgeschwindigkeit.												
2-11	7	R-Öl	1.0139	0.17	200	50	20	5.0	0.21	0.34	-0.01	
5-11	10	R-Öl	1.0055	0.17	200	50	20	durch Bruch geschei tert				
9-11	12	R-Öl	1.0656	0.16	200	50	20	5.0	0.28	0.34	-0.01	
17-11	17	R-Öl	0.9774	0.16	200	50	20	5.0	0.32	0.34	0	

1) Bei den Versuchen wurden immer 40 cm^3 0.1 n Sodalösung verwendet, während die Flüssigkeit nach der Analyse mit 25 cm^3 2 n HNO_3 angesäuert wurde. Nach dem Auskochen war die Flüssigkeit in sämtlichen Fällen noch genügend sauer. Die Geschwindigkeit der H_2-NH_3-Mischung war immer 8 l/St. Der Titer der $AgNO_3$-Lösung betrug 0.0200; das NH_4CNS wurde darauf gemessen vor und nach Versuch 2 und nach den Versuchen 5, 6, 7, 8, 9, 11, 12, 14 und 15, wobei als Titer gefunden wurde 0.0215 bzw. 0.0217, 0.0215, 0.0214, 0.0217, 0.0216, 0.0215, 0.0215, 0.0216, 0.0215 und 0.0213 (immer dieselben $AgNO_3$ und NH_4CNS-Lösungen).

2) Ein Versuch, wobei 40 cm^3 der benutzten 0.1 n Sodalösung mit 25 cm^3 2 n HNO_3 angesäuert und während 20 Minuten gekocht wurden (bis Restvolumen etwa 25 cm^3) ergab keine Spur Chlor (nicht die geringste Trübung nach Zusatz von $AgNO_3$-Lösung).

TABELLE II.

Chlorbestimmungen nach der Kalkmethode.[1]

Datum	Lfd. Nummer der Bestimmung	Muster	Abgewogene Menge in g	Verdampfungsgeschwindigkeit in g/St. (bzw. Dauer)	Flüssigkeitsmenge vor Auskochen (cm^3)	Flüssigkeitsmenge nach Auskochen (cm^3)	Auskochdauer (Min.)	Zugesetzte Menge $AgNO_3$-Lösung c.02 n	Gefundene Chlormenge: Nicht korrigiert	Gefundene Chlormenge: Abzug für Kontrollversuchswert	Korrigiert
Kontrollbestimmungen.											
4-11	e	-	-	Dauer 2 Std.	250	100	30	5.0	.60	-	-
8-11	f	-	-	" 2 "	250	100	30	5.2	0.36	-	-
Rhenania-Öl.											
22-10	a	$R-Ö_I$	5.3	2.7	250	100	30	6.0	0.78	.48	0.01
2-11	b[2]	$R-Ö_I$	5.4	2.2	500	200	45	5.0	0.26	0.48	0
3-11	c	$R-Ö_I$	4.7	2.4	250	100	30	5.0	0.25	0.48	0
4-11	d	$R-Ö_I$	4.6	2.3	250	100	30	5.0	0.39	0.48	0
8-11	g	$R-Ö_I$	5.0	2.5	250	100	30	5.0	0.85	0.48	0.01
9-11	h	$R-Ö_I$	4.5	2.3	250	100	30	5.15	0.60	0.48	0

1) In sämtlichen Fällen, ausgenommen Versuch b (siehe Fussnote 2) wurde die übliche Ausführung der Kalkmethode angewandt (mit an einer Seite geschlossenem Quarzrohr); es wurden immer 10 g verpulvertes CaO und 2 g $Ca(NO_3)_2$ benutzt. Zum Ansäuern und Lösen des Kalkes wurden 200 cm^3 2 n HNO_3 zugesetzt, nach Lösen von Kalk + Kalziumnitrat wurde die Flüssigkeit zur Entfernung zurückbleibender Kohle filtriert. Die Titration ist weniger scharf als bei der Hydriermethode.

2) Bei Versuch b wurde die Ausführungsweise angewandt, wobei das Öl zugetröpfelt wird während dem zur Verbrennung des Öles Luft eingeführt wird (siehe Junibericht 1943). In diesem Fall ist eine doppelte Kalkmenge, eine doppelte Länge der Glühzone und eine doppelte HNO_3-Menge benutzt.

001275

November - Dezember 1943.

VI. DIE KONTINUIERLICHE HERSTELLUNG VON KALKSEIFENFETTEN.

(Dipl.Ing.R.de Bruyn)

EINLEITUNG:

Die im Oktoberbericht angegebenen geplanten Arbeiten wurden ausgeführt.

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

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

ZUSAMMENFASSUNG DER UNTERSUCHUNG:

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

GEPLANTE WEITERE UNTERSUCHUNG:

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

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

November - Dezember 1943.

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

(Dr.J.J.Leendertse)

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

EINLEITUNG:

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

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

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

ZUSAMMENFASSUNG DER UNTERSUCHUNG:

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

KODAK SAFETY FILM

001280

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Spezifische Refraktion	Wasserstoffgehalt nach		
	% H = 110.48 r_D^{20} - 22.078	Waterman Diagrammen	Atominkrementen für normale Paraffine
0.3100	12.17	12.19	11.835
0.3200	13.275	13.32	13.055
0.3300	14.38	14.44	14.28
0.3400	15.485	15.57	15.50

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

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

Produkt	Spez. Refraktion r_D^{20}	Wasserstoffgehalt %						
		Bestimmt	Berechnet 1)	Bestimmt - Berechnet 1)	Bestimmt (Angabe 2)	Bestimmt - (Angabe 2)	Berechnet 3)	Bestimmt - Berechnet 3)
Hartparaffin ex V 1207 nach Hydrierung	0.3344	14.83	14.87	- 0.04	14.94	- 0.11	14.82	+ 0.01
Weichparaffin idem	0.3350	14.88	14.93	- 0.05	15.01	- 0.13	14.89	- 0.01
Hartparaffin ex V 1208 idem	0.3330	14.76	14.80	- 0.04	14.87	- 0.11	14.74	+ 0.02
Weichparaffin idem	0.3328	14.65	14.69	- 0.04	14.76	- 0.11	14.62	+ 0.03
Hartparaffin ex V 1209 idem	0.3324	14.60	14.65	- 0.05	14.71	- 0.11	14.57	+ 0.03

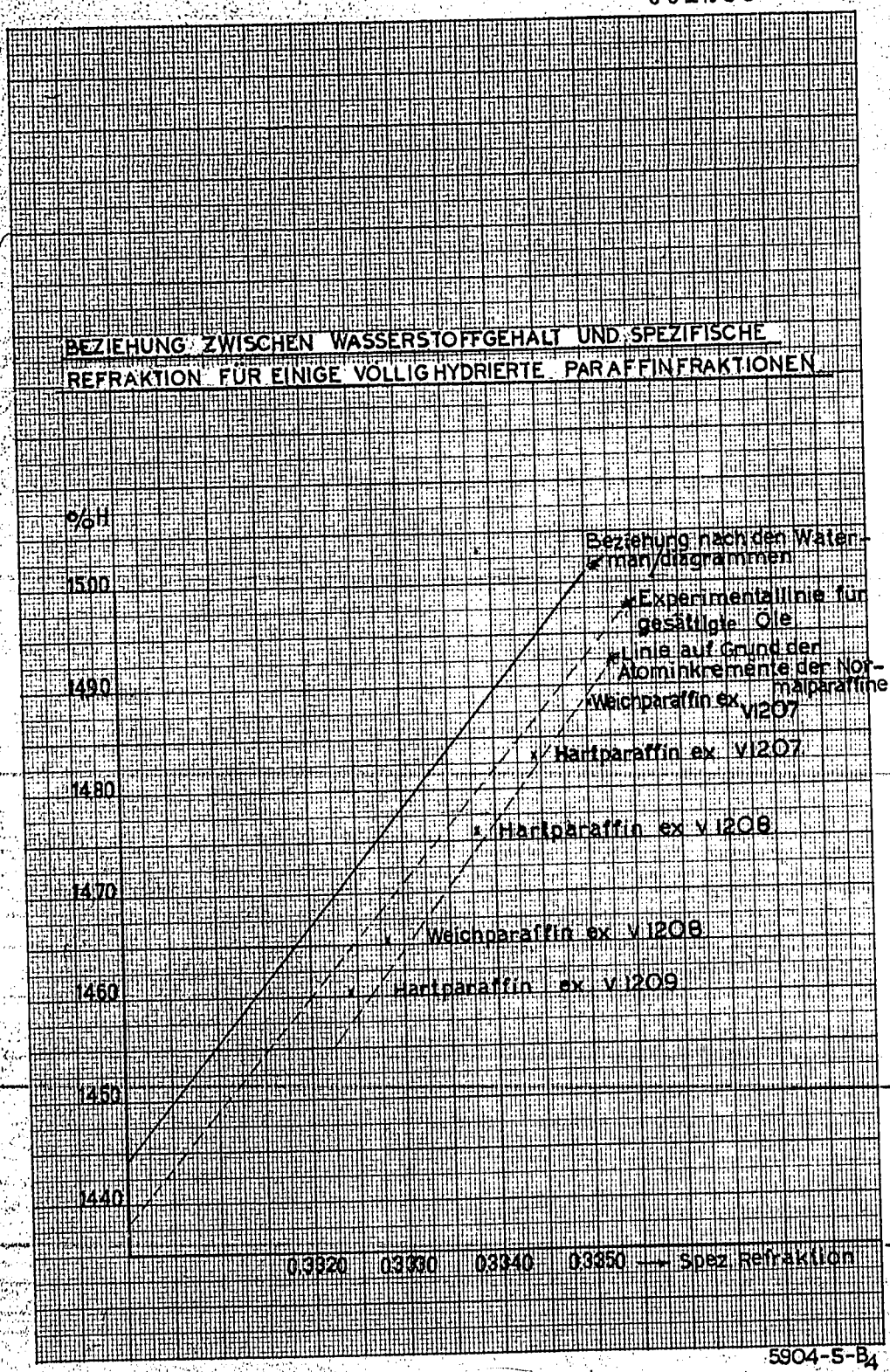
1) % H = 110.48 r_D^{20} - 22.078.

2) Nach Waterman Diagrammen.

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

001283

BEZIEHUNG ZWISCHEN WASSERSTOFFGEHALT UND SPEZIFISCHE REFRAKTION FÜR EINIGE VÖLLIG HYDRIERTE PARAFFINFRAKTIONEN



5904-5-B4

Eine graphische Darstellung der Resultate gibt die Abb.

Die Werte, welche für den Wasserstoffgehalt der Paraffine mit Hilfe der revidierten Beziehung % H - r_D^{20} der Öle berechnet sind, sind immer um 0.04 - 0.05 % höher als die bestimmten Werte; dagegen sind die auf die normalen Paraffine basierten Atominkremente dieses Mal zufriedenstellender. Obwohl die eben genannten Abweichungen von 0.04 - 0.05 % H sich der Grenze des möglichen Fehlers sehr dicht nähern, ist man geneigt ihnen doch eine reelle Bedeutung beizumessen, in Anbetracht der grossen Regelmässigkeit der Abweichungen und der Tatsache, dass für diese Produkte ein ausgesprochen einseitiger Strukturtypus annehmbar ist und zwar gerade der Typus der wenig oder nicht zyklischen unverzweigten Verbindungen. Vorläufig kommen wir also zu der Schlussfolgerung, dass die allgemeine Beziehung zwischen spezifischer Refraktion und Wasserstoffgehalt, die oben für gesättigte Öle beschrieben wurde, auch für Paraffine anwendbar ist, unter der Bedingung, dass man dabei rechnet mit einem Wert für den Wasserstoffgehalt, der etwa 0.0[illegible] % zu hoch liegt; diese Differenz in Wasserstoffgehalt entspricht einer Differenz von etwa 2 % der Kohlenstoffatome in Naphthenstruktur.

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

SCHLUSSFOLGERUNGEN:

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

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

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

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

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

GEPLANTE WEITERE UNTERSUCHUNG:

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

Vermehrung des Analysenmaterials für gesättigte Paraffine.

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

November - Dezember 1943.

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

(Ir.J.Verheus)

UNTERSUCHUNGSTHEMA: DIE BEREITUNG VON PERESSIGSÄURE.

EINLEITUNG:

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

Daneben wurde für eine Untersuchung des Herrn Tadema etwa ½ l Peressigsäurelösung bereitet. Da nun die Bereitung von Peressigsäure früher oft mit Unglücksfällen verbunden war und z.B. Böeseken, der sehr viel damit arbeitete, wiederholt die Bereitungsmethode änderte, erscheint es uns angebracht eine kurze Übersicht der von uns mit der Methode Stuurman erhaltenen Resultate zu geben. (Siehe Monatsbericht April 1942, I-B-8).

ZUSAMMENFASSUNG DER UNTERSUCHUNG:

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

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

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

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

Lfd. Nr.	Konzentration H_2O_2-Lösung (Gew.%)	mg äq. aktiver Sauerstoff pro ml Reaktionsmischung (ohne Nachblauung)	Nachblauung %	Menge Rückstand nach Destillation (Vol. %)	Durchschn. Zusammensetzung des Destillates in mg äq. aktiven Sauerstoff pro ml.
1	49.6	5.8	3.3	7	5.7
2	44.8	4.9	4.1	29	4.9
3	44.7	4.9	2.8	30	5.3
4	50.3	5.7	3.7	26	6.8
5	45.8	4.9	5.4	23	5.4
6	50.8	5.8	2.5	27	6.3
7	45.5	5.1	2.4	25	5.2
8	47.2	5.1	6.5	47	5.6
9	47.4	3.0	47.5	—	—
10	47.4	5.2	4.6	23	5.3
11	46.3	5.2	2.4	34	5.6
12	50.9	5.4	3.1	20	6.2
13	46.6	5.2	3.8	—[1]	—
14	46.3	5.2	2.7	29	5.2
15	44.4	5.0	3.0	44	5.7
16	43.9	4.8	3.9	27	5.3
17	50.0	5.5	3.0	23	6.0

[1]) Nicht destilliert wegen Fehlleistung der Apparatur.

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

K O D A K

SCHLUSSFOLGERUNG:

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

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

001289

November - Dezember 1943.

VII C. POLYMERISIEREN.

(Dr.Ir.H.A.v.Westen)
(Drs.H.J.Tademan)

UNTERSUCHUNGSTHEMA: ALKYLLIERUNG VON NAPHTHALIN.

A. Eigenschaften hydrierter Produkte.

Einführung.

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

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

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

ZUSAMMENFASSUNG DER UNTERSUCHUNG:

TABELLE 1.

Eigenschaften Alkylierungsprodukte von Naphthalin vor und nach Hydrierung.

Versuch-Nr.	Fraktion Olefin °C		Viskosität E°/50	Viskosität $V_{K\,100}$	Viskosität $V_{K\,210}$	V.I.	C.C.R. %	Asche %
73 A	270-300	-	17	245	23.3	118	0.65	0
"	"	hydriert	18	[illegible]	24.4	120	0.015	0.005
73 B	"	-	16	217	22.7	120	0.60	0.0004
"	"	hydriert	22	218	26.8	136	0.019	0
71 A	200-250	-	20	289	24.4	111	0.81	0.010
"	"	hydriert	23	344	26.9	109	0.24	0.004
71 B	"	-	19	278	24.6	115	0.65	0
"	"	hydriert	21	313	25.3	110	0.05	0
74	75-130	-	30	482	26.0	83	2.54	0.006
"	"	hydriert	30	491	27.0	82	0.028	0
77 [1]								

[1] Das Öl von Versuch 77, wobei in einem Verhältnis Olefin:Naphthalin = 8:1 alkyliert wurde, wurde nach Hydrieren nicht auf Viskosität und C.C.R. geprüft, da wir über eine zu kleine Menge Produkt verfügten.

Zu Tabelle 1 kann folgendes bemerkt werden:

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

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

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

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

TABELLE 2.

Analyse von Alkylierungsprodukten von Naphthalin vor und nach Hydrieren.

Versuchs-Nr.	Fraktion Olefin C°		M	A.P. C°	n_D^{20}	d_4^{20}	r_D^{20}	A.P. berechnet C°	Ringe/Mol.	Ringanalyse gew.% C in		
										Arom.	Naphth.	Paraff.
73 A	270-300	-	693	111.0	1.5049	0.8854	0.3349	141	-	16	-	84
"	"	hydriert	794	139.0	1.4800	0.8678	0.3274	139.0	2.07	0	18	82
73 B	"	-	748	111.4	1.5031	0.8836	0.3346	146	-	20	-	80
"	"	hydriert	810	140.8	1.4799	0.8678	0.3273	139.6	2.26	1.5	17.5	81
71 A	200-250	-	696	102.1	1.5089	0.8904	0.3353	141	-	21	-	79
"	"	hydriert	739	136.0	1.4815	0.8728	0.3264	134.6	2.34	- 1	22	79
71 B	"	-	595	107.1	1.5055	0.8869	0.3347	134	-	15	-	85
"	"	hydriert	790	137.8	1.4810	0.8705	0.3269	138.3	2.33	0.5	19.5	80
74	75-130	-	605	95.0	1.5080	0.8917	0.3343	135	-	21	-	79
"	"	hydriert	703	128.5	1.4830	0.8748	0.3265	132.8	2.23	3	21.5	75.5
77	30- 75	-	680	108.5	1.4990	0.8804	0.3335	139	-	16	-	84
"	"	hydriert	742	130.2	1.4808	0.8698	0.3271	135.6	2.55	4	19	77
301	200-250	-	1206	139.9	1.4942	0.8767	0.3322	165	-	13	-	87
"	"	hydriert	1360	149.5	1.4825	0.8573	0.3290	150.5	1.31	1	11	88
302	160-250	-	909	123.6	1.4902	0.8810	0.3328	158	-	19	-	82
"	"	hydriert	870	145.0	1.4808	0.8700	0.3270	143.0	2.35	-1	19	82

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

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

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

[1]) einem experimentellen Faktor.

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

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

TABELLE 3.

Analyse von Destillationsvorlauf alkylierten Naphthalins vor und nach Hydrieren.

Versuchs-Nr.	Fraktion Olefin C°		M	A.P. C°	n_D^{20}	d_4^{20}	r_D^{20}	A.P. berechnet C°	Ringe/Mol.	Ringanalyse Gew.% C in		
										Aromat.	Napht.	Paraff.
73 A	270-300	-	283	70,5	1.4720	0.8238	0.3399	110	-	21	-	79
"	"	hydriert	259	87.2	1.4499	0.8097	0.3318	96	0.78	6	20	74
73 B	"	-	269	63.8	1.4687	0.8236	0.3379	106	-	22	-	78
"	"	hydriert	275	81.5	1.4482	0.8037	0.3332	100.5	0.76	13	10	77
71 A	200-250	-	221	43.5	1.4855	0.8423	0.3406	103	-	31	-	69
"	"	hydriert	261	87.5	1.4544	0.8202	0.3304	93.5	0.97	4	27	69
71 B	"	-	210	47.4	1.4722	0.8283	0.3382	94	-	25	-	75
"	"	hydriert	256	57.6	1.4539	0.8080	0.3351	—	(1.0)	—	-	-
74	75-130	-	287	22.8	1.5210	0.8991	0.3387	110	-	46	-	54
"	"	hydriert	326	91.0	1.4792	0.8738	0.3247	97	2.22	4	41	55
77	50- 75	Vorlf. 250°	180	40.4	1.4625	0.8060	0.3414	91	(0.3)	27	-	73
"	"	id.bis 250-280°	362	45.8	1.5230	0.9013	0.3389	122	(1.2)	40	-	60

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

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

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

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

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

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

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

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

Bekannt sind die Brechungsindizes für:

Naphthalin	1.582
Hexylnaphthalin	1.567
Dodecen	1.436.

Diese drei Stoffe sieden alle bei etwa 200° und könnten also in dieser Fraktion anwesend sein. Naphthalin könnte übrig geblieben sein durch unvollständiges Reagieren mit den Olefinen, Hexylnaphthalin ist das primäre Alkylierungsprodukt und Dodecen das Dimer, das bei der Polymerisation der bei diesem Versuch verwendeten C_6-Olefine entsteht. Aus dem gemessenen Brechungsindex glaubten wir schliessen zu dürfen, dass die Fraktion c/2 hauptsächlich aus Dodecen bestehen würde, vielleicht mit noch etwas gelöstem Naphthalin. Es sind offenbar keine nennenswerte Mengen primäres Alkylierungsprodukt entstanden. Dies stimmt überein mit den im vorigen Bericht gegebenen theoretischen Betrachtungen, nach denen hier 0.5 g der Verbindung n, entstehen durfte. Anderseits ist jedoch die Bromzahl dieser Fraktion sehr gering,

während man doch wohl erwarten darf, dass ein C_{12}-Olefin, wie es durch Polymerisation aus C_6 entsteht, eine normale Bromzahl ergeben wird (95). Wir haben es hier also mit einem gesättigten Kohlenwasserstoff von nicht-zyklischem Bau und mit etwa 12 C-Atomen zu tun.

[c/1] Die Fraktion [illegible] (Dest. < 81° C) enthält, zu urteilen nach der Bromzahl, noch erhebliche Mengen Hexen. Diese können nicht vom Alkylierungsversuch übrig sein, denn in diesem Falle wären sie in die Vorlauffraktionen a oder b geraten, und diese enthalten gerade keine messbare Quantität Olefin. Dieses Hexen muss also bei der Konzentrierung des Öles (mit Bleicherde und Dampf bis 250° C) abgespalten sein. Es ist nicht unmöglich, dass dabei auch die obengenannte gesättigte Verbindung abgespalten wird. Dass noch andere Olefine entstanden sind, entweder beim Alkylierungsversuch oder bei der Konzentrierung mit Erde, folgt aus der hohen Bromzahl der Fraktion [illegible] c/3].

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

TABELLE 4.

	Öl 77	Raffinat
d_4^{20}	0.8804	0.8677
n_D^{20}	1.4990	1.4863
M.G.	680	928
A.P.	108.5	128.3
r_D^{20}	0.3335	0.3311
A.P. berechnet	139	153
% C in Aromatring	16	14
Ringe/Mol.	2.55	2.4

K O D A K S A F E T Y F

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

Das vollständig alkylierte Produkt enthält 8 Seitenketten mit durchschnittlich 5.6 C-Atomen. Das Verhältnis C in Aromatring zum gesamten C ist also 10 : 54.8. Das Öl von Versuch 77 enthält dann
16. 5.48 = 88 % Naphthalinderivat. Das Raffinat würde enthalten:
14. 5.48 = 77 % " "

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

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

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

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

TABELLE 5.

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

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

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

SCHLUSSFOLGERUNG:

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

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

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

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

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

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

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

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

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

GEPLANTE WEITERE UNTERSUCHUNG:

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

001298

November - Dezember 1943.

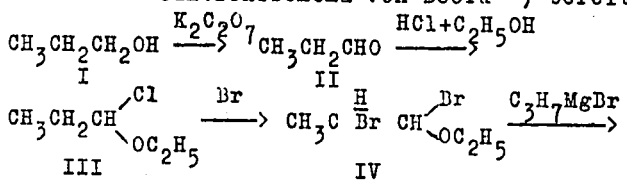
VII C. POLYMERISIEREN.

(Dr.G.Verberg)

UNTERSUCHUNGSTHEMA: BEREITUNG VON HEXEN-2.

EINLEITUNG:

Wir haben reines Hexen-2 (benötigt als Zusatzmittel bei der Polymerisierung von Spaltdestillaten zu Schmieröl) nach dem nachstehenden Reaktionsschema von Coord [1]) bereitet:



$$CH_3CH_2CH_2OH \xrightarrow{K_2C_2O_7} CH_3CH_2CHO \xrightarrow{HCl+C_2H_5OH}$$

I II

$$CH_3CH_2CH(Cl)(OC_2H_5) \xrightarrow{Br} CH_3C(H)(Br)CH(Br)(OC_2H_5) \xrightarrow{C_3H_7MgBr}$$

III IV

$$CH_3C(H)(Br)C(H)(C_3H_7)OC_2H_5 \xrightarrow{Zn} CH_3CH{=}CHC_3H_7$$

V VI

ZUSAMMENFASSUNG DER UNTERSUCHUNG:

Die erste Stufe dieser Reaktionsserie, nämlich die Oxydation von Propylalkohol zu Propionaldehyd ergab eine Ausbeute von nur 40 %; diese niedrige Ausbeute entsprach den Angaben in der Literatur.

Die Ausbeuten der übrigen Stufen waren zufriedenstellend, nämlich:

II $\xrightarrow{70\%}$ III $\xrightarrow{86\%}$ IV $\xrightarrow{53\%}$ V $\xrightarrow{75\%}$ VI.

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

---

[1]) J.Am.Chem.Soc. 54, 751 (1932).

001299

30/HBG
51

G E H E I M .

Amsterdamer Laboratorium der N.V. De Bataafsche
Petroleum Maatschappij

Monatsbericht Januar 1944.

UNTERSUCHUNGEN ARBEITSPLAN RHENANIA OSSAG
MINERALOELWERKE A.G.

001300

SCHLÜSSEL

		Seite
I A	Analyse und Kennzeichnung von festen Paraffinkohlenwasserstoffen	
B	Analyse von Spaltdestillaten, Trennung von α, β, γ [illegible]di-Olefinen	
C	Einfluss von Spaltbedingungen auf die Polymerisationsfähigkeit und Viskosität der Syntheseöle	
D	Einfluss der Polymerisationsbedingungen auf die Synthese	
E	Trennung von Spaltdestillaten in wasserstoffarme und wasserstoffreiche Komponenten und deren Einfluss auf die Polymerisation	
F	Behandlung von Spaltdestillaten mit selektiven Lösungsmitteln	
II	Verbesserung der Schmierwirkung und Hochdruckeigenschaften von Mineralölen durch Dopezusatz	
III	Konstitution von Schmierölen	186-198
IV	Voltolisierung	199-200
V	Papierleimung	
VI	Die kontinuierliche Herstellung von Kalkseifenfetten	14-17
VII	SYNTHESE.	
A	Analyse und Kennzeichnung der Grundstoffe für die Spaltung der Grundstoffe für die Polymerisation der Syntheseöle	35-46
B	Spalten. Einfluss der Grundstoffe und der Spaltbedingungen auf die Zusammensetzung und Polymerisationseignung der Spaltdestillate	
C	Polymerisieren. Einfluss der Polymerisationsbedingungen und der Zusätze von flüssigem Kohlenwasserstoff- oder Nichtkohlenwasserstoffmaterial auf dem Polymerisationsvorgang und die Eigenschaften der Polymerisate	39-43

001301

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

Anlage:

Einwirkung chlorierter Kohlenwasserstoffe auf Aluminium-Legierungen	1-2

K S A F E T Y F I L M

Januar 1944.

III. KONSTITUTION VON SCHMIERÖLEN.

(M.J.van der Zijden)

UNTERSUCHUNGSTHEMA: MESSVERFAHREN FÜR OXYDATIONSBESTÄNDIGKEIT UND KORROSION.

OXYDATIONSBESTÄNDIGKEIT.

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

Inzwischen wurden noch einige Oxydationsversuche bei 300°C mit CY_2 und Rectiflow Öl durchgeführt, deren Ergebnisse hier folgen:

CY_2 - TMC 1730

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

Rectiflow Heavy - TMC 222

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

Merkwürdig ist, dass CY_2, das laut dem Verdampfungsverlust in Flüchtigkeit wenig von BE_3 abweicht, bei diesem Oxydationsversuch schlechter ist als bE_3.

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

Weiter ist es noch möglich, obwohl nicht wahrscheinlich, dass die neue Temperaturregulierung von Einfluss gewesen ist. Wir wollen also BE_3 und CY_2 noch einmal neben einander untersuchen, ebenso wie Rectiflow Öl neben einem Penna Öl mit möglichst ähnlicher Flüchtigkeit.

Die Oxydationsprodukte von CY_2 waren sehr hart und spröde und waren denen von BE_3 sehr ähnlich. Die Oxydationsprodukte von Rectiflow Öl waren weicher und zäher und waren denen von Penna Öl ähnlich.

KORROSION.

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

	Korrosion auf CdNi per 4 cm2 (nach 3 St. bei 130°C Belastung 4.4 kg/cm2)		Säurezahl nach Versuch
		duplo	
Hentriakontan (n C_{31})	4	2	0,5
Dicetyläther	220	225	23
p-Dicetylbenzen	3	12	5,3
Stearinsaurer Methylester	2	11	1,3
Synth.Br.Stock TMC 9702	7	13	0,5 1,0
Idem + 1% Phenyl-α-Naphthylamin	7	5	0,3
" + 0,5% Guajakol	22	10	1,0
" + 0,2% *) Disalicylal-äthylendiamin	24	24	1,4
Synth.Öl E 50 = 19, TMC 6544	6	6	
50 Gew.% Idem + 50 Gew.% Penna Double Shell	9	6	1,2

*) Löslichkeitsgrenze

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

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

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

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

GEPLANTE WEITERE UNTERSUCHUNG:

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

Januar 1944.

III. KONSTITUTION VON SCHMIERÖLEN.

(Dr.G.W.Nederbragt)

UNTERSUCHUNGSTHEMA: DAS CHROMATOGRAPHIEREN VON MINERALÖLEN.

EINLEITUNG:

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

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

ZUSAMMENFASSUNG DER UNTERSUCHUNG:

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

Es wurden 4 Versuche angestellt:
1) 5 g Penna IV durch 500 g Floridin
2) 2 g " " " " " "
3) 2 g Oktadecylbenzen durch 200 g Floridin
4) 2 g " " 560 g Bleicherde LL

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

SCHLUSSFOLGERUNGEN:

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

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

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

GEPLANTE WEITERE UNTERSUCHUNG:

Perkolation einer bekannten Mischung eines Paraffins und eines Naphthens.

Mit 6 Tabellen.

Tabelle 1.

Perkolation von Penna IV.

5 g Penna IV durch 500 g Floridin				2 g Penna IV durch 500 g Floridin			
Flüssigk. über der Erde	Filtratmenge	Eingedampftes Filtr.	Brechungsindex n_D	Flüssigk. über der Erde	Filtratmenge	Eingedampftes Filtr.	Brechungsindex n_D
Aromatfreies Benzin 60/80	in cm3	in g	bei 20°C	Aromatfreies Benzin 60/80	in cm3	in g	bei 20°C
	70	1,457	1,4630		90	0,682	1,4623
	70	0,789	1,4622		90	0,100	1,4610
	70	0,353	1,4618		90	0,034	1,4599
	70	0,1[illegible]3	1,4610		450	0,031	1,4648
	70	0,057	1,4610		270	0,001	
	200	0,015					
Benzol	140	0,026	bei 20°C	Benzol	90	0,001)	bei 20°C
	140	0,024			90	0,140)	1,532
	250	0,378	1,528		180	0,016)	
	70	0,081	1,547		180	0,001)	
	70	0,041	1,545				
	140	0,050		Benzol-Methanol 70 : 30	540	0,003	bei 65°C
	280	0,049			90	0,317	1,477
Chloroform-Methanol 70 : 30	70	0,013	bei 70°C		90	0,200	
	70	0,006			90	0,180	
	70	0,004			90	0,159	
	70	0,219	1,4390		270	0,397	
	70	0,351	1,4856		800	0,613	
	120	0,122			270	0,181	

K O D A K S A F E T Y F

Tabelle 2.

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

2 g $C_{24}H_{42}$ durch 200 g Floridin				2 g $C_{24}H_{42}$ durch 560 g Bleicherde			
Flüssigk. über der Erde	Filtratmenge	Eingedampftes Filtr.	Brechungsindex n_D	Flüssigk. über der Erde	Filtratmenge	Eingedampftes Filtr.	Brechungsindex n_D^{70}
Isooktan	in cm3	in g		Isooktan	in cm3	in g	
	70	0,000			1230	0,000	
	70	0,006					
	200	0,109		Benzol	470	0,000	
	300	0,086			250	0,231	1,4611
	300	0,052			40	0,317	1,4617
	700	0,031			100	0,345	1,4623
	700	0,005			100	0,186	1,4629
					100	0,112	1,4633
Benzol	200	0,022	bei 70°C		100	0,072	1,4648
	200	0,385			100	0,043	1,4650
	600	0,106			200	0,055	1,4680
	600	0,027	)		100	0,021	
	600	0,015	) 1,4652		1000	0,138	1,4691
	200	0,002	)		700	0,066	1,4714
Benzol-	200	0,005		Benzol-	1000	0,086	
Methanol	100	0,005		Methanol	100	0,023	
70 : 30	100	0,144		70 : 30	30	0,015	
	100	-			50	0,552	gut 1,54
	200	0,079			340	0,254	
	200	0,085			200	0,244	

Tabelle 3.

Ringanalysen

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

Tabelle 4.

Elementaranalyse (Mikro Methode)

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

Tabelle 5.

Gew.% Erde gelöst in 16 Stunden
Soxhlet Extraktion

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

Tabelle 6.

Erdeanalysen.

	Floridin TMC 267	Bleicherde 2881
Wasser bis zu 105°C	8,80 %	8,60 %
Über "	8,50	7,10
SiO_2-Gehalt	52,9	54,9
Al_2O_3- "	10,6	8,1
Fe_2O_3	3,33	2,28
CaO	3,10	10,1
MgO	9,05	2,21
Na_2O	3,07	3,50
	Ausserdem Phosphat und Karbonat	

001313

III - 197

Januar 1944.

III. KONSTITUTION VON SCHMIERÖLEN.

(Dr.G.Verberg)

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

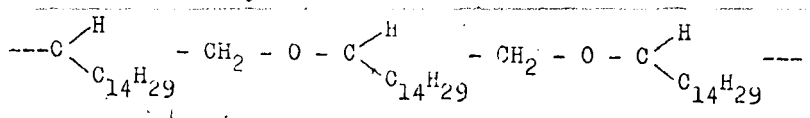
EINLEITUNG:

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

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

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

1. Polymeres Cetenoxyd



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

ZUSAMMENFASSUNG DER UNTERSUCHUNG:

Bereitung von Cetenoxyd.

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

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

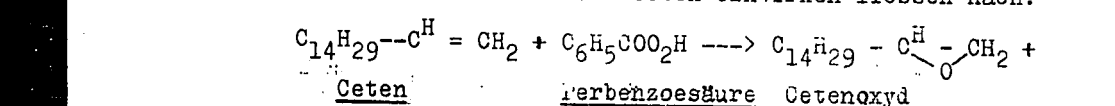
---

1) Ann. 1863, 126, 202.
2) v.Braun, Ber. 1923, 56, 2178.

Ausbeute weniger geeignet..

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

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



Ceten Perbenzoesäure Cetenoxyd

C_6H_5COOH
Benzoesäure

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

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

SCHLUSSFOLGERUNG:

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

---

3) Ber. 1909, 42, 4811.
4) Asmus, Organische Synthesen, 1957, 431.

Januar 1944.

III. KONSTITUTION VON SCHMIERÖLEN.

(Dr.G.W.Nederbragt)

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

EINLEITUNG:

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

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

ZUSAMMENFASSUNG DER UNTERSUCHUNG:

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

Dichte und Viskosität (Fallkörper) von 1-6 Diphenylhexan $C_{18}H_{22}$

Temp.	Dichte	Dyn.Visk.	Kin.Visk.
20,0°C	0,9540 g/cm3	9,33 cp	9,78 cS
50,0	0,9312	3,93	4,22
80,0	0,9101	2,182	2,397
130,0	0,8750	1,100	1,257
180,0	0,8396	0,681	0,811
240,0	(0,795) ')	0,432	0,544
280,0	0,7623	0,330	0,432

') Durch Interpolation erhalten.

Dichte und Viskosität (Fallkörper) von 1-6 Diparatolylhexan $C_{20}H_{26}$

Temp.	Dichte	Dyn.Visk.	Kin.Visk.
55,0°C	0,9158 g/cm³	4,28 cp	4,68 cS
80,0	0,8985	2,571	2,861
130,0	0,8643	1,232	1,426
180,0	0,8293	0,743	0,896
240,0	0,7872	0,466	0,592
300,0	0,7401	0,314	0,424

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

Dampfspannung 1-6 Diphenylhexan.

142,9°C	0,00135 Atm.	$\frac{1}{T} = 0{,}002404$
157,7	0,00290	0,002321
174,5	0,00631	0,002234
194,7	0,01487	0,002138
180,0	(0,00861)')	0,002207

') Durch Interpolation ~~xxxxxxxxxxxxxxxxxxxx~~ erhalten.

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

Dampfspannung Oktadecylbenzen.

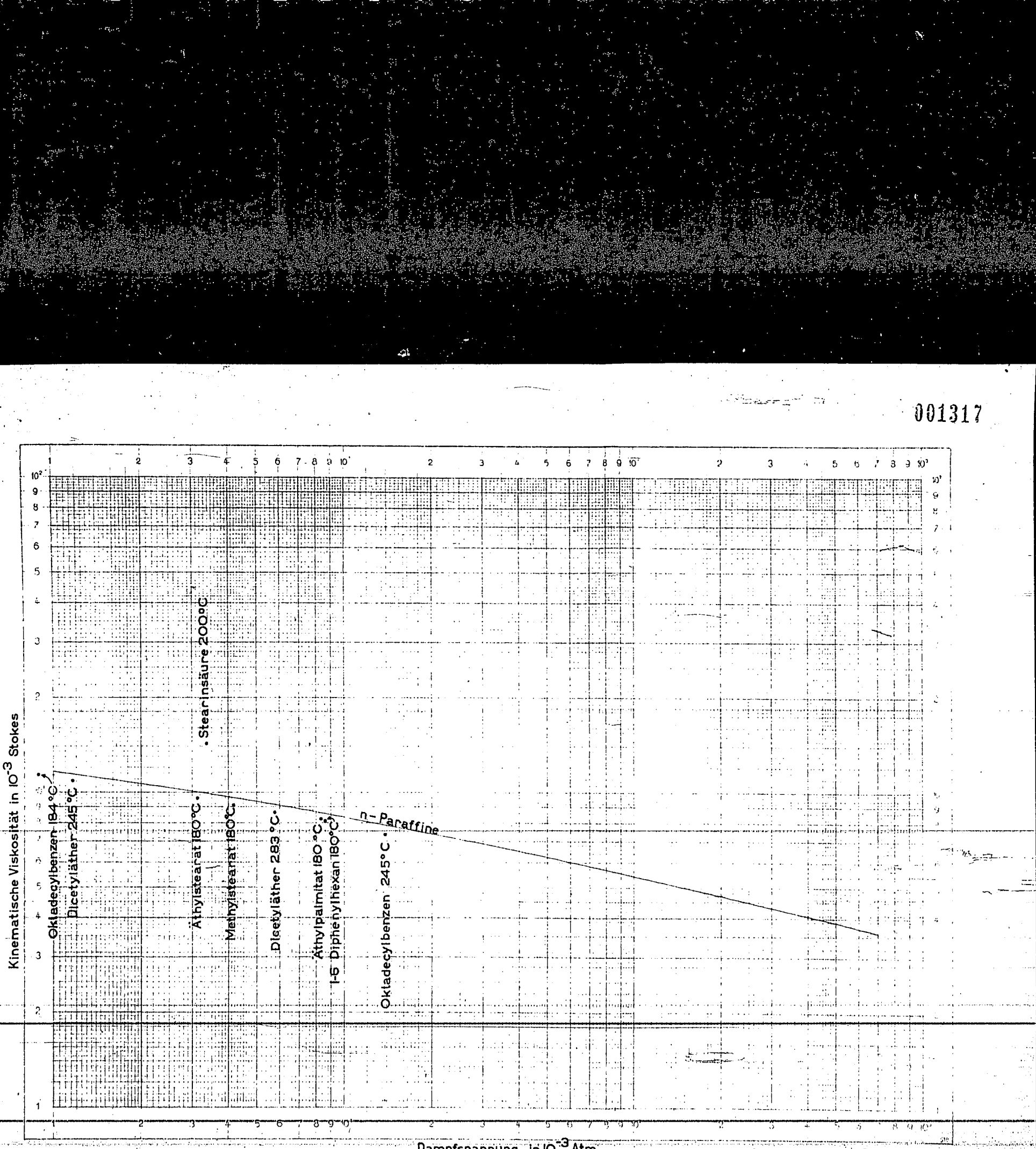
194,7°C	0,00149 Atm.	$\frac{1}{T} = 0{,}002140$
207,8	0,00281	0,002079
221,3	0,00522	0,002023
230,9	0,00786	0,001984
245,9	0,01434	0,001927
245,0	(0,0138) ')	0,001930
184,0	(0,00089)')	0,002187

') Durch Interpolation oder Extrapolation erhalten.

Diesem Bericht ist ein Diagramm (5876-2-B_2) beigelegt, das ~~bereits~~ im Oktoberbericht 1943 (Seite III-164) aufgenommen wurde und worin jetzt die Viskositäten für die oben besprochenen, aromatischen Kohlenwasserstoffe Diphenylhexan und Oktadecylbenzen angegeben worden sind. Logarithmen kinematischer Viskositäten sind als Funktion von Dampfspannungslogarithmen aufgetragen worden. Die Punkte für Diphenylhexan und Oktadecylbenzen liegen dicht bei der Gerade für die Normalalkane.

KODAK SAFETY FILM

001317



COPYRIGHT CARL ZEISS STIFTUNG JENA/DR. NR. 365 ... P.

Bendo Adhesion ... gestellt, eine von 1 bis 100, die andere bis 400 (Kabel 400 mm

5876-2 - B_3

GEPLANTE WEITERE UNTERSUCHUNG:

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

Januar 1944.

VI. DIE KONTINUIERLICHE HERSTELLUNG VON KALKSEIFENFETTEN.

(Dipl.Ing.R.de Bruyn)

EINLEITUNG:

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

Darauf sind wir zu der partiellen Trocknung des Stammfettes übergegangen.

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

ZUSAMMENFASSUNG DER UNTERSUCHUNG:

In der Leitung zwischen Fettsäureschmelztank und Fettsäurewartetank haben wir ein Filter eingebaut, bestehend aus einem dampfgeheizten Gefäss aus V_2A-Stahl; darin wird die ungereinigte Fettsäure von der Seite her eingeführt und durch eine am Bodem befindliche Abfuhrleitung abgelassen. Auf der Abfuhröffnung liegt ein Stück Monelgewebe, worauf sich ein Bausch Watte befindet. Dieser Wattenbausch kann, da der Deckel abnehmbar ist, leicht ausgewechselt werden.

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

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

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

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

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

Die Belastung des Plungers ist empirisch festzusetzen.

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

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

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

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

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

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

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

einen Teil des Stammfettes so vollständig wie möglich trocknet.

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

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

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

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

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

Bei diesen Versuchen blieben Säuregrad und ASTM Penetration gut konstant.

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

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

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

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

führen. Wir fanden sogar Penetrationsunterschiede von 40 Punkten.

SCHLUSSFOLGERUNG:

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

GEPLANTE WEITERE UNTERSUCHUNG:

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

001323

Januar 1944.

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

(Dr.J.J.Leendertse)

UNTERSUCHUNGSTHEMA: ANALYSE UND KENNZEICHNUNG EINIGER RHENANIA PARAFFINE (REVISION DER WATERMAN-ANALYSE).

(Fortsetzung von Seite VII-A - 31).

ZUSAMMENFASSUNG DER UNTERSUCHUNG:

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

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

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

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

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

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

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

KODAK SAFETY FILM

001324

nächstliegenen niedrigeren Ringenanzahl pro Molekül anderseits.

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

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

SCHLUSSFOLGERUNGEN:

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

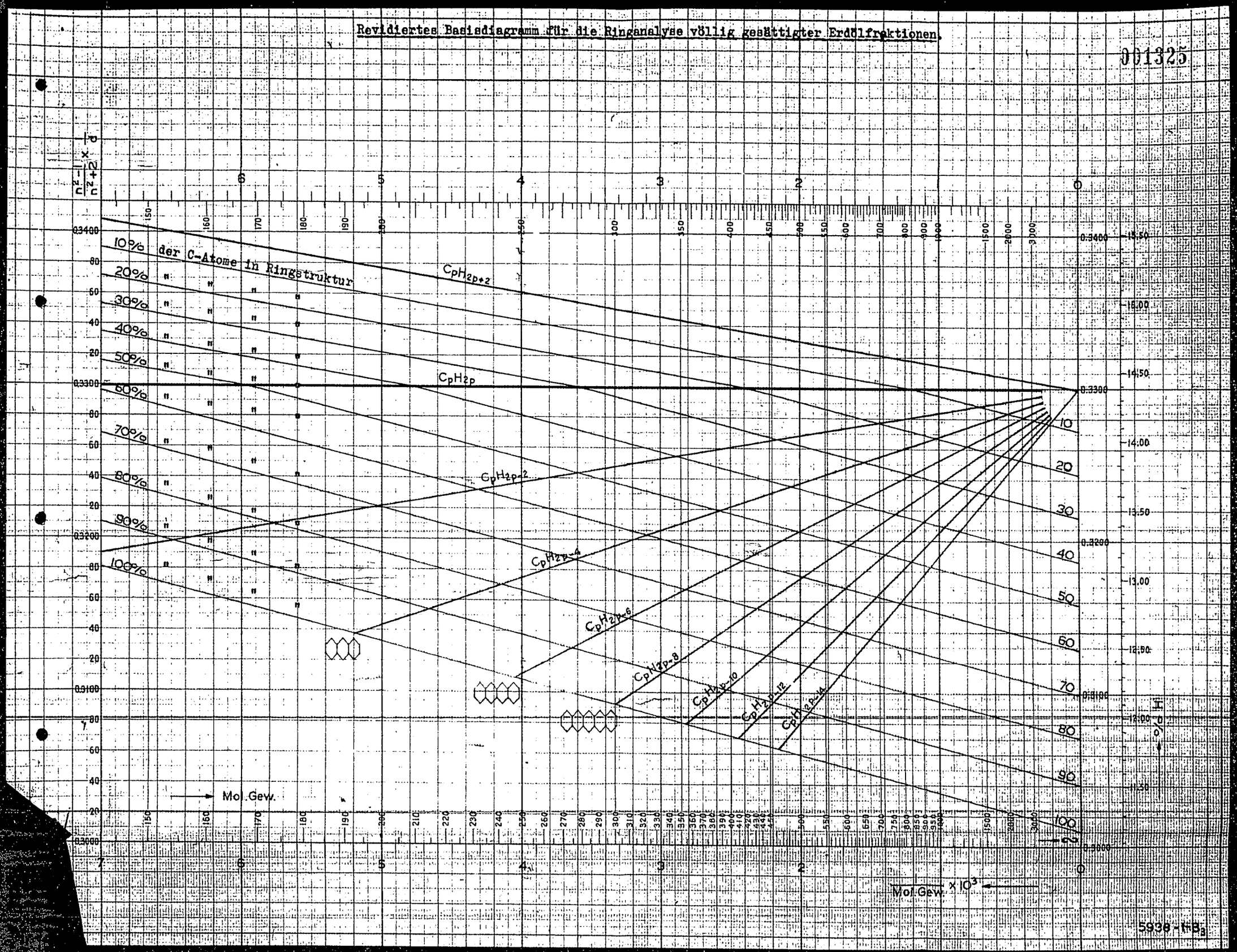
GEPLANTE WEITERE UNTERSUCHUNG:

Vermehrung des Analysenmaterials für gesättigte Paraffine.

*) Siehe auch N.Schoorl, Chem.Weekblad 1925, 22, 249; Organische Analyse II, Amsterdam 1937, Seite 90.

Revidiertes Basisdiagramm für die Ringanalyse völlig gesättigter Erdölfraktionen.

001325



5938 - IVB₃

Januar 1944.

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

(Dr.J.J.Leendertse)

UNTERSUCHUNGSTHEMA: DIE CHARAKTERISIERUNGSMETHODE FÜR PARAFFINE NACH GROSS & GRODDE.

(Fortsetzung von Seite VII-A-22).

EINLEITUNG:

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

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

ZUSAMMENFASSUNG DER UNTERSUCHUNG:

1. Die Beziehung zwischen A_W und Struktur.

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

a. das Paraffin enthält keine Ringe, R_W muss grundsätzlich 0 sein. Bei Anwesenheit von Isoparaffinen ~~muss~~ kann A_W von 0 abweichen; in diesem Fall ist man geneigt zu fragen, inwiefern der Wert für A_W uns etwas über die Art der Verzweigungen aussagen kann;

b. das Paraffin ist nicht frei von Ringen, m.a.W. R_W wird nicht 0 sein. Die Gegenwart der Ringe führt im allgemeinen eine gewisse Asymmetrie herbei, so dass also auch A_W nicht 0 ~~sein darf~~. Dabei kommt unwillkürlich die Frage auf, in welchem Masse die Anwesenheit der Ringe A_W beeinflusst, m.a.W. inwiefern der Unterschied zwischen A_W und R_W uns etwas lehren kann über die Beschaffenheit des paraffinischen Teiles der Moleküle (Anzahl, Stellung und Verzweigungsgrad der Seitenketten der Ringe).

/ zu sein braucht.

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

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

a) Es stellt sich heraus, dass R_w und A_w der normalen Paraffine tatsächlich immer 0 oder praktisch 0 sind, insoweit diese Paraffine beim R_w mehr als 16-18, und beim A_w mehr als 14 C-Atome besitzen. Unterhalb dieser Grenze ist R_w negativ, A_w positiv und zwar mehr je nachdem die Anzahl C-Atome pro Molekül abnimmt (für n.Pentan z.B. R_w etwa -85, A_w etwa +25).

b) Für die Isoparaffine ist R_w im niedrigmolekularen Gebiet stark vom Verbindungstypus abhängig. Bei den 18 Oktanen schwankt R_w von etwa -10 bis etwa -50! Bei den höhermolekularen Isoparaffinen erscheint die Lage jedoch günstiger, obwohl dabei die Beurteilung viel schwieriger wird, weil viel weniger Daten über meistens ausserdem noch nicht stark verzweigten Verbindungen zur Verfügung stehen. Auch mussten wir damit rechnen, dass mehrere dieser Daten nicht ganz zuverlässig sind.

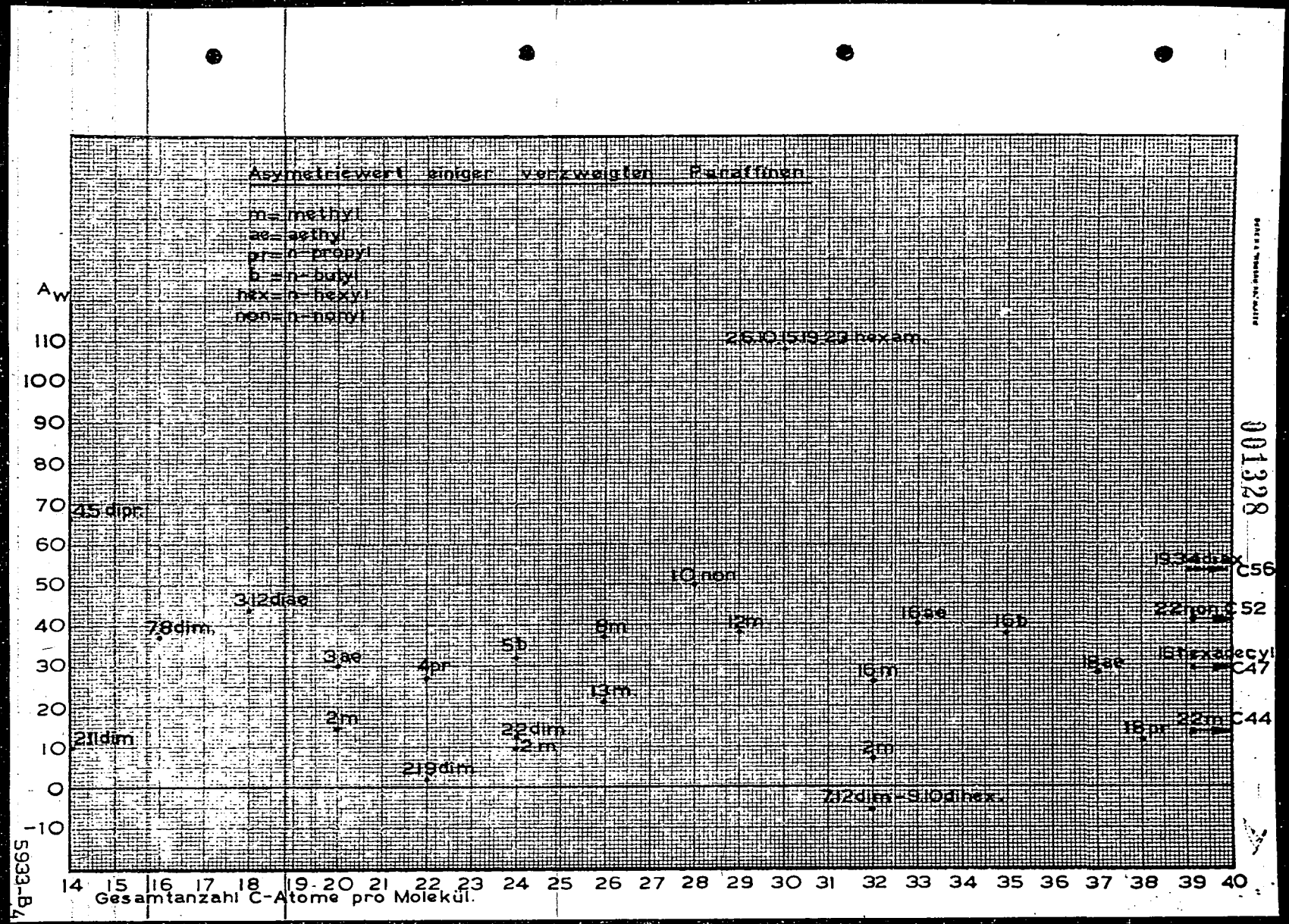
Der Ringwert wurde berechnet für 18 verzweigte Paraffine mit über 17 C-Atomen pro Mol.; die grösste Abweichung in bezug auf den "theoretischen" Wert 0 hatte 18-n.Propylpentatriakontan mit einem R_w von etwa 11.

Der A_w der Isoparaffine weicht, entsprechend den Erwartungen, meistens deutlich vom A_w der n.Paraffine ab. Im Gebiete über C_{14} sind 27 Isoparaffine geprüft worden, grösstenteils wieder Produkte mit nicht sehr starkem Verzweigungsgrad. Die Resultate wiesen ein sehr unregelmässiges Bild auf; allgemeine Regeln konnten nicht gegeben werden. Jedenfalls war bei den geprüften Produkten keine direkt nachweisbare Beziehung vorhanden zwischen der Anzahl, der Stelle und der Länge der Seitenketten einerseits und dem A_w anderseits. Der A_w-Beitrag, pro Verzweigung berechnet, schwankt zwischen -1 und etwa +50. (Siehe Diagramm 5933-B/4).

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

---

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


Asymmetriewert einiger verzweigten Paraffinen
m=methyl
ae=aethyl
pr=n-propyl
b =n-butyl
hex=n-hexyl
non=n-nonyl
A_W
110
100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
−10
45 dipr.
7,8 dim.
3,12 diae
3 ae
4 pr
5 b
6 m
10 non
12 m
16 ae
16 b
16 m
18 ae
19,34 dihex
22 non
C56
C52
C47
C44
2,11 dim
2 m
2,19 dim
2,2 dim
13 m
7,12 dim-9,10 dihex.
18 pr
22 m
14 15 16 17 18 19 20 21 22 23 24 25 26 27 28 29 30 31 32 33 34 35 36 37 38 39 40
Gesamtanzahl C-Atome pro Molekül.
5933-B4

001328

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

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

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

<u>Tabelle 1.</u>

Ringwert und Asymmetriewert für einige cyclische gesättigte Kohlenwasserstoffe.

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

KODAK SAFETY FILM

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

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

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

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

2. Die Trennung des Paraffins in enge Fraktionen.

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

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

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

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

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

Die Dichte ist bei Produkten des vorliegenden Typus meistens ziemlich additiv (nach Volumen, aber bei den wenig verschiedenen spezifischen Gewichten, die hier in Betracht kommen, auch gehörig annähernd nach dem Gewicht). Die Additivität von R_w wird also praktisch nur bedingt durch die Additivität von $\frac{m}{m+95}$. Einige Berechnungen wiesen nach, dass $\frac{m}{m+95}$ annähernd gewichtsadditiv ist; in Tabelle 2 ist für einige Gemische der Faktor $\frac{m}{m+95}$ gewichtsadditiv berechnet und dieses Resultat verglichen mit dem Wert für $\frac{m}{m+95}$, der gefunden wird aus dem für die Gemische auf normale Weise (also molar additiv) berechneten Molekulargewicht. Es stellt sich heraus, dass die Unterschiede immer gering sind; sogar bei der extremen Kombination von Molekulargewicht 200 und Molekulargewicht 800 entsprach der Unterschied nur noch einer Abweichung von 4.5 Einheit in R_w. M.a.W., wir dürfen für R_w immer eine gehörige Gewichtsadditivität erwarten.

Tabelle 2.

Additivität von $\frac{m}{m + 95}$

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

Für den A_w gilt als Definition:

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

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

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

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

Tabelle 3.

Die Additivität von Ringwerten und Asymmetriewerten.

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

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

SCHLUSSFOLGERUNGEN:

1. Im Gegensatz zum R_W, der eine deutlich nachweisbare Beziehung zum cyclischen Charakter der Kohlenwasserstoffgemische hatte, konnte für den A_W keine allgemeine Beziehung zur Struktur der Produkte gegeben werden. Der A_W ist denn auch als eine vereinzelte Kennzahl der Produkte zu betrachten; der dafür gefundene Wert wird im allgemeinen wenig oder gar keine Einsicht in die strukturellen Einzelheiten geben.

2. Beobachtungen und Versuche betreffend die Additivität von R_W und A_W lassen erwarten, dass man bei verhältnismässig "weiten" Paraffinfraktionen, wenn verlangt, die Trennung nach Gross & Grodde unterlassen oder stark vereinfachen kann, ohne dass R_W- und A_W-Werte gefunden werden, die zu einer unrichtigen Vorstellung der Beschaffenheit des Produktes Anlass geben. Eventuelle Abweichungen können zu-

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

GEPLANTE WEITERE UNTERSUCHUNG:

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

001335

Januar 1944.

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

(Dr.G.Verberg)

UNTERSUCHUNGSTHEMA: BEREITUNG VON HEXADECEN-1.

EINLEITUNG:

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

ZUSAMMENFASSUNG DER UNTERSUCHUNG:

Den für die Bereitung von Hexadecylstearat benötigten Hexadecylalkohol haben wir auf die übliche Weise durch Hydrierung von palmitinsaurem Ester in Gegenwart von Adkins Katalysator bereitet. Aus unerklärlichen Gründen stellte er sich jedoch als nicht ganz rein heraus; er hatte nämlich einen viel zu grossen Schmelzbereich (49,0 - 40,2°C). Nun kann der C_{16}-Alkohol durch Umkristallisieren nur schwierig gereinigt werden. Wir bevorzugten deshalb den Weg der Rektifizierung. Der Alkohol wurde erst in Azetat umgesetzt, dieses rektifiziert und das rektifizierte Azetat verseift. Auf diese Weise wurde der C_{16}- Alkohol in sehr reinem Zustande erhalten.

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

$C_{16}H_{33}OH + C_{17}H_{35}C(=O)Cl \longrightarrow C_{16}H_{33}O\text{-}C(=O)C_{17}H_{35} + HCl$

Hexadecylalkohol — Stearoylchlorid — Hexadecylstearat

$C_{16}H_{33}O\text{-}C(=O)C_{17}H_{35} \longrightarrow C_{16}H_{32} + C_{17}H_{35}COOH$

Hexadecylstearat — Hexadecen-1 — Stearinsäure

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

1) Ber. 1883, 16, 3018.
2) Ber. 1943, 76, 585.

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

SCHLUSSFOLGERUNG:

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

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

001337

Januar 1944.

VII-C. POLYMERISIEREN.

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

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

EINLEITUNG:

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

ZUSAMMENFASSUNG DER UNTERSUCHUNG:

Polymerisation.

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

Tabelle 1

Polymerisationsverlauf.

Versuch Nr.	90	95	78	92	82	86	87
Zusatz	kein	kein	Cyclo-hexen	Cyclo-hexen	Penten -2	Hepten -1	Hexen -2
Menge, Gew.%	-	-	5	5	5	5	5
Bromzahl, 4 St.	30	45	66	57	53	27	46
Endbromzahl	1,8	1,5	2,6	1,4	1,1	1,2	1,9
Dauer in St.	24	12	10½	11	11	15	13
$AlCl_3$, Gew.%	7	8	9	9	9	7	8
Temp. °C	20	20	20	20	20	20	20

001338

Tabelle 2.

Ausbeute Polymerisation in Gew.%.

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

Tabelle 3.

Öleigenschaften.

Versuch Nr.	90	95	78	92	82	86	87
Viskosität E50	40	44	43	42	38	40	40
V_k 100°F	622	684	718	655	592	641	711
V_k 210°F	41,7	44,0	42,2	41,9	34,6	43,0	41,5
V.I.	111	110	104	108	98	111	104
Flammpunkt PM geschl. °C	263	271	266	265	266	268	266
C.C.R.	0,22	0,35	0,15	0,17	0,14	0,20	0,14
Asche	0	0,07	0	0	0	0	0
Farbe	2+	4	2+	2-	2-	1¾+	1¾+
d_4^{20}	0,8704	0,8706	0,8757	0,8746	0,8679	0,8685	0,8685
n_D^{20}	1,4848	1,4847	1,4866	1,4865	1,4835	1,4838	1,4834
r_D^{20}	0,3292	0,3290	0,3282	0,3285	0,3294	0,3293	0,3290

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

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

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

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

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

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

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

Übersicht der Resultate.

Tabelle 4.

Veränderung Eigenschaften durch Zusätze.

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

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

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

Die verwendeten Stoffe können ungefähr in 3 Gruppen verteilt werden.

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

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

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

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

SCHLUSSFOLGERUNG:

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

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

1. Hepten-1: günstiger Einfluss.
2. Diene und Cyclohexen: höhere d und E 50, niedrigerer V.I., gleiche Ausbeute.
3. β- und γ-Olefine: niedrigere d und E 50, niedrigerer V.I., niedrigere Ausbeute.

Die Gruppen 2 und 3 hemmen die Polymerisation.

GEPLANTE WEITERE UNTERSUCHUNG:

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

Ringanalyse einiger der obenbeschriebenen synthetischen Öle.

Januar 1944.

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

(Ir.J.Verheus)

UNTERSUCHUNGSTHEMA: BEHANDLUNG VON SPALTDESTILLAT MIT CHEMISCHEN AGENZIEN.

EINLEITUNG:

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

ZUSAMMENFASSUNG DER UNTERSUCHUNG:

In der Berichtperiode wurden einige Vorarbeiten ausgeführt, nämlich:

1. Vorbehandlung von ½ kg U.O.P. Katalysator. Da die Vorgeschichte der augenblicklich in Amsterdam vorhandenen Partie Katalysator nicht bekannt ist, wurde er, nach Trocknen auf 150°C, während 16 Stunden bei 260°C mit Dampf behandelt.
2. Abdestillieren von 3 l Rhenania Spaltdestillat (V 1191) auf 75°C um das Produkt ohne wesentliche Verdampfungsverluste verarbeiten zu können.
3. Zusammenstellen eines Apparates zur Ausführung von normalisierten Polymerisationsversuchen.
4. Vergleich einiger Bromzahlbestimmungsmethoden.

GEPLANTE WEITERE UNTERSUCHUNG:

Siehe oben.

Januar 1944.

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

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

UNTERSUCHUNGSTHEMA: RAFFINATION VON SPALTDESTILLAT DURCH OXYDATION.

EINLEITUNG:

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

ZUSAMMENFASSUNG DER UNTERSUCHUNG:

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

Der Verlauf der Oxydation war wie folgt:

Anfang	: 460 cm3 mit	4,08 m.aeq./cm3 =	1875 m.aeq. aktiver Sauerstoff
Nach ½ St.	:1767 " "	0,264m.aeq./cm3 =	466 m.aeq. aktiver Sauerstoff
" 24 "	:1765 " "	0,0642 m.aeq./cm3 =	113 m.aeq. aktiver Sauerstoff.

Das Reaktionsgemisch (1470 g) wurde zur Entfernung der Essigsäure wiederholt mit 2%-igem NaOH und Wasser gewaschen und schliesslich auf Na_2SO_4 getrocknet.

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

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

---

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

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

Ausbeute Extraktion : 81%
Ausbeute Oxydation + Extraktion: 57%

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

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

Tabelle 1.

	V 1194	oxydiert	oxydiert und extrahiert
d_4^{20}	0,7650	0,7886	0,7854
n_D^{20}	1,4425	1,4407	1,4404
AP	40,0	36,1	47,2
BZ	105	90	85
MG	152	158	199

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

Nach der Extraktion hat die Bromzahl sogar noch mehr zugenommen als mit dem Molekulargewicht übereinstimmen würde (199 würde ergeben Bromzahl = 80½). Vielleicht ist dies auf eine Ungenauigkeit in einer der Bestimmungen zurückzuführen. In Anbetracht des erhöhten Molekulargewichts erscheint es uns nicht unmöglich, dass bei dieser Extraktion auch ein Teil der niedrigstmolekularen-Olefine mitextrahiert wurde.

KODAK SAFETY

Polymerisation.

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

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

Tabelle 2.

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

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

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

Ausbeute:

Tabelle 3.

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

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

Eigenschaften.

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

Tabelle 4.

Spaltdestillat V 1194, Eigenschaften des Öls.

Versuch Nr.	90	95	94	89	93
Spaltdestill.	normal	normal	normal	oxydiert	extrahiert
Apparat	"	"	klein	normal	klein
Viskosit.E 50	40	44	24	51	–
V_k 100°F	622	684	347	806	–
V_k 210°F	41,7	44,0	28,7	53,3	–
V.I.	111	110	114	114	–
Flammp.PM geschl. °C	263	271	–	266	–
C.C.R.	0,22	0,35	–	0,27	–
Asche, Gew.%	0	0,07	–	0	–
Farbe	2+	4	–	2½	–
d_4^{20}	0,8704	0,8706	0,8702	0,8675	(0,866)
n_D^{20}	1,4848	1,4847	1,4840	1,4834	1,4824

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

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

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

SCHLUSSFOLGERUNG:

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

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

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

2. UNTERSUCHUNGSTHEMA: SO_2-RAFFINATION VON SPALTDESTILLAT.

EINLEITUNG:

Aus Hamburg empfingen wir ein Muster Spaltdestillat (V 1217) das erhalten war durch Spaltung von Spindelöl. Es sollte geprüft werden inwiefern die Polymerisation dieses Spaltdestillats durch Extraktion mit flüssigem SO_2 verbessert werden kann.

Damit man nach einer SO_2-Extraktion das Spaltdestillat durch Destillation vom SO_2 trennen kann, müssen die leichtesten Bestandteile vorher abdestilliert werden. Eine A.S.T.M.-Destillation des Spaltdestillats ergab nachfolgende Resultate:

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

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

Dieser Rückstand wurde zweimal mit 150 Vol.% SO_2 bei -20°C ausgeschüttelt. Die Ausbeuten an Raffinat betrugen:

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

Die verschiedenen Produkte hatten die folgenden Eigenschaften:

	Spaltdestillat V 1217 (TMC 3164), Rückstand über 60°C			
	vor Extraktion	2° Raffinat	1° Extrakt	2° Extrakt
AP	41,7°	61,6°	niedr.als -10°	niedr.als -10°
MG	174½	196½	181	171
n_D^{20}	1,4614	1,4518	1,4880	1,4751
d_4^{20}	0,8144	0,8030	0,8717	0,8433
Ez	84	68	71	73

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

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

Versuch Nr.	80		88
Grundstoff	V 1217, über		Raff.
$AlCl_3$, Gew.%	11	60°C	9
Dauer insges., St.	9½		15
Temperatur, °C	20		20
Bromzahl nach 4 St.	42		15
Endbromzahl	1,5		1,3
Ausbeute: (Gew.%)	I	II	
Oberschicht auf Grundstoff	30	42	69
Öl auf Laugungsoberschicht	42	44	53
" " Reaktions "	41	44	53
" " Grundstoff	12½	18½	36
Viskosität E 50:	42	40	28
V_k 100°F	740	716	442
V_k 210°F	34,6	33,0	29,8
V.I.	81	77	102
Flammpunkt, PM gesohl. °C	<200	177	221
C.C.R.	0,67	0,47	0,18
Asche	0	0	0,03
Farbe (Union)	4	3½-	2-
d_4^{20}	0,889	0,890	0,872
Flammpunkt 1. Konz.	213	194	-
Ausbeute " "	14½	23½	-

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

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

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

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

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

a) Das raffinierte Spaltdestillat reagiert anfänglich viel schneller als das Ausgangsprodukt (Bromzahl nach 4 Stunden 15 gegen 42). Am Ende der Umsetzung verläuft diese Reaktion jedoch so langsam, dass schliesslich doch noch viel $AlCl_3$ benötigt ist. Mit etwas weniger $AlCl_3$ als das ursprüngliche Destillat (9 gegen 11%) dauerte die Reaktion länger (15 gegen 9½ St.). Vom Standpunkt des Katalysatorverbrauchs wäre die Raffination also kaum vorteilhaft.

b) Die Ausbeute an Öl nach der Raffination betrug 36%, gegen 14½ + 23½ = 38% vor der Behandlung (1° Konzentrat). Wenn man die Ausbeute der SO_2-Extraktion bei unserem Versuch mitrechnet (58%), wird die Ölausbeute nach Raffination insgesamt nur 21% '). Nur wenn man das Öl aus dem Schlamm des nicht-raffinierten Spaltdestillats nicht mitzählt, ist die Ausbeute nach Raffination höher. Nach der SO_2-Behandlung wurde nur verhältnismässig wenig Schlamm gebildet, so dass Benzinextraktion dabei die Ölausbeute nur wenig steigern könnte. Wir glauben also, dass die Gesamtausbeute, bezogen auf ursprüngliches Spaltdestillat, infolge der SO_2-Raffination abnimmt.

c) Das Öl aus dem raffinierten Spaltdestillat hat eine bedeutend niedrigere Viskosität (28 gegen 42° E 50), einen bedeutend besseren V.I. (102 gegen 81 - 77), eine niedrigere Conradson Carbon Zahl, eine bessere Farbe und eine niedrigere Dichte. Bei weiterer Abdampfung von Cl 88 wird wahrscheinlich mit dem Flammpunkt auch die Viskosität noch etwas ansteigen. Im grossen ganzen hat also das aus dem Raffinat bereitete Öl bessere Eigenschaften, nur ist die Viskosität niedriger.

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

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

ZUSAMMENFASSUNG:

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

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

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

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

001352

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

EINLEITUNG:

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

ZUSAMMENFASSUNG DER UNTERSUCHUNG:

Polymerisation:

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

Tabelle 1.

	September 1942	Dezember 1943
Anf.siedepkt.	39°C	53°C
10%	85	99
20%	110½	122
30%	145	149
40%	174	175
50%	194½	201
60%	221	224
70%	246	246
80%	266	265
90%	291	280
Endsiedepkt.	306	302
Rückstand	2,2%	3,1%
Verlust	3,7%	0,4%
d_4^{20}	0,765	0,777
AP	39	41
BZ	110	105

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

001353

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

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

Tabelle 2.

Versuch Nr.	90	95	81
Zusatz	kein	kein	0,17 % Thiophen
$AlCl_3$, Gew.%	7	8	7½
Dauer insges., St.	24	12	14
Bromzahl nach 4 St.	30	45	33
Endbromzahl	1,8	1,5	1,2
Temperatur, °C	20	20	20
Ausbeute, Gew.%			
Oberschicht auf Grundst.	63	55	65
Öl auf Laugungsobersch.	78	72	72
" " Reaktions "	73	72	71
" " Grundstoff	49	40	47
Viskosität E 50	40	44	40
V_k 100°F	622	684	628
V_k 210°F	41,7	44,0	41,6
V.I.	111	110	110
Flammpunkt, RM geschl.°C	263	271	271
C.C.R.	0,22	0,35	0,21
Asche	0	0,07	0
Farbe (Union)	2+	4	2
d_4^{20}	0,8704	0,8706	0,8706

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

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

Ausgangsprodukt: 1000 g Spaltdestillat mit 0,10 Gew.% S
= 1 g S

Erhalten : 466 g Öl I (normalerweise abgegossen)
mit 0,038% S = 0,18 g S
155 g " II (Extraktion Benzin)
mit 0,038% S = 0,06 " "
95 g " III (Schlamm, NaOH)
mit 0,25% S = 0,25 " "
0,49 g S

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

SCHLUSSFOLGERUNG:

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

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

ANLAGE ZUM JANUARBERICHT 1944.

EINWIRKUNG CHLORIERTER KOHLENWASSERSTOFFE AUF ALUMINIUM-LEGIERUNGEN.

(Drs.H.J.Tademe)

EINLEITUNG:

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

ZUSAMMENFASSUNG DER UNTERSUCHUNG:

A. Silumin und CH_2Cl_2, $CHCl_3$, CCl_4.

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

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

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

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

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

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

B. Hydronalium und CH_2Cl_2, $CHCl_3$, CCl_4, $C_2H_4Cl_2$.

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

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

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

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

Mit $C_2H_4Cl_2$, in dem etwas Cl_2 gelöst war, wurde nach Kratzen unter der Flüssigkeit ziemlich bald eine Braunfärbung festgestellt, ausgehend von den Kratzen. Bei Erhitzung auf 30°C fing dabei eine Gasentwicklung an und nahm die Verfärbung stark zu. Es bildeten sich braune Flocken in der Flüssigkeit, die Reaktion wurde immer heftiger, wobei auch die Metalloberfläche neben den Kratzen angegriffen wurde. Schliesslich kam die ganze Metalloberfläche in heftige Reaktion unter Gasentwicklung, brausendem Kochen und Ausstossung HCl-haltiger Nebel. Die Flüssigkeit war dabei bereits undurchsichtig braunschwarz. Nach mehrstündiger Reaktion liess die Reaktion nach und stellte sich heraus, dass das Reaktionsrohr zur Hälfte mit $AlCl_3$ gefüllt war, über dem sich noch etwas schwarze Flüssigkeit befand. Das Metall war stark angefressen und schwarz gefärbt.

SCHLUSSFOLGERUNG:

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

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

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

001357
30/HBG
52

GEHEIM.

Amsterdamer Laboratorium der N.V. De Bataafsche Petroleum Maatschappij

Monatsbericht Februar 1944

UNTERSUCHUNGEN ARBEITSPLAN RHENANIA OSSAG MINERALOELWERKE A.G.

001358

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 [illegible]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	202-211
IV	Voltolisierung	
V	Papierleimung	
VI	Die kontinuierliche Herstellung von Kalkseifenfetten	18-21
VII	SYNTHESE.	
A	Analyse und Kennzeichnung der Grundstoffe für die Spaltung der Grundstoffe für die Polymerisation der Syntheseöle	47-48
B	Spalten. Einfluss der Grundstoffe und der Spaltbedingungen auf die Zusammensetzung und Polymerisationseignung der Spaltdestillate	
C	Polymerisieren. Einfluss der Polymerisationsbedingungen und der Zusätze von flüssigem Kohlenwasserstoff- oder Nichtkohlenwasserstoffmaterial auf dem Polymerisationsvorgang und die Eigenschaften der Polymerisate	44-56

001359

		Seite
D	Ausscheidung unerwünschter Komponenten aus den Grundstoffen der Spaltung oder Polymerisation	26-28
E	Gaspolymerisation	
F	Herstellung synthetischer Schmieröle auf anderem Wege als durch Spalten und Polymerisieren mit $AlCl_3$	

KODAK SAFETY

 001360

Februar 1944.

III. KONSTITUTION VON SCHMIERÖLEN.

(Dr.G.W.Nederbragt)

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

EINLEITUNG:

Bei der Durchsicht des Viskositätstabellen von Landolt-Börnstein fielen die Viskositätswerte von Piatti [1]) für Anisol auf. Es ist bekannt, dass einige Stoffe, bei denen Anisol im Molekül eingebaut ist und welche flüssige Kristalle bilden, besondere Viskositätseigenschaften haben. Nach den Messungen von Piatti soll auch der Viskositätsverlauf von Anisol selbst merkwürdig sein und zwar auffallend wenig abhängig von der Temperatur.

Neue Messungen wurden für nützlich gehalten. Von Phenetol $C_6H_5OC_2H_5$, einem Homologen von Anisol, war ein Muster "Fraenkel & Landau reinst" im Laboratorium vorhanden. Das Muster wurde von Herrn Dr.Verberg einer Vakuumrektifikation unterworfen, wobei ein farbloses Produkt mit $n_D^{20} = 1.5078$ erhalten wurde.

Die Viskositätswerte, welche unten aufgeführt werden, deuten nicht auf einen ausserordentlich flachen Viskositätsverlauf hin.

ZUSAMMENFASSUNG DER UNTERSUCHUNG:

Dichten und Viskositäten von Phenetol wurden gemessen. Die Dichten wurden mit Hilfe eines Pyknometers von etwa 1 cm3 mit langem kalibriertem Stiel bestimmt; die Viskositäten wurden mit dem Fallkörperviskosimeter gemessen. Die Eichkonstante betrug 0.00483.

Dichte und Viskosität (Fallkörper) von Phenetol $C_8H_{10}O$

Temp.	Dichte	Dyn.Visk.	Kin.Visk.
20.0°C	0.9373	1.256 cp	1.299 cS
50.0	0.9086	0.774	0.825
80.0	0.8601	0.539	0.593
130.0	0.9668	0.337	0.392

Vorländer gibt für die Viskosität von Phenetol bei 17°C 1,30 cp, was obigen Messergebnissen gut ent-

[1]) L.Piatti, Z. f. physik.Chem.A 152, 36 (1931).

spricht. Die Viskosität ist bedeutend höher als die von n.Propylbenzen mit 0.859 cp bei 20°C. Der Viskositätsverlauf weicht nicht wesentlich von dem der normalen Paraffine $C_{11}H_{24}$ ab. Auch die Dampfspannung wurde gemessen:

Dampfspannung Phenetol

43.5°C	0.0058 Atm.	$\frac{1}{T}$ = 0.003158
50.0	0.0090	0.003095
57.9	0.0147	0.003021
76.6	0.039	0.002860

SCHLUSSFOLGERUNG:

Die Temperaturempfindlichkeit der Viskosität von Phenetol ist dieselbe wie die des gleich viskosen n-Alkans, also niedrig. Eine so ausserordentlich flache Viskositäts-Temperaturkurve wie Piatti für Anisol gibt, wurde jedoch nicht gefunden.

GEPLANTE WEITERE UNTERSUCHUNG:

Die Untersuchung eines reinen Kohlenwasserstoffes mit zwei Naphthenringen ist im Gange.

Februar 1944.

III. KONSTITUTION VON SCHMIERÖLEN.

(Dr.G.W.Nederbragt)

UNTERSUCHUNGSTHEMA: DAS CHROMATOGRAPHIEREN VON MINERALÖLEN.

EINLEITUNG:

Apparatur und Verfahren bei der chromatographischen Analyse sind sehr einfach. Da dieses von den üblichen Methoden für Extraktion in mehreren Stufen nicht gesagt werden kann, wies Herr Prof.v.Dijck auf die Möglichkeit hin, ein einfaches Extraktionsverfahren zu entwickeln mit der chromatographischen Analyse als Beispiel. Dies führte zum folgenden Programm:

1. Ein Rohr mit einer wenig aktiven, mit einer Extraktionsflüssigkeit beladenen Bleicherde füllen. Eine in Fraktionen zu trennende Flüssigkeit an der Oberseite der Säule in die Poren eindringen lassen. Die Säule mit einer zweiten Extraktionsflüssigkeit, die nicht völlig mit der ersten mischbar ist, durchwaschen.

2. Wasser als erste Extraktionsflüssigkeit gelatinieren und als Körner oder Stückchen in ein Rohr füllen. Eine in Fraktionen zu trennende Flüssigkeit auf die obenerwähnte Weise einfüllen. Die Säule wie oben beschrieben mit einer zweiten Flüssigkeit durchwaschen.

Es ist klar, dass die Manipulationen in beiden Fällen denen der chromatographischen Analyse sehr ähnlich sind, aber dass der Vorgang in der Säule grundverschieden sein muss. Ein wichtiger Unterschiedspunkt ist z.B., dass die Verteilung eines Komponenten über zwei Extraktionsflüssigkeiten in geringem Masse, die Adsorption an einer Oberfläche im starkem Masse von der Konzentration abhängig ist und ausserdem noch von der Vorbehandlung der Oberfläche.

ZUSAMMENFASSUNG DER UNTERSUCHUNG:

Das unter 1. umschriebene Verfahren wurde geprüft. Wasser und Isoamylalkohol wurden zusammengefügt, wobei zwei Schichten entstanden. Mit der unteren Schicht wurden 30 gr Kieselguhr, eine Erde mit geringer Oberfläche, beladen und zwar mit 0,5 ccm pro Gramm Erde. Wenn die Erde trocken ist, kann ein Rohr mittels Klopfen homögen damit gefüllt werden; bei der feuchten Kieselguhr gelang dies nicht. Deshalb wurde die wasserhaltige

Kieselguhr mit Hilfe der alkoholischen oberen Schicht in das Rohr hineingeschlämmt. Dadurch erhielten wir ein mit Kieselguhr gefülltes Rohr, mit in den feinen Poren Wasser und in den zwischen den Teilchen auftretendem grösseren Poren, Amylalkohol. Zwei Farbstoffe wurden gesucht, die sowohl wasser- als amylalkohol-löslich sind. Marineblau und Jodeosinrot erwiesen sich in dieser Hinsicht als befriedigend. Marineblau erteilt Wasser eine dunklere Farbe als Amylalkohol, Jodeosinrot dagegen färbt Amylalkohol dunkler als Wasser. In 48 ccm mit Wasser gesättigtem Amylalkohol wurden 0,0025 gr Marineblau und 0,0025 gr Jodeosinrot gelöst, wonach die Lösung auf die Säule gebracht wurde. Spülen mit wasse gesättigtem Isoamylalkohol ergab eine Anzahl Filtratfraktionen. Diese Fraktionen waren nacheinander farblos, gelb, rosa, rot, violett und blau. Es war also eine Trennung der Farbstoffe hervorgerufen worden. Es erhob sich nun die Frage ob dies eine Trennung durch Extraktion sei oder ob doch noch die Adsorption an die Erde eine Rolle spiele. Deshalb wurde der Versuch wiederholt mit einer Säule Kieselguhr, die nicht mit Wasser beladen war. Die Trennung der Farbstoffe, die jetzt erzielt wurde, war der des ersten Versuches keineswegs unterlegen. Der obenstehende Versuch kann also nicht als eine Extraktion betrachtet werden. Dass die Adsorption noch in solchem Masse sichtlich war, während doch Kieselguhr eine relativ geringe Oberfläche hat, ist der Tatsache, dass die Farbstoffmengen sehr gering und deswegen schon auf einer kleinen Oberfläche festgehalten wurden, zuzuschreiben.

GEPLANTE WEITERE UNTERSUCHUNG:

Die Versuche, eine Extraktion mit zwei Waschflüssigkeiten, deren eine in eine Erde aufgenommen ist, zustandezubringen werden fortgesetzt werden. Es werden höhere Konzentrationen in Anwendung gebracht werden als in obenerwähnten Versuchen der Fall war.

Februar 1944.

III. KONSTITUTION VON SCHMIERÖLEN.

(M.J.van der Zijden)

UNTERSUCHUNGSTHEMA: MESSVERFAHREN FÜR OXYDATIONSBESTÄNDIGKEIT UND KORROSION.

OXYDATIONSBESTÄNDIGKEIT.

Aus den im Januarbericht (Seite III-186 ff.) erwähnten Beobachtungen wäre zu schliessen, dass CY_2 schneller zu einem bei 300°C sehr dicken Produkt oxydiert als BE_3. Da diese Versuche jedoch nicht unter vollkommen gleichen Umständen ausgeführt worden waren, wurden nunmehr nochmals CY_2 und BE_3 unmittelbar verglichen. Wir benutzten dazu BE_3 (TMC 2601) und CY_2 herrührend von der Rhenania (Partie 86019, Fass 56).

Die Versuchsergebnisse folgen nachstehend:

	Versuch beendet nach	Verdampfungsverlust
BE_3 (TMC 2601)		
Aluminiumschale (Nr.5)	9 St.	85%
" (" 7)	9	85
Gusseiserne Schale (Nr.6)	7 ')	87
" (" 8)	8¾	82
CY_2		
Aluminiumschale (Nr.1)	8½	88
" (" 3)	10=1/3	85
Gusseiserne Schale (Nr.2)	9	84
" (" 4)	8¾	85

') Schale Nr.6 noch etwas zu hoch in Temperatur.

Die jetzt gefundenen Oxydationszeiten sind für BE_3 etwas länger als früher (siehe Seite III-175, Ven. Säureraffinat E_{50}=10). Die Oxydationszeit für CY_2 ist wesentlich länger als auf Seite III-186 aufgeführt. Das verwendete CY_2 ist jedoch auch ein anderes (das im vorigen Monatsbericht erwähnte CY_2 war aus kalifornischem Grundstoff bereitet).

Aus obigen Zahlen geht hervor, dass das Säureraffinat BE_3 und das Edeleanuraffinat CY_2 nahezu gleiche Oxydationszeiten bei 300°C ergaben. Auch der Verdampfungsverlust ist ungefähr gleich. Letzteres stimmt mit den Peterkin Destillationen (Destillation bei 10 mm Druck *) der beiden Öle, die wie folgt waren:

*) Ind.Eng.Chem.1925, 17, 1248.

	BE_3	CY_2
Anfangssiedepunkt	199°C	179°C
nach 10 cc	242	243
" 20	255	263
" 30	269	272
" 40	279	285
" 50	285	294
" 60	295	302
" 70	305	311
" 80	316	327
" 90	328	350
" 95	344	
Endsiedepunkt	346	352
Bis zum Endsiedepunkt aufgefangen	99 Vol.%	93 Vol.%

Die oxydierten Produkte der beiden Öle werden noch näher untersucht. Wir kommen darauf zu gelegener Zeit zurück.

Weiter untersuchten wir noch Rectiflow Heavy Öl im Vergleich zu einem Penna Öl, das in Flüchtigkeit mehr dem Rectiflow Heavy entsprach als Penna Bright Stock.

Wir wählten dazu ein Penna Öl $E_{50} = 9$, obwohl von diesem Öl die Anfangsflüchtigkeit selbstverständlich wesentlich höher und die Endflüchtigkeit bedeutend geringer ist als von Rectiflow Heavy.

Dabei wurden die folgenden Resultate erzielt:

Oxydationsversuche bei 300°C.

Rectiflow Heavy (TMC 222)	Versuch beendet nach	Verdampfungsverlust
Aluminiumschale (Nr.1)	15 St.	50%
" (" 3)	17	47
Gusseiserne Schale (Nr.2)	16	50
" " (" 4)	15	50
Penna Öl $E_{50} = 9$ (TMC 2470)		
Aluminiumschale (Nr.5)	14	64
" (" 7)	14	62
Gusseiserne Schale (Nr.6)	-	-
" " (" 8)	14	64

Die Oxydationszeit von Rectiflow Öl ist etwas länger als bei den vorigen Versuchen (siehe Seite III-186). Beide untersuchte Öle sind ungefähr ähnlich. Auch die Beschaffenheit der Oxydationsprodukte war nahezu gleich, nämlich relativ weich und zäh. Diese Produkte werden noch näher geprüft.

001366

Bei Vergleich des Resultats mit Penna Öl E 50 = 9 und Penna Bright Stock stellt sich heraus, dass die Flüchtigkeit einen grossen Einfluss auf die Oxydationszeit hat. Die Oxydationszeit beträgt nämlich für Penna Bright Stock etwa 25 Stunden und für Penna Öl E_{50}=9 nur 14 Stunden.

Wir werden über den Einfluss der Flüchtigkeit bei dieser Oxydationsprobe denn auch noch einige Versuche durchführen.

Die bisherigen Oxydationsversuche sind sämtlich bei 300°C ausgeführt, während das Muster lange Zeit in einer dünnen Schicht dem Luft ausgesetzt wurde. Wie aus den Zahlen hervorgeht, tritt dabei in hohem Masse Verdampfung auf, so dass man hauptsächlich die Oxydationsbeständigkeit der schwersten Fraktionen vergleicht. Der Einfluss der Flüchtigkeit der bisher untersuchten Öle ist gross. Eine solche Oxydation kann jedoch für das Verhalten von Schmieröl in den Kolbenringnuten eines Motors vielleicht wichtige Resultate ergeben. Bei der Prüfung reiner Stoffe, wofür diese Apparatur zunächst beabsichtigt war, ist der Verdampfungsnachteil weniger gross.

Es erschien uns jedoch wichtig, neben der Oxydation unter obenangeführten extremen Bedingungen auch über eine Oxydationsprobe zu verfügen, wobei die Verdampfung eine geringere Rolle spielt und die Werte ergibt, welche mit den Ergebnissen gangbarer Oxydationsproben vergleichbar sind. Diese Probe sollte jedoch wenig Material kosten. Wir wählten dazu die im hiesigen Laboratorium allgemein übliche B.A.M.-Probe (Oxydation mit Luft bei 200°C während 2 x 6 Stunden), die nur 40 cc Muster fordert. Wir setzten diese Menge sogar noch auf 18 g herab.

Im vergangenen Monat wurden einige vergleichende Versuche mit BE_3, CY_2, Rectiflow Heavy und Penna Öl E_{50}= 9 zur Orientierung durchgeführt. Der Erwartung gemäss stellte sich heraus, dass man mit 18 g Muster eine viel stärkere Oxydation bekommt als mit 40 cc. Wir werden die Versuchsbedingungen also einigermassen abändern müssen um Vergleich mit früheren Oxydationsversuchen zu ermöglichen.

GEPLANTE WEITERE UNTERSUCHUNG:

Wir werden noch einige Versuche mit dem Oxydationsapparat durchführen zur Feststellung des Einflusses der Flüchtigkeit des Öles. Mit der abgeänderten B.A.M.-Probe werden wir versuchen die Bedingungen zu finden, wobei ungefähr ähnliche Oxydation wie bei der Original-B.A.M.-Probe auftritt.

001367

KORROSION.

Wir prüften noch eine Anzahl reiner Stoffe auf ihre korrosive Wirkung in bezug auf Cd-Ni, wobei die nachfolgenden Werte erhalten wurden:

	Korrosion auf Cd-Ni per 4 cm2 (nach 3 Stunden bei 130°C (Belastung 44 kg/cm2)			Säurezahl nach Versuch
Stearinsäurer Methylester	2		11	1.3
Ölsäurer Methylester	150	190	220	24
Oktadecylalkohol (Schm.pkt. 58.6-59.4°C)	1	< 1	2	0.3
Palmiton	35	50	60	
Palmitophenon	25	40	25	3.1
1=6-Diphenylhexan	79	72	76	7.7
1-6-Dicyclohexylhexan	20	30	30	5.5
1 Phenyloktadecen	7	17	40	5.3
Heptylbenzen	zu flüchtig			-
Cyclohexylheptan	"	"		-

Es stellt sich heraus, dass der ungesättigte Ester sehr viel oxydabeler und also korrosiver ist als der entsprechende gesättigte Ester.

Weiter ergibt sich, dass Oktadecylalkohol eine unerwartete Oxydationsbeständigkeit hat. Die Kohlenwasserstoffe mit einem oder mehreren Benzolkernen sind nicht beständiger als die entsprechenden ganz gesättigten Kohlenwasserstoffe.

K O D A K

Februar 1944.

III. KONSTITUTION VON SCHMIERÖLEN.

(Dr.G.Verberg)

UNTERSUCHUNGSTHEMA: SYNTHESE VON REINEN KOHLENWASSERSTOFFEN.

Bereitung von Phenylheptan.

ZUSAMMENFASSUNG DER UNTERSUCHUNG:

Im Bericht vom Dezember 1942 (Seite III-45 ff) haben wir unsere orientierenden Versuche über die Umsetzung von Phenylhepten in Phenylheptan beschrieben. Wir ersahen daraus, dass das Phenylhepten nicht die theoretische Menge Wasserstoff aufnehmen wollte; aus diesem Grunde wurde das Hydrierungsprodukt mit 80% Schwefelsäure behandelt, um unverändertes Phenylhepten zu entfernen. Das erhaltene Produkt war nämlich, wie sich bei Rektifizierung herausstellte, nichts weniger als homogen.

Nun war das Phenylhepten vor der Hydrierung in Vakuum destilliert, wobei Gummistopfen verwendet worden waren. Bekannt ist, dass oft Schwierigkeiten auftreten bei Hydrierungen in Gegenwart von Platin wenn das zu hydrierende Produkt mit Gummistopfen in Berührung gewesen ist. Die Vermutung lag nahe, dass dies die Ursache der unvollständigen Hydrierung des Phenylheptens war und dass die 80%-ige H_2SO_4 das unumgesetzte Phenylhepten nicht ganz entfernt hätte.

Aus diesem Grunde wurden die bei der obengenannten Rektifizierung erhaltenen Fraktionen, von denen angenommen wurde, dass sie aus Gemischen von Phenylheptan und Phenylhepten bestehen, nach Destillation in Vakuum ohne Anwendung von Gummistopfen zugesetzt und danach aufs neue in Gegenwart eines eisenhaltigen Pt-Katalysators hydriert. Da nicht bekannt war wieviel Phenylhepten im Gemisch anwesend war, konnte auch nicht festgestellt werden, ob die theoretische Menge Wasserstoff aufgenommen wurde. Die Hydrierung wurde deshalb solange fortgesetzt bis kein Wasserstoff mehr aufgenommen wurde. Diese Aufnahme ging jedoch sehr langsam vor sich: in einem Tag wurden 1½ l Wasserstoff aufgenommen. Das erhaltene Produkt wurde rektifiziert.

Auch dieses Produkt war nicht homogen und sogar schlechter als das Ausgangsprodukt.

Es wurde nun noch ein neuer Hydrierungsversuch ausgeführt, jetzt aber mit frisch aus Phenylhexylkarbinol bereitetem Phenylhepten. Das Produkt war in Vakuum destilliert ohne Anwendung von Gummistopfen und danach

hydriert. Diese Hydrierung verlief sehr glatt; in 4-5 Stunden wurde die theoretische Wasserstoffmenge, nämlich 14,4 l aufgenommen. Zwar musste gegen Ende dieses Verfahrens der Katalysator zur Reaktivierung einige Male mit Luft geschüttelt werden.

Obwohl die theoretische Menge Wasserstoff aufgenommen wurde, stellte sich bei Rektifizierung heraus, dass das Reaktionsprodukt doch nicht aus reinem Phenylheptan bestand.

Aus den Werten für die Brechungsindizes von reinem Phenylhepten (n_D^{20} = 1.5240), Phenylheptan (n_D^{20} = 1.4854) und Cyclohexylheptan (n_D^{20} = 1.4486) haben wir jedoch später schliessen können, dass die Menge Verunreinigung sehr gering ist, in Anbetracht der grossen Veränderung, welche der Brechungsindex beim Übergang von Phenylhepten in Phenylheptan erfährt.

Angesichts der Tatsache, dass wir bei Rektifizierung kein gehörig reines Produkt erhalten konnten, haben wir die Hydrierung von Phenylhepten auch einmal ausgeführt in Gegenwart von Adkins Katalysator nach Analogie der Hydrierung von Styren zu Äthylbenzen mit diesem Katalysator 1).

Wir haben dazu Phenylhepten, das wir durch Dehydratation von 1-Phenyl-Heptanol-1 erhalten hatten (siehe Dezemberbericht 1942 Seite III-44 ff), rektifiziert und diesen Mittelfraktionen in Gegenwart von Adkins Katalysator bei einer maximalen Temperatur von 120°C und einem Druck von etwa 100 At. hydriert. Das Reaktionsprodukt ergab - nachdem es vom Katalysator befreit war - bei Rektifizierung Fraktionen, die sämtlich denselben Brechungsindex hatten, nämlich n_D^{20} = 1.4854 (die Literatur 2) gibt einen etwas abweichenden Wert, nämlich n_D^{20} = 1.4865). Daraus geht also hervor, dass eine quantitative Umsetzung erzielt wurde.

SCHLUSSFOLGERUNG:

Phenylhepten kann - wenn es frisch hergestellt und in Vakuum destilliert wurde ohne Anwendung von Gummistopfen - gut hydriert werden, indem man Adam's Katalysator benutzt, der durch Spuren Eisen desaktiviert ist.

Eine quantitative Hydrierung von Phenylhepten zu Phenylheptan wurde erhalten bei Anwendung von Adkins Katalysator.

---

1) Adkins, Reactions of Hydrogen.
2) Sabatier, Mailhe, Compt.Rend., 1914,158, 834.

Februar 1944.

VI. DIE KONTINUIERLICHE HERSTELLUNG VON KALKSEIFENFETTEN.

(Dipl.Ing.R.de Bruyn)

EINLEITUNG:

Wie bereits im vorigen Monatsbericht angekündigt, haben wir Versuche angestellt mit dem Zweck den Wassergehalt einzustellen durch völlige Trocknung eines Teils des Stammfettstromes.

ZUSAMMENFASSUNG DER UNTERSUCHUNG:

Wir haben fünf Versuche (Nr.22 bis einschl. 26) angestellt, wobei ein 30%-iges Stammfett bereitet wurde, das in den Ausrührfässern mit Mischöl zu einem 16%-igen Fett verdünnt wurde. Die Gesamtproduktion haben wir wieder auf 12 kg/St. eingestellt um den Grundstoffverbrauch niedrig zu halten. (Die Produktion eines 15%-igen Fettes kann bis auf 24 kg/St. gesteigert werden). Der theoretische Wassergehalt des Stammfettes beträgt in diesem Fall 2.25%, der des Endproduktes 1.12%. Ein Verhältnis von 1 Mol. Wasser : 1 Mol. Seife, d.h. einen Wassergehalt von 0.56% wollten wir erzielen indem wir die Hälfte des Stammfettes durch den Trockner passieren liessen und diesen unter Vakuum hielten.

Der Strom Stammfett, der den Trockner passiert, muss mit dem Nadelventil, wodurch das Fett in den Trockner tritt, reguliert werden.

Wir hatten bei Versuch 21 den ganzen Fettstrom durch den geschlossenen Trockner passieren lassen unter Konstanthaltung des Pufferdruckes auf 21 Atm. Aus dem dabei gefundenen Stand des Nadelventils berechneten wir den Stand, wobei gerade die Hälfte des Stammfettes durch den Trockner gehen würde. Dieser Stand wurde bei Versuch 22 gewählt. Ein völlig transparantes Fett wurde jedoch erst erhalten, nachdem das Nadelventil weiter geöffnet worden war. Es stellte sich denn auch heraus, dass der durch Berechnung gefundene Stand unrichtig war, da bereits im Nadelventil selbst Verdampfen des Wassers auftritt, wodurch die Viskosität des Fettes stark zunimmt. Bei der angewandten Temperatur von ± 160°C beträgt die Viskosität des nassen Fettes nämlich etwa 1 Poise, die des trocknen Fettes etwa 2000 Poisen.

Weiter gab es ein Anzeichen, dass der Fettstrom durch den Trockner nicht konstant war. Im Vakuumschluss hatten wir nämlich ein Glasrohr mit verjüngtem Teil aufgenommen, in dem die Dampfabfuhr beobachtet werden konnte und diese schwankte ziemlich stark.

Es wurde deshalb beschlossen an den Trockner einen Kühler anzuschliessen und das Kondenswasser in einem Massglas aufzufangen, wodurch die Wasserentziehung einer regelmässigen Kontrolle unterworfen würde.

Versuch Nr. 23 wurde auf diese Weise durchgeführt (Abb. 20303-A4) stellt das Verfahren schematisch dar). Bei diesem Versuch ergab die Messung des Kondenswassers, dass das Nadelventil sehr unregelmässig funktionierte, vermutlich wegen wiederholter allmählicher Verstopfung mit trocknem, hartem Fett; nach längerer oder kürzerer Zeit löste sich der trockne Fettpfropfen teilweise.

Dies konnte verbessert werden indem wir die Nadel des Ventils fortwährend ein wenig in Bewegung hielten. Wir entschlossen uns deshalb die Nadel eine oszillierende Bewegung machen zu lassen, die wir zustande brachten indem wir eine Verbindungsstange zwischen dem Griff der Nadel und einer Stange des Rührwerkes der Ausrührgefässe anbrachten.

Der Vakuumanschluss am Trockner wurde zugleich aufgehoben da die Befürchtung dass das Fett beim Trocknen unter atmospherischem Druck Luft aufnehmen könnte, sich als grundlos erwiesen hatte.

Versuch Nr. 23 musste unterbrochen werden weil die Kalkbreipumpe versagte. Dies wurde verursacht durch Verunreinigung des Saugventils mit Splittern, die vermutlich von einer bei der Füllung des Kalkbreimischtanks benützten emaillierten Kanne herrührten, sowie mit etwas von anderen groben Verunreinigungen.

Es wurde deshalb vor der Kalkbreipumpe ein "Sarco" Filter eingebaut, das den feinverteilten Kalk leicht durchlässt und die groben Verunreinigungen zurückhält. Danach trat das Übel nicht mehr auf.

Nach dem Anbringen der genannten Veränderungen wurde Versuch Nr. 24 angestellt, wobei gleichzeitig der neue Kalkbreiapparat in Betrieb genommen wurde. Von diesem Apparat, der gebaut wurde nach Plänen, welche in der Fettfabrik entwickelt wurden, gibt die Abb. 20304-A4 eine schematische Darstellung.

Die Arbeitsweise ist folgende:

In einen Mischtank wird die abgewogene Kalkmenge für eine ganze Füllung Brei eingefüllt und mit Hilfe eines Messgefässes ein ähnliches Gewicht an Öl zugesetzt.

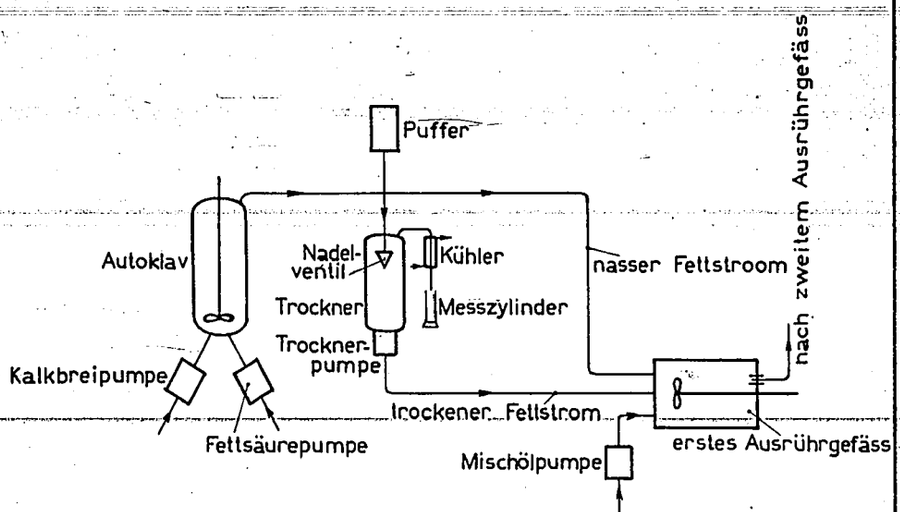
Das Öl und der Kalk werden dann gemischt und gleichzeitig mittels einer Zahnradpumpe, welche die Klümpchen zerreibt, rundgepumpt.

Ist eine homogene Paste erhalten, so wird der Rest des Öles zugegeben, indem Rührwerk und Pumpe weiter laufen. Der Brei ist dann fertig und kann mittels der Zahnradpumpe nach einem Wartetank des Apparates gepumpt werden. Der Apparat hat sich bewährt.

001372

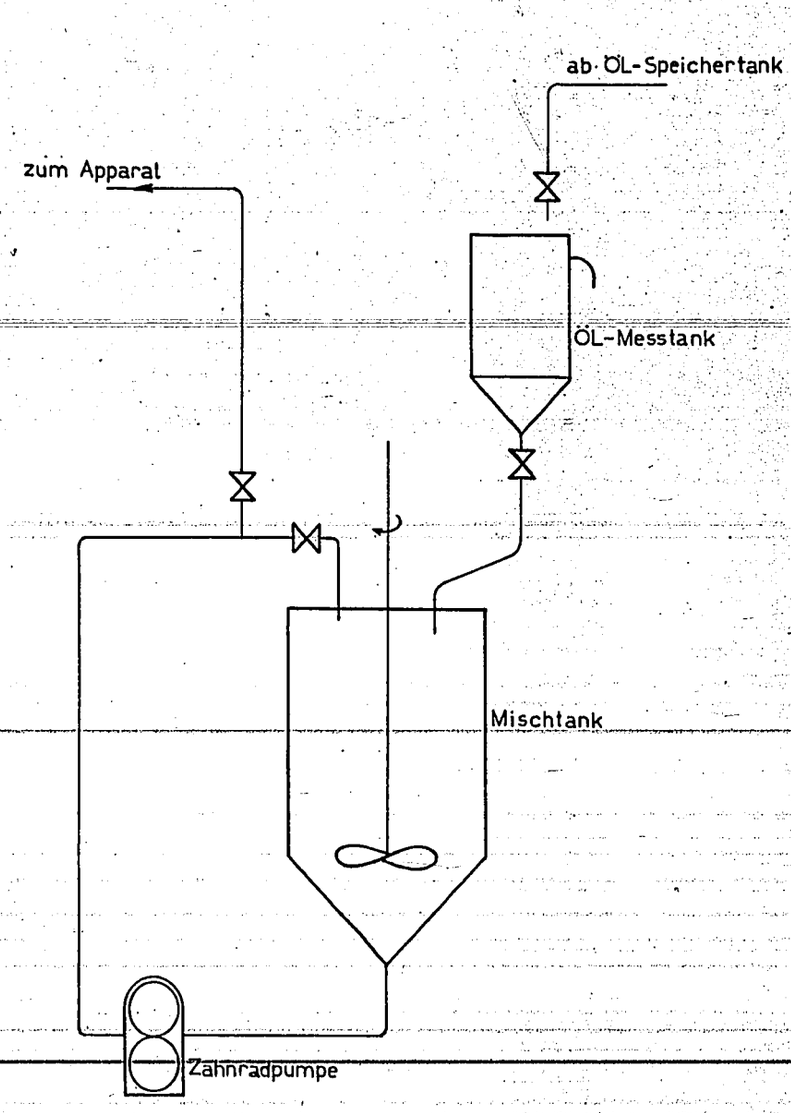
Kontinuierliche Herstellung von Kalkseifenfetten

SCHEMA FÜR DIE EINSTELLUNG DES WASSERGEHALTES



L.B.P.M.A.	BENAMING:	No 20303-A4

001373



Kontinulerliche Herstellung von Kalkseifenfetten

APPARAT FÜR DIE AUFBEREITUNG DER KALK-ÖELMISCHUNG

L.B.P.M.A.	BENAMING:	No 20304-A4

001374

Versuch Nr. 24, der nach dieser Veränderung und Ergänzung angestellt wurde, dauerte infolge einer Störung zu kurz um Resultate zu erzielen. Das Druckventil der Trocknerpumpe blieb nämlich hängen, sodass das Fett aus den Kühlern in den Trockner zurückströmte. Das Ventil wurde derart gesichert, dass diese Störung nicht mehr auftreten kann.

Versuche 25 und 26 schliesslich verliefen regelmässig. Bei diesen Versuchen wurden etwa 55 cc Wasser pro Stunde abdestilliert um ein Fett mit etwas mehr als 1 Mol. Wasser pro Mol. Seife und mit einer guten Lagerstabilität bei 50°C zu erzielen.

Der Verlauf und die Ergebnisse dieser Versuche sind in den Diagrammen 5960-3-B4 und 5960-4-B4 dargestellt. Diese sind derart gezeichnet, dass man in vertikaler Linie den Bedingungen während der Entstehung des Fettes folgen kann: So bezieht sich die Temperatur in Kühler I, die bei 14 Uhr notiert ist, auf das Fett, das um 14 Uhr am Endventil ausfloss. In Wirklichkeit herrschte diese Temperatur um 13 Uhr 15 in diesem Kühler, weil sich dieses Fett um die Zeit dort befand.

Über die Ergebnisse kann folgendes bemerkt werden:

Weder bei Versuch 24 noch bei Versuch 25 war die A.S.T.M. Penetration genügend konstant. Bei Versuch 24 lässt sich dies wohl aus der Schwankung des Säuregrades erklären. (Die Zunahme der Penetration des Musters bei 17 Uhr hängt mit dem Abstellen der Heizung um 16.45 Uhr zusammen). Diese Säuregradschwankung wurde verursacht durch ein unregelmässiges Anlaufen der Pumpen beim Anlassen. Dies ist nicht zu verhindern.

Bei Versuch 26 wurde die beim Anlassen entstandene Säuregradabweichung korrigiert, indem wir die anfänglich zurückgebliebene Pumpe eine berechnete Anzahl Schläge allein laufen liessen. Die so vorgenommene Korrektion gelang vollkommen und der Säuregrad blieb weiter gut konstant. Sie schwankte zwischen 0,04 und 0,08.

Doch schwankt auch bei Versuch 26 die Penetration noch viel zu viel, nämlich worked etwa 20 Punkte. Wir vermuten, dass die kleinen Schwankungen in der Ablasstemperatur, die ziemlich dicht beim Tropfpunkt liegt, hieran Schuld sind. Wir wollen deshalb beim nächsten Versuch die Ablasstemperatur herabsetzen.

Der in beiden Diagrammen angegebene Wassergehalt ist aus der aus dem Trockner abdestillierten Wassermenge berechnet. Die Wasserbestimmung nach der Dioxanmethode ergab Abweichungen von diesem berechneten Gehalt, die wir noch nicht erklärt haben. Wir haben darauf mit den noch brauchbaren Mustern von Versuch 26 Wasserbestimmungen nach Dean & Stark ausgeführt, die übereinstimmende Werte ergaben.

Die übrigen Muster waren nicht zuverlässig mehr. Wie bereits bekannt, enthalten die Fette auf die Dauer 1 Mol. Wasser pro Mol. Seife und diese Veränderung geht ziemlich schnell vor sich.

Ein Muster getrocknetes 30%-iges Fett, dessen Mol.-Gehalt 1,26% betrug und das, nachdem es dem Trockner entzogen war, 0,30% Wasser enthielt, hatte nach einem Tag 0,50% Wasser und nach zwei Tagen bereits 0,90%.

Ein 1 kg Muster 15%-iges Fett, das 2 Mol. d.h. 1,26% Wasser enthielt, hatte nach 7 Wochen auf dem Boden der Büchse einen durchschnittlichen Wassergehalt von 0,70%.

Wir werden bei den weiteren Versuchen genügend grosse Muster in gut geschlossenen Büchsen aufbewahren und deren Wassergehalt noch einmal genau prüfen.

Von den aus Versuch 25 gewonnenen Mustern wurde die Lagerstabilität bei 25°C und bei 50°C und die Filtrationsstabilität festgestellt. Die Ergebnisse, in Abb. 5960-3-B4 aufgetragen, sind für ein Fett der vorliegenden Qualität durchaus normal. Auch die durchschnittliche A.S.T.M.-Penetration weicht nicht ab von gleichartigen Fetten, welche in normaler Weise hergestellt worden sind.

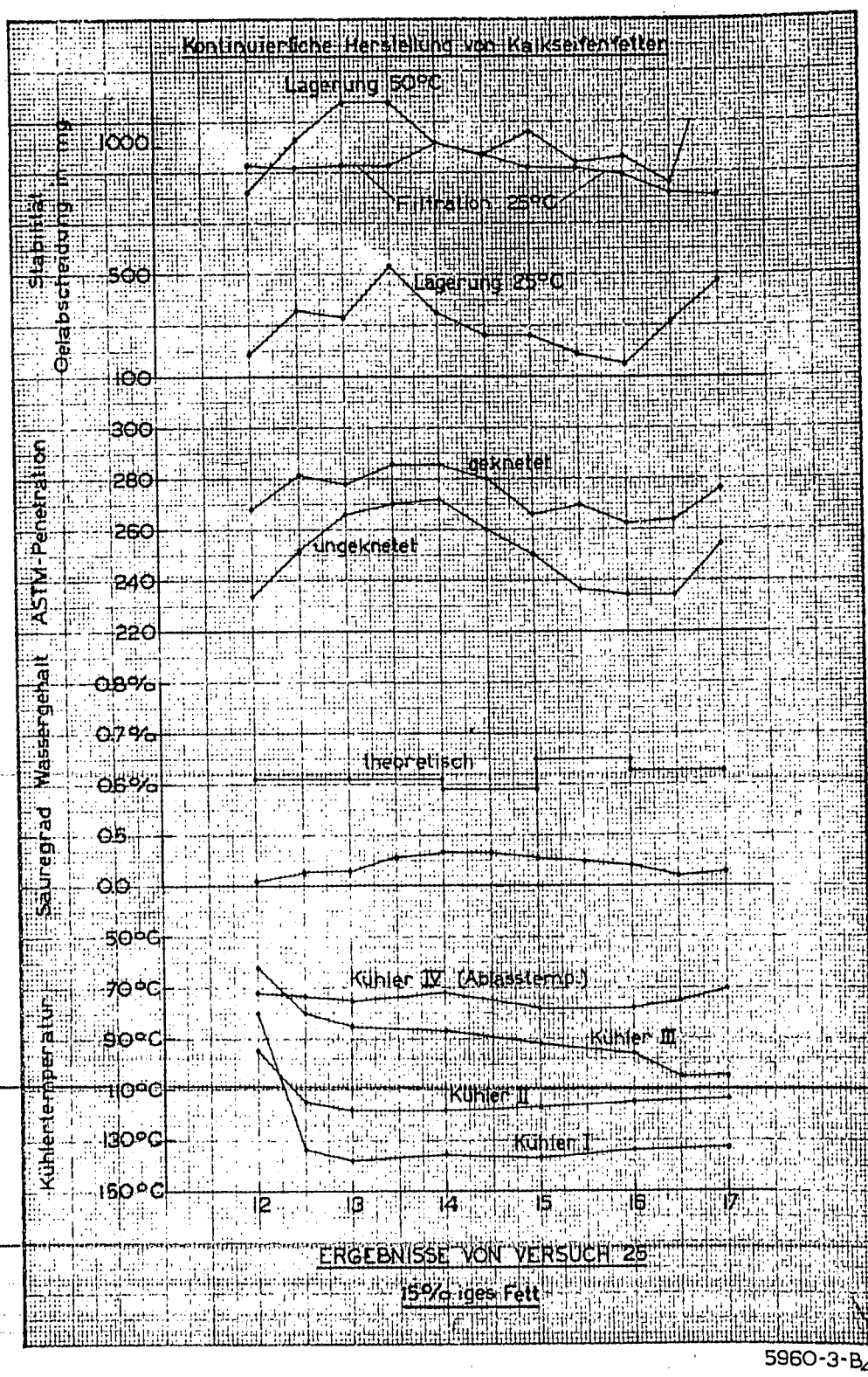
Über die Farbe und Transparenz werden wir nächsten Monat berichten.

SCHLUSSFOLGERUNG:

Der Wassergehalt kann eingestellt werden indem man einen Teil des Stammfettes bei atmosphärischem Druck und hoher Temperatur trocknet und diesen wieder dem Fettstrom zusetzt.

GEPLANTE WEITERE UNTERSUCHUNG:

Wir wollen ein 30%-iges Stammfett bereiten, das zu einem 15%-igen Fett verdünnt wird und wovon ein solcher Teil den Trockner passiert, dass dieses Fett etwa 0,6% Wasser enthält. Dabei müssen die Bedingungen so gewählt werden, dass eine konstante A.S.T.M.-Penetration erzielt wird.

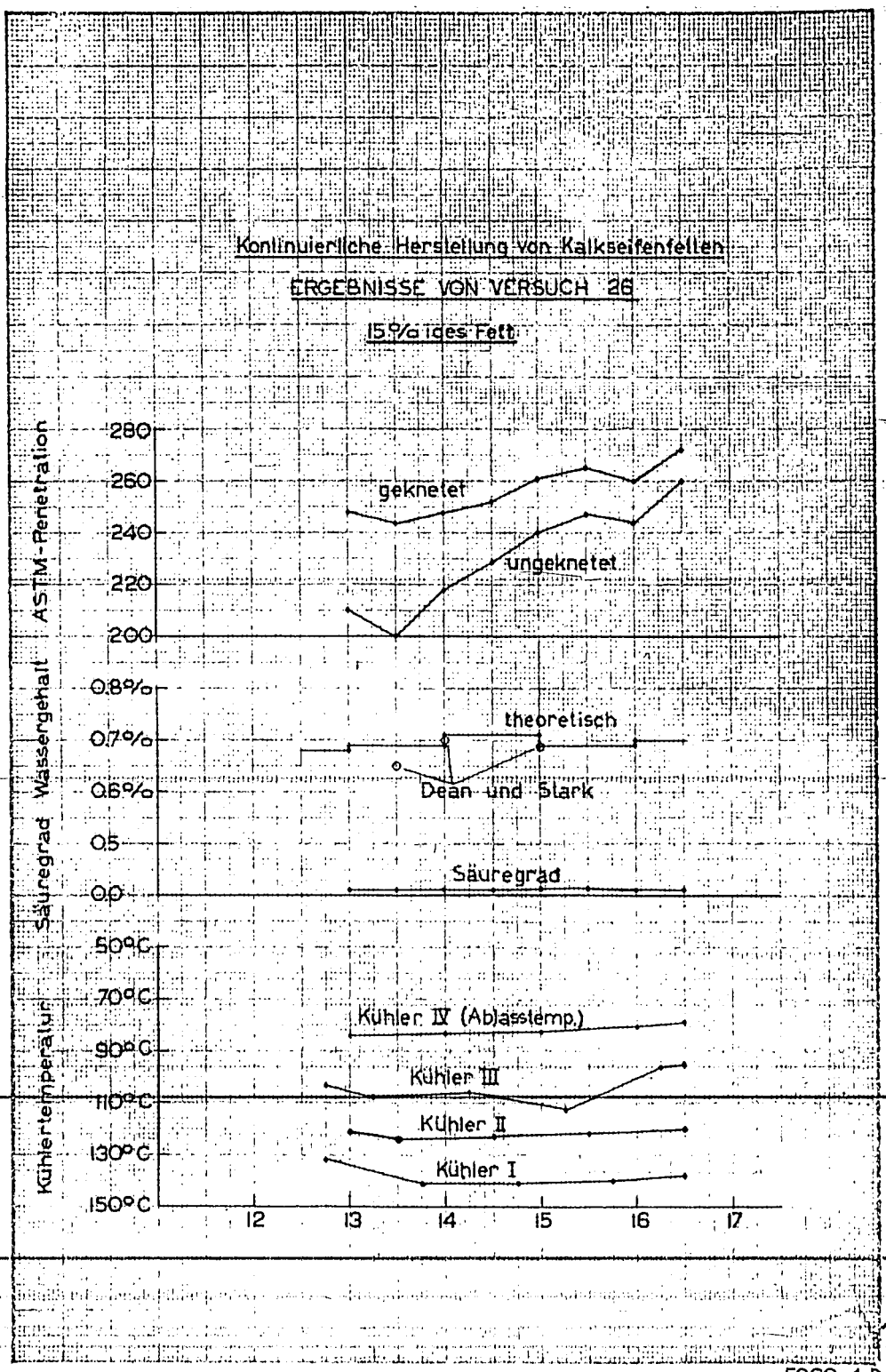

Kontinuierliche Herstellung von Kalkseifenfetten
Lagerung 50°C
Filtration 25°C
Lagerung 25°C
geknetet
ungeknetet
theoretisch
Kühler IV (Ablasstemp.)
Kühler III
Kühler II
Kühler I
Ölabscheidung in mg
Stabilität
ASTM-Penetration
Wassergehalt
Säuregrad
Kühlertemperatur
1000
500
100
300
280
260
240
220
0.8%
0.7%
0.6%
0.5
0.0
50°C
70°C
90°C
110°C
130°C
150°C
12
13
14
15
16
17
ERGEBNISSE VON VERSUCH 25
15%iges Fett
5960-3-B4

001377

Kontinuierliche Herstellung von Kalkseifenfetten

ERGEBNISSE VON VERSUCH 26

15%iges Fett



5960-4-B4

Februar 1944.

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

(Dr.J.J.Leendertse)

Wegen Krankheit des Herrn Dr.J.J.Leendertse wird die Berichterstattung dieses Monats in den folgenden Bericht aufgenommen werden.

Februar 1944.

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

(Dr.G.Verberg)

UNTERSUCHUNGSTHEMA: BEREITUNG VON CYCLOHEXEN.

ZUSAMMENFASSUNG DER UNTERSUCHUNG:

Wir gingen hierbei aus von Phenol, das erst zu Cyclohexanol umgesetzt wurde durch Hydrieren bei einer Temperatur von 200°C und einem maximalen Druck von 200 At. in Gegenwart von 20% Nickelkatalysator. Das rohe Hydrierungsprodukt wurde aufgearbeitet indem der Katalysator entfernt wurde und danach das Hydrierungsprodukt mit 50% NaOH ausgeschüttelt wurde zur Entfernung unumgesetzten Phenols; schliesslich wurde das gebildete Cyclohexanon durch Schütteln mit 40% $NaHSO_3$ entfernt. Nach Trocknen mit K_2CO_3 wurde das Cyclohexanol überdestilliert. Es hatte einen Siedepunkt von 160-161°C.

Dieses Produkt haben wir ohne weitere Rektifizierung für die Bereitung von Cyclohexen benutzt, die ausgeführt wurde wie in Asmus 1) beschrieben, mit einer kleinen Modifikation, wie von Waterman & van Westen vorgeschlagen 2).

Wir gaben dazu dem Cyclohexanol eine kleine Menge starker Schwefelsäure bei und erhitzten diese Mischung. Bei einer Temperatur des Ölbades von 170-180°C verlief die Dehydratation glatt und war innerhalb etwa 5 Stunden zu Ende. Bei Destillation des Reaktionsproduktes wurden zwei Schichten erhalten. Die aus rohem Cyclohexen bestehende Obersohicht haben wir auf Chlorkalzium getrocknet und danach während eines Tages auf dem Dampfbad mit Natrium erhitzt zur Entfernung der letzten Mengen Wasser und zur Umsetzung des unveränderten Cyclohexanols in Alkoholat. Waterman & van Westen geben nämlich an, dass beim Abdestillieren von Cyclohexen immer Wasser und Cyclohexanol übergehen, wodurch kein reines Präparat erhalten wird. Schliesslich haben wir eine Rektifizierung ausgeführt, wobei Cyclohexen mit einem Siedepunkt 82,9 - 83,05°C (korr.) und $n_D^{20} = 1.4466$ erhalten wurde.

SCHLUSSFOLGERUNG:

Cyclohexen kann in guter Ausbeute und in sehr reinem Zustande erhalten werden durch Dehydratation von Cyclohexanol mit Hilfe von Schwefelsäure, Reinigen des Reaktionsproduktes durch Kochen mit Natrium und nachträgliche Rektifizierung.

---

1) Asmus, Organische Synthesen (1937) 176.
2) Waterman & v.Westen, Rec.Trav.Chim.(1929), 48, 637.

001380

Februar 1944.

VII-C. POLYMERISIEREN.

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

UNTERSUCHUNGSTHEMA: EINFLUSS VERSCHIEDENER ZUSÄTZE AUF DIE POLYMERISATION VON SPALTDESTILLAT UND AUF DIE EIGENSCHAFTEN DER POLYMERISATE.

EINLEITUNG:

Während der am 30. November 1943 in Amsterdam abgehaltenen Besprechung hat Herr Prof.Zerbe erörtert, wie die Eigenschaften bei Copolymerisieren von Spaltdestillat und Schmierölraffinat oder auch schon bei Behandlung dieses Raffinats mit Schlamm einer Polymerisation verändern. Wir haben diesen letzten Versuch ausgeführt und untersucht inwiefern es sich hier um eine wirkliche Reaktion mit dem Raffinat handelt oder nur um eine Lösung bestimmter Bestandteile aus dem Schlamm.

ZUSAMMENFASSUNG DER UNTERSUCHUNG:

Der Schlamm eines Polymerisationsversuches mit normalem Rhenania Spaltdestillat (V 1194, TMC 2731) wurde in zwei Portionen geteilt. Die erste wurde mit einer gleichen Menge Edeleanu-Raffinat (TMC 221) behandelt, die zweite Portion wurde zu Schlammöl aufgearbeitet.

Wir haben versucht das Schmierölraffinat, das im Verhältnis zu den synthetischen Ölen ziemlich leicht verdampft und eine geringe Viskosität besitzt, durch teilweise Abdampfen zu konzentrieren, aber es stellte sich heraus, dass das ganze Raffinat überdestilliert und sich nach teilweise Abdampfen praktisch nicht in Eigenschaften verändert hat.

250 g Polymerisationsschlamm wurden 250 g Edeleanuraffinat zugesetzt und bei Zimmertemperatur während 3 Stunden unter heftigem Rühren gemischt. Nach 48-stündigem Stehen hatte sich der Schlamm wieder genügend abgesetzt und wurden erhalten:

189 g Schlamm und
311 g Oberschicht.

Diese Oberschicht wurde auf die bei Polymerisationsversuchen normale weise gelaugt und konzentriert, wobei 156 g Öl erhalten wurden. (Nr. 95 c).

Die zweite Portion Schlamm (124 g) wurde mit 124 g NaOH 20% und 124 g Benzin 60/80 behandelt und die erhaltene Öllösung aufgearbeitet. Wir erhielten 93 g Oberschicht und nach Konzentrieren 59 g Öl. (Nr. 95 d).

001381

Untenstehende Tabelle gibt eine Übersicht der Eigenschaften der verschiedenen Produkte, wobei zum Vergleich Öl 95 a, das normalerweise aus dem Polymerisationsversuch bereitete synthetische Öl, mit aufgenommen worden ist.

	Edeleanu-raffinat	Raffinat + Schlamm (95 c)	Schlamm-öl (95 d)	Synth.Öl (95 a)
Visk.E 50	2,39	12,8	107	44
V_k 100°F	25,7	194	2048	684
V_k 210°F	4,06	15,9	69,9	44,0
V.I.	55	91	88	110
Flammpunkt PM geschl.°C	183	210	270	271
C.C.R.	-	0,66	2,20	0,35
Asche	-	0,003	0,01	0,07
d_4^{20}	0,8880	0,8946	0,9075	0,8706
n_D^{20}	1,4682	1,4947	1,5039	1,4847
Farbe (Union)	-	>8	>8	4

Wenn wir die Viskositätswerte des behandelten Raffinats mit denen von Schlammöl und Raffinat an sich vergleichen, so kommen wir zu der Folgerung, dass man diese Eigenschaften nie erhalten kann durch Mischen von nur Edeleanuraffinat und Schlammöl.

Richtigkeit der V.I.-Berechnung?

Würde man diese zwei Öle in einem solchen Verhältnis mischen, dass die Viskosität V_k 210 der Mischung der des Reaktionsproduktes (95 c) ähnlich wäre, so findet man durch Berechnung (nach Ubbelohde) für diese Mischung einen V.I. von nur 80 (bei 56 Vol.% Öl d). Das Reaktionsprodukt (c) hat jedoch einen höheren V.I. als eine der beiden Komponenten.

Man könnte annehmen, dass das Raffinat aus dem Schlamm nur gutes synthetisches Öl (a) aufgenommen hätte. Man könnte dann berechnen, welche Eigenschaften eine Mischung von Raffinat und Öl 95 a haben würde. Wenn man diese Mischung wieder derart zusammensetzt, dass die Viskosität 210 dieselbe ist wie des Reaktionsproduktes (c), so wird der berechnete V.I. für die Mischung 104. Das geht also über das Reaktionsprodukt hinaus.

Indem man nun einfach annimmt, dass das Schlammöl noch teilweise aus guten Komponenten besteht, die in Eigenschaften mit dem gewöhnlichen synthetisohen Öl (a) übereinstimmen, kann man die am Reaktionsprodukt (c) gemessenen Eigenschaften mit denen der Komponenten verbinden. Die Richtigkeit dieser Annahme geht aus folgenden Überlegungen hervor:

K S A F E T Y F I L M

1. Einmal abgesetzter Schlamm scheidet bei langem Stehen noch wieder eine kleine Menge Öl als Oberschicht ab; dieses Öl hat dieselben Eigenschaften wie das gewöhnliche synthetische.

2. Auch wenn der Schlamm mit Benzin extrahiert wird, kann man ein Öl mit wieder denselben guten Eigenschaften erhalten. Die Komponenten, welche das eigentliche Schlammöl (d) minderwertig machen, sind offenbar am innigsten mit dem $AlCl_3$ des Schlammes verbunden.

   Wir sind jetzt der Meinung, dass bei Behandlung des Schlammes mit Edeleanuraffinat letzteres einfach als Lösungsmittel oder Extraktionsmittel für das Öl aus dem Schlamm dient. Dabei werden erst die guten Komponenten gelöst (also diejenigen mit hohem V.I.), später erst ein Teil des schlechten Schlammöles. Je besser also die Schlammabsetzung nach der Polymerisation gewesen ist, umso weniger Effekt wird diese Behandlung mit Raffinat ergeben.

3. Wenn man im vorliegenden Fall z.B. annimmt, dass das Raffinat ebensoviel von Öl 95 a wie von 95 d gelöst hat [1]), so bekommt man bei Mischen von 40% Raffinat, 30% 95 a und 30% 95 d (Vol.%) ein Öl, das genau dieselbe Viskosität und denselben Viskositätsindex haben würde wie das untersuchte Reaktionsprodukt (95 c). Auch die Dichte und der Brechungsindex würden nach Berechnung nahezu die gleichen Werte geben.

4. Dass das Raffinat wirklich Öl aus dem Schlamm aufnimmt, geht bereits hervor aus der Ausbeute der Behandlung, denn 250 g Raffinat ergaben 311 g Oberschicht. Es sind also wenigstens 61 g aus dem Schlamm gekommen.

   Nehmen wir an, dass alles Edeleanuraffinat in der Oberschicht geblieben ist, so sind also 61 g Öl aus dem Schlamm dazu gekommen. Dieses hätte nach Konzentrieren 39 g Öl d ergeben. Gefunden wurden nach Konzentrieren 156 g Öl c, in dem also noch 117 g vom Raffinat sitzen soll. Von den ursprünglichen 250 g Raffinat bleibt beim Abdampfen also 117 g übrig. Das Endprodukt würde 39 g Öl d auf insgesamt 156 g enthalten = 25%.

   Man könnte auch mal annehmen, dass alles Öl aus dem Schlamm in die Oberschicht gelangt. Dieser Schlamm könnte 188 g Obersohicht geben, also sind von den 311 g insgesamt nur 123 g Edeleanuraffinat. Der Rest würde im Schlamm zurückbleiben. Konzentrierte man diese Obersohicht, so würden die 188 g Schlammoberschicht 119 g Öl d geben; von den erhaltenen 156 g Öl c sind dann 37 g Edeleanuraffinat (in der Oberschicht für Konzentration 123 g). Im Endprodukt wären dann 119 g Öl d auf 156 insgesamt = 76% enthalten.

[1]) Eigentlich hat es nur Öl d gelöst, aber dessen minderwertige Bestandteile zurückgelassen. Dies kommt auf dasselbe heraus wie Lösen einer Mischung von a+d.

Das wirkliche Verhältnis wird zwischen diesen beiden liegen. Nicht alles Raffinat bleibt in der Oberschicht, denn ein Teil wird vom Schlamm festgehalten; nicht alles Schlammöl gerät in die Oberschicht, denn die aktivsten Verbindungen bleiben am $AlCl_3$ adsorbiert. Im Endprodukt liegt das Verhältnis Schlammöl : Gesamtprodukt also zwischen den beiden berechneten Grenzfällen von 25 und 76 Gew.%. Aus der Viskosität des Endproduktes hatten wir oben berechnet, dass es 60 Vol.% Öl a + d enthalten würde, was mit den nun aus den Ausbeutezahlen berechneten Grenzen gut übereinstimmt.

Auf Grund der bei diesen Betrachtungen erhaltenen Zahlen erscheint es uns nicht notwendig eine chemische Reaktion zwischen Raffinat und Schlamm anzunehmen. Das bei einer Behandlung dieses Edeleanuraffinats mit Schlamm erhaltene Produkt hat Eigenschaften, die sich mittels einer selektiven Lösung des Öls aus dem Schlamm im Raffinat genügend erklären lassen. Die Untersuchung wird erschwert durch die verhältnismässig geringe Viskosität des Raffinats und durch dessen Flüchtigkeit.

SCHLUSSFOLGERUNG:

Wenn man den Schlamm einer Polymerisation von Spaltdestillat mit E-Raffinat behandelt, wird ein Öl erhalten, das u.a. einen höheren V.I. hat als das Raffinat oder das aus dem Schlamm bereitete Öl.

Die Eigenschaften dieses Produktes können auf normale Weise berechnet werden, indem man annimmt, dass das Schlammöl sich bei der Behandlung selektiv im Raffinat löst. Dass sich Öl in diesem Raffinat löst, geht hervor aus:

1. der Absetzung einer Oberschicht aus dem Schlamm bei langem Stehen;
2. der Extraktion von Öl aus dem Schlamm mit Benzin;
3. der Zunahme der Menge Oberschicht nach der Behandlung.

Dass dieses Öl sich selektiv löst, ergibt sich aus:

1. den Eigenschaften der Öle nach 1 und 2 wie oben erhalten;
2. der Übereinstimmung der Eigenschaften des Produktes ~~nach der Behandlung mit Raffinat mit den für eine~~ Mischung aus E-Raffinat, Öl a und Öl d (gutem synthetischem Öl und Schlammöl) berechneten.

Es ist also nicht nötig zur Erklärung der abweichenden Eigenschaften (u.a. des hohen V.I.) eine Reaktion zwischen Raffinat und Schlamm anzunehmen.

II. UNTERSUCHUNGSTHEMA: ALKYLIERUNG VON AROMATEN.

EINLEITUNG:

Im Anschluss an unsere Alkylierungsversuche mit Naphthalin haben wir Versuche angestellt einerseits mit reinen Olefinfraktionen und anderen Aromaten als Naphthalin, anderseits mit technischem Spaltdestillat und reinen Aromaten. Wir beabsichtigen damit einen wissenschaftlichen Beitrag zum Thema des "Einpolymerisierens" zu bringen.

Bei der erstgenannten Gruppe von Versuchen haben wir Toluol zugesetzt um ein Beispiel mit einem einfachen Aromatkern zu haben. Wir glaubten, dass Toluol sich leichter alkylieren lassen würde als Benzol. Um weiter festzustellen inwiefern der Naphthenkern unter den von uns gewählten Verhältnissen alkylierbar ist, wurde auch ein Versuch mit Methylcyclohexan angestellt. Früher war gefunden, dass dieses, wenigstens bei Anwendung eines grossen Übermasses Naphthen und unter Einfluss von mit viel HCl aktiviertem $AlCl_3$ wohl zu reagieren vermag. Wir haben nun versucht Methylcyclohexan zu alkylieren in einem Übermass Olefin und mit $AlCl_3$, aktiviert mit wenig Wasser.

Weiter versuchten wir die Alkylierung von Kerex, als Beispiel für ein technisches, stark aromathaltiges Produkt. Schliesslich wurde Dekalin gewählt als Beispiel einer Reaktion eines von Naphthalin abgeleiteten Naphthens. Auch dies wurde damals bereits einigermassen aktiv befunden in grossem Übermass mit $AlCl_3$ undviel HCl.

Die zweite Versuchsreihe wurde mit Spaltdestillat V 1194 (TMC 2731) ausgeführt. Wir haben dies teilweise bis 108°C abdestilliert (Entfernung der Olefine bis einschl. C_7H_{14}). Beide Produkte, das originelle und das abdestillierte Spaltdestillat liessen wir mit Naphthalin und mit Toluol reagieren.

Zur Ergänzung der früheren Versuche mit reinen Olefinfraktionen und Naphthalin wurde versucht Naphthalin achtfach zu alkylieren mit der Olefinfraktion 200-250°C. Dabei wurde das Olefin allmählich zugegeben, um die normale Polymerisation möglichst zu beschränken.

In nachstehender Tabelle 1 findet sich eine Übersicht der Versuche und der Eigenschaften der dabei erhaltenen Schmieröle.

Tabelle 1.

Versuch Nr.	91	104	101	102	103	100	96	97	98	99
1. Olefine: (Fr. °C)	200-250	270-300	200-250	75-130	270-300	200-250	V 1194	V 1195	V 1194	V 1208
Mol.Gewicht	179	231	179	102	231	179	152	180	152	180
Bromzahl	85½	69	85½	157	69	85½	105	89	105	89
Anilinpunkt °C	55½	71	55½	24½	71	55½	41,2	-	41,2	-
d_4^{20}	0,769	0,785	0,769	0,713	0,785	0,769	0,777	0,791	0,777	0,791
Anzahl C-Atome	12,8	16,5	12,8	7,3	16,5	12,8	10,9	12,9	10,9	12,9
2. Aromate:	Toluol	Me.Cyclo-hexan	Kerex	Kerex	Dekalin	Naphth.	Naphth.	Naphth.	Toluol	Toluol
Menge (Gew.%)	20	12,2	20	20	17,2	8,2	16	16	11,5	11,5
Mol.Gewicht	92	98	156	156	158	128	128	128	92	92
3. Alkylierung:										
Temp. °C	40	20	20	20	20	50	27	27	20	20
Dauer (St.)	5	6	7	6	6	10½	10	22	12½	23
$AlCl_3$ (Gew.%)	2,4	3	5	10	3	3,5	5	5	6	7
Endbromzahl	0,9	0,9	0,7	1,2	0,8	3,0	2,4	2,8	1,8	1,1
4. Ausbeute:										
Überschicht (Gew.%)	90	90	89	79	88	87	68	57	70	78
Öl auf Laugungsoberfl.	62	86	79	57	71	82	60	61	56	60
Id.auf Reaktionsoberfl.	59	81	77	56	65	79	60	60	56	59
Id.auf Grundst.	56	77	70	45	62	72	56	35	39	47
5. Eigenschaften:										
Visk.E 50	13	85	24	21	89	37	36	32	26	25
V_k 100°F	179	1232	340	424	1270	536	605	518	403	379
V_k 210°F	19,65	111,4	30,1	28,8	114,2	45,2	53,3	50,9	39,3	39,2
V.I.	89	124	119	102	124	121	92	95	107	110
Flammpunkt (PM geschl.) °C	251	291	251	260	251	260	260	252	238	240
C.C.R.	0,03	0,04	0,32	0,06	0,06	0,35	0,51	0,58	0,20	0,25
Asche	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Farbe (Union)	1+	1+	2-	1½	1½	2½-	3+	3-	2-	2-
Mol.Gewicht	770	2700	860	790	2500	1075	880	660	770	790
Anilinpunkt, °C	123,5	175	129	128,2	175	135	101	100	125	125
d_4^{20}	0,8616	0,8548	0,8755	0,8669	0,8555	0,8731	0,8799	0,9015	0,8706	0,8721
n_D^{20}	1,4839	1,4765	1,4920	1,4860	1,4764	1,4930	1,5100	1,5110	1,4895	1,4904
r_D^{20}	0,3320	0,3303	0,3322	0,3312	0,3299	0,3329	0,3324	0,3324	0,3288	0,3291
6. Analyse:										
% C in Aromatkern	16	2	15	15	1	17	29	29	15	15
% C in Naphthenkern	4	2	3	7	3	5	2	2	20	20
Ringe per Mol.	1,9	1,5	1,8	1,7	1,4	1,8	2,8	2,8	3,0	3,1
Verhältnis Olefin/Aromat	2,1	3,0	3,5	6,1	2,9	8,0	4,4	3,6	4,7	3,8
Anzahl gefund. Seitenkett.	3,8	-	3,9	6,2	-	5,3	3,6	3,0	4,2	3,9

001386

Zu dieser Tabelle sind zuerst folgende allgemeine Bemerkungen zu machen:

1. Olefine:
Hier sind die an der verwendeten Olefinfraktion bestimmten kennzeichnenden Eigenschaften aufgeführt. Die Versuche 96 und 98 beziehen sich auf das übliche Rhenania Spaltdestillat V 1194 (TMC 2731); die Versuche Nr. 97 und 99 auf das nämliche Destillat, bis 108°C abdestilliert. Die anderen, reinen Olefinfraktionen rühren von den Spaltversuchen mit amerikanischem Paraffin her (Versuche VII-34 A und VII-39 A).

Die erwähnte Anzahl C-Atome ist die mittlere Anzahl C-Atome pro Molekül, berechnet aus dem bestimmten Molekulargewicht (Methode Gefrierpunktserniedrigung in Benzol).

2. Aromate:
Das unter Kerex genannte Molekulargewicht ist bestimmt, die anderen Stoffe waren chemisch rein, sodass dabei das berechnete Molekulargewicht benutzt wurde. Die Menge Aromate ist ausgedrückt in Gewichtsprozente, bezogen auf die gesamte Alkylierungsmischung.

3. Alkylierung:
Versucht wurde eine Temperatur von 20°C einzuhalten. Bei Versuch 91 (Toluol) wurde 40° gewählt, im Anschluss an die früher beschriebenen Versuche mit Naphthalin. Bei 100, 96 und 97 musste die Temperatur höher als 20° gewählt werden, um alles Naphthalin lösen zu können.

4. Ausbeute:
Die Ausbeutezahlen wurden berechnet in Gew.%, bezogen auf die gesamte Alkylierungsmischung, also auf Olefin + Aromat.

5. Eigenschaften:
Das Molekulargewicht der erhaltenen Öle wurde bestimmt mittels der Siedepunktserhöhung in Benzol, mit einem Apparat wie von Dr.Leendertse beschrieben (Dezemberbericht 1942, Seite I-A, 87).

6. Analyse:
Aus den unter "Eigenschaften" aufgeführten d_4^{20}, n_D^{20}, Anilinpunkten und Molekulargewichten wurde die Ringanalyse berechnet. Da die übliche Diagramme (Methode E 18) nicht weiter gehen als Mol.gew. = 750 und die meisten von uns bereiteten Öle ein höheres Molekulargewicht haben, mussten wir diese Diagramme extrapolieren und so die Berechnung ermöglichen. Zum Auffinden der Anzahl Ringe pro Molekül haben wir das neue von Dr.Leendertse berechnete Diagramm benutzt (Revidiertes Basisdiagramm für die Ringanalyse völlig gesättigter Erdölfraktionen; siehe Januarbericht 1944, Seite VII A-36). Da die so erhaltenen Werte nicht ganz zuverlässig sind

wegen der Anwendung der berechneten spezifischen Refraktion für das völlig hydrierte Produkt, werden augenblicklich einige der betreffenden Öle hydriert zur Überprüfung dieser Analyse. Der in der Tabelle aufgeführte Prozentsatz C in Aromatstruktur ist berechnet aus der Differenz in Anilinpunkt zwischen dem gemessenen und dem für das hydrierte Öl berechneten Wert (Methode E 18).

Der Prozentsatz C in Naphthenkern wurde erhalten als Differenz zwischen dem Gesamtgehalt an C in Ringstruktur und dem in Aromatstruktur. Dieser Gesamtgehalt wurde berechnet aus der in dem genannten Diagramm abgelesenen und in Tabelle 1 erwähnten Anzahl Ringe pro Molekül. Dabei haben wir bei den Versuchen mit Toluol, Methylcyclohexan und Kerex angenommen, dass diese Ringe ganz aus unabhängigen 6-Ringen bestehen (also keine Naphthalinderivate, usw.). Bei den Versuchen mit Naphthalin und Dekalin haben wir angenommen, dass die ersten zwei Ringe pro Molekül in Naphthalinstruktur vorkommen und die eventuell mehr anwesenden einzeln als 6-Ringe. Die Aromate in Kerex bestehen zwar auch teilweise aus Verbindungen mit gekuppelten Ringen, aber in der hier gegebenen Analyse macht dies keine grosse Differenz.

Die Anzahl Seitenketten am alkylierten Aromat wurde aus dem Molekulargewicht des Öles berechnet, indem wir das Molekulargewicht des Aromats davon in Abzug brachten und den Rest durch das Molekulargewicht des benutzten Olefins dividierten. Dieser Wert kann in der Tabelle verglichen werden mit dem Molekularverhältnis, in dem Aromat und Olefin gemischt wurden.

Wir wollen nunmehr die Versuche selbst besprechen.

Nr. 91 (Olefin $C_{12,8}$ + Toluol).

Laut den Angaben in der Tabelle unter 5 (Alkylierung) verlief die Reaktion ausserordentlich glatt und wurde sehr wenig $AlCl_3$ verwendet. Die Ausbeute an Reaktionsoberschicht ist sehr gut, aber beim Konzentrieren gingen viele flüchtige Produkte über, sodass die endgültige Ausbeute an Öl niedrig ist.

Dieses Öl hat eine auffallend geringe Viskosität und niedrigen V.I. Auch die Conradson-Zahl ist sehr niedrig und die Farbe gut. Aus dem Molekulargewicht berechneten wir für das Öl durchschnittlich 3,8 Seitenketten pro Molekül gegen 2,1 zugesetzt.

Wir können sämtliche Eigenschaften folgenderweise erklären: Die Alkylierung verlief glatt, wobei neben Produkten bis einschl. 5 Olefinseitenketten auch ziemlich viele mit weniger Seitenketten entstanden sind (durchschnittlich 2,1). Diese letzten Verbindungen

sind verhältnismässig leicht flüchtig, da sie kein hohes Molekulargewicht haben. Die niedrig alkylierten Produkte gehen also sämtlich beim Abdampfen über und geben folglich eine grosse Menge leichte Fraktionen und eine niedrige Ölausbeute. Das zurückbleibende Öl enthält dann die Verbindungen mit 3,4 und 5 Olefinseitenketten (durchschnittlich 3,8). Da weiter in diesem Öl kein höheres Molekulargewicht vorkommt als das von Toluol + 5 Olefin = 987, ist es wenig viskos und hat es eine sehr niedrige Dichte (0,8616) und eine günstige Conradson Zahl. Der niedrige V.I. deutet auch darauf hin, dass der Aromatkern im grossen ganzen nicht stark von langen Seitenketten umgeben ist, was ganz einer durchschnittlichen Anzahl von nur 3,8 Seitenketten $C_{12,8}$ und einer Methylseitenkette entspricht.

Die Anzahl Ringe pro Molekül ist grösser als mit der Anwesenheit eines einzigen Toluolkernes übereinstimmen würde. Es sind also entweder bei der Alkylierung noch extra Ringschlüsse vorgekommen, oder viele Moleküle enthalten zwei Toluolgruppen. Wie diese extra Ringe entstehen, ist uns noch nicht deutlich. Wir werden die Ringanalyse durch Hydrierung überprüfen und weiter die leichten Fraktionen der Konzentrierung analytisch rektifizieren zur Bestimmung der Quantität unumgesetztes Toluol.

Nr. 104 (Olefin $C_{16,5}$ + Methylcyclohexan).

Die Reaktion verlief glatt unter einem geringen Verbrauch an Katalysator. Die Ausbeuten sind gut. Die Eigenschaften des Öles genügen jedoch nicht den Erwartungen für ein alkyliertes Produkt. Die Viskosität war sehr hoch, der V.I. gleichfalls, das Molekulargewicht ist ausserordentlich hoch. Die Ringanalyse ergab zwar 1,5 Ringe pro Molekül, aber der Prozentsatz C in Ringstruktur ist viel niedriger als dem zugesetzten Verhältnis Naphthen : Olefin entspricht. Alles deutet darauf hin, dass hier eine gewöhnliche Polymerisation stattgefunden hat. Die Temperatur war dabei niedrig, sodass ein Öl mit sehr hohem Molekulargewicht gebildet wurde.

Früher führten wir eine Polymerisation durch ~~(Versuch 242) mit einer Olefinfraktion 270-310° aus~~ demselben Spaltdestillat (VII-34 A), wobei diese mit 4% $AlCl_3$ 4 Stunden dauerte (20°C) und ein Öl mit E 50 - 680, V.I. - 123, Spez.Gew. 0,8653, Mol.gew. = 2470 ergab. Der Zusatz von Methylcyclohexan hatte also wohl grossen Einfluss auf die Viskosität. Durch analytische Rektifizierung der leichtesten Fraktionen werden wir ~~feststellen wieviel vom Methylcyclohexan reagiert hat.~~

Nr. 101 und 102 (Kerex).

Bei diesen Versuchen verlief die Reaktion wesentlich schwieriger als bei den vorgenannten. Der Versuch mit dem niedrigsten Olefingehalt (Nr. 102) verbrauchte sogar 10% $AlCl_3$. Ebenso wie bei den früheren Versuchen mit Naphthalin bekommt man hier den Eindruck, dass der Verbrauch an $AlCl_3$ bei den niedrigeren Olefinen höher ist, einfach weil dann die Anzahl Grammoleküle grösser ist.

Die Ausbeute des Versuches mit dem $C_{12,8}$ Olefin war ziemlich gut, die des anderen ($C_{7,3}$) bestimmt schlecht zu nennen. Bei Versuch 102 war besonders die Ausbeute der Konzentrierung gering. Offenbar haben sich hier wieder ziemlich viel niedrigmolekulare flüchtige Produkte gebildet.

Der V.I. der gebildeten Öle war 119 und 102. Die entsprechenden Versuche ohne Aromat hatten früher 124 bzw. 107 ergeben. In beiden Fällen ist der V.I. also deutlich gefallen.

Die aus dem Molekulargewicht berechnete Anzahl Seitenketten kommt sehr gut mit der aus dem Verhältnis Olefin : Aromat berechneten überein, auch der Ringgehalt pro Molekül (1,8 und 1,9) erscheint uns gut, denn Kerex enthält neben Benzolderivaten auch bestimmt Naphthalinderivate. Damit stimmt auch der hohe Gehalt an C in Aromatring in bezug auf den in Naphthenring; was hier an Ringstruktur vorhanden ist, kommt offenbar nahezu ganz aus dem aromatischen Kerex.

Wir glauben denn auch schliessen zu dürfen, dass die Alkylierung des Kerex bei beiden Versuchen gut gelungen ist. Dies würde stimmen mit der Erfahrung, dass bereits einmal substituierte Aromatkerne viel leichter eine weitere Alkylierung zulassen als Benzol oder Naphthalin selbst. In Kerex sind die verschiedenen Ringstrukturen bestimmt bereits mit einer oder mehreren Seitenketten versehen, wodurch also die gute Alkylierbarkeit gefördert werden würde.

Nr. 103. (Dekalin).

Für den Versuch mit Dekalin gilt [illegible] selbe wie für den mit Methylcyclohexan (104). Auch hier ist das Öl sehr viskos bei einem hohen V.I., einer sehr niedrigen Dichte und einem ausserordentlich hohen Molekulargewicht. Der Prozentsatz C in Ringstruktur ist sehr niedrig. Wir glauben, dass hier gleichfalls Polymerisation aufgetreten ist; infolge der Anwesenheit des Dekalins während der Polymerisation ist irgendwie die Viskosität viel niedriger als bei einem gewöhnlichen Polymer mit diesem Molekulargewicht üblich ist. Wir werden auch bei diesem Versuch mittels einer analytischen Rektifizierung prüfen, wo das Dekalin geblieben ist.

KODAK SAFETY

Nr. 100 (Naphthalin mit 8 Mol. Olefin $C_{12,8}$):

Um zu verhindern, dass das grosse Übermass Olefin unter sich polymerisieren würde ohne Alkylierung des Naphthalins, haben wir das Olefin in 8 gleiche Portionen zugesetzt. Dabei wurde fortwährend mittels der Bromzahl der reagierenden Mischung überprüft, ob die Reaktion wohl gut verlief.

Es stellte sich dabei heraus, dass anfänglich die Reaktion sehr schnell verlief. Fügten wir frisches Olefin zu, so reagierte dies im allgemeinen erst gut wenn gleichzeitig frisches $AlCl_3$ eingebracht wurde. Nachdem 5 Mol. Olefin beigegeben waren, fing die Reaktion an langsamer zu verlaufen. Besonders am Schluss, als sämtliche 8 Mol. anwesend waren, dauerte es mehrere Stunden bevor die Bromzahl wieder niedrig genug war (3).

Wie aus den Daten von Tabelle 1 unter 6 (Analyse) ersichtlich, wurden von den 8 eingebrachten Olefinmolekülen nur 5,3 als Seitenkette zurückgefunden. Da die Reaktion nach Zusatz des 5 Mol. Olefin schwieriger verlief, kommt es uns nicht unwahrscheinlich vor, dass ein Teil des Olefins dann unter sich zu polymerisieren angefangen hat. Dies soll immer im endgültigen Ergebnis als ein Defizit in Anzahl Seitenketten zum Ausdruck kommen ').

') Wenn pro Mol. Aromat (Mol.gew. M) N Mol. Olefin (Mol.gew.m) zugesetzt ist und von diesem Olefin die Fraktion y zu einem Polymerisationsgrad p polymerisiert, so erhält man:

$\frac{yN}{p}$ Mol. Polymer mit Mol.gew. pm

sowie $(1-y)N$ Mol. Olefin im Alkylierungsprodukt, Mol.gew. = $M+(1-y)Nm$. Es gibt immer 1 Mol. Alkylierungsprodukt.
Die Gewichtsmengen werden: $\frac{yN}{p}.pm = ynm$ g Polymer und $M+(1-y)Nm$ g Alkylierungsprodukt.
Das mittlere Mol.gew. $= \frac{yNm + M + (1-y)Nm}{\frac{yN}{p} + 1} = \frac{M + nm}{\frac{yN}{p} + 1}$

Also findet man an Anzahl Seitenketten:

$$\frac{(\frac{M + Nm}{\frac{yN}{p} + 1} - M)\frac{1}{m}}{1 + N \cdot \frac{y}{p}} = N \frac{1 - \frac{M}{m} \cdot \frac{y}{p}}{1 + N \cdot \frac{y}{p}}$$

Es ist klar, dass diese immer kleiner ist als N, das Verhältnis Olefin : Aromat. Für 10% Polymerisation ($y = 0,1$) mit Polymerisationsgrad 5 ($p = 5$) und gleichem Mol.gew. von Aromat und Olefin ($M=m$) wird die gemessene Anzahl Seitenketten

$N \cdot \frac{1-0,02}{1+N.0,02}$ Für N=5 also: $5.\frac{0,98}{1,10} = 4,45$ (12% zu niedrig).

Nur für p = unendlich wird die gemessene Anzahl Seitenketten gleich der zugesetzte Anzahl.

Dass wohl etwas Polymer im Öl anwesend ist, folgt weiter aus dem Ringgehalt. Dieser beträgt 1,8, also weniger als für Naphthalin. Tatsache ist, dass wir wohl oft einen zu hohen Ringgehalt fanden durch Ringschluss bei der Polymerisation, aber nie einen zu niedrigen. Wir nehmen also an, dass dieses Defizit verursacht wird durch die Anwesenheit von 10-20% Polymer, das weniger Ringe pro Mol. enthält als die verlangten Naphthalinderivate.

Von den früheren Versuchen mit Naphthalin wollen wir hier zum Vergleich nehmen die Nr. 77 und 71, mit 8 Mol. Olefin $C_{5,6}$ bzw. 2,9 Mol. $C_{12,8}$. In Tabelle 2 werden einige Werte verglichen:

Tabelle 2.

Versuch		E°, 50°C	V.I.	d_4^{20}	Mol. gew.	C.C.R.
(271)	Polymer von $C_{12,8}$	198	121	0,861	2190	0,62
(77)	Naphthalin + 8 $C_{5,6}$	34	80	0,880	680	0,07
(71)	Naphthalin + 2,9 $C_{12,8}$	19	113	0,888	650	0,73
(100)	Naphthalin + 8 $C_{12,8}$	37	121	0,873	1075	0,55

Der Viskositätsindex des Produktes von Versuch 100 ist sehr günstig. Mit im Zusammenhang mit dem niedrigen spezifischen Gewicht und der verhältnismässig geringen Viskosität selbst, würde dies darauf hindeuten, dass der Naphthalinkern von den anwesenden Seitenketten gut umgeben ist, im Gegensatz zu Versuch 71 mit derselben Olefinfraktion, in kleinerer Menge zugesetzt. Dabei war zwar die Viskosität noch niedriger, aber das Molekulargewicht war dann auch viel geringer.

Nr. 96 und 97 (Spaltdestillat und Naphthalin).

Im Vergleich zu der Polymerisation dieses Spaltdestillates verlief die Alkylierung leicht. Die Ausbeute ist jedoch nicht hoch. Besonders beim Konzentrieren gingen ziemlich viel leichte Fraktionen über. Die Eigenschaften der erhaltenen Öle deuten auf eine gute Alkylierung hin.

Da die Anzahl Ringe pro Molekül grösser ist als 2 und die Anzahl Seitenketten gleichzeitig niedriger als das zugesetzte Verhältnis, glauben wir, dass noch Ringschluss aufgetreten sein muss, oder dass manche Moleküle mehr als 1 Naphthalinkern enthalten. Es ist auffallend, dass der hohe Ringgehalt nahezu ganz aus Aromatringen besteht.

001392

Nr. 98 und 99 (Spaltdestillat und Toluol).

Die Alkylierung von Toluol forderte etwas mehr $AlCl_3$ als die von Naphthalin. Trotzdem war die Ausbeute besser.

Auch bei diesen Versuchen verlief die Alkylierung gut. Die Anzahl Seitenketten ist grösser als bei den Versuchen mit Naphthalin (96 und 97), dementsprechend ist auch der V.I. höher. Der Aromatgehalt ist zwar niedriger als bei den Naphthalinderivaten, aber die Anzahl Ringe pro mol. ist sehr hoch. Da wir nur 1 Ring erwarteten und 3 fanden, müssen wir wohl annehmen, dass wieder entweder Ringschluss stattgefunden hat oder dass wieder mehrere Toluolgruppen pro Molekül vorkommen. In Anbetracht des verhältnismässig geringen Gehaltes an Aromatringen in bezug auf Naphthenringe kommt uns ein Ringschluss am wahrscheinlichsten vor.

Die Alkylierung mit dem wohl oder nicht abdestillierten Destillat verlief übrigens nahezu identisch. Beim abdestillierten Spaltdestillat waren die V.I. und Dichte etwas höher, entsprechend der durchschnittlich etwas grösseren Länge der Olefinketten.

SCHLUSSFOLGERUNGEN:

Es wurden zwei Serien Alkylierungsversuche angestellt, einerseits mit ziemlich reinen Olefinen und verschiedenen Aromaten und Naphthenen, anderseits mit Spaltdestillat und Aromaten.

Bei Olefin + Naphthen (Methylcyclohexan, Dekalin) fanden wir keine Alkylierung, sondern Polymerisation.

Die Alkylierung von Toluol mit reinem Olefin oder mit Spaltdestillat verlief glatt, ebenso wie die von Naphthalin mit Spaltdestillat.

Die Alkylierung von Kerex mit reinem Olefin verlief glatt, besonders mit Olefinen mit hohem Molekulargewicht.

WEITERE VERSUCHE EMPFOHLEN:

Analytische Rektifizierung des Destillationsverlaufes dieser Versuche. Hydrierung der Öle zur Bestätigung der Ringanalyse. Wiederholung der Versuche mit Naphthenen bei höherer Temperatur. Alkylierung von Anthrazen.

Februar 1944.

VII.D. AUSSCHEIDUNG UNERWÜNSCHTER KOMPONENTEN AUS DEN GRUNDSTOFFEN FÜR DIE POLYMERISATION.

(Ir.J.Verheus.)

UNTERSUCHUNGSTHEMA: BEHANDLUNG VON SPALTDESTILLAT MIT CHEMISCHEN AGENZIEN.

EINLEITUNG:

Wir beabsichtigen zu prüfen inwiefern es möglich ist Spaltdestillate des Rhenania Typus in bezug auf ihr Verhalten bei der Polymerisation zu verbessern durch Vorbehandlung mit chemischen Agenzien.

Zweck einer solchen Behandlung ist Beseitigen bzw. in eine weniger schädliche Form überführen derjenigen Bestandteile aus den Spaltdestillaten, die irgendwie störend auf die Polymerisation wirken. Selbstverständlich darf das Verfahren nicht so eingreifend sein, dass die wertvollen Komponenten (unverzweigte α-Olefine) angegriffen werden.

Da die uns zur Verfügung stehenden Daten betreffend die chemische Beschaffenheit der schädlichen Bestandteile sehr unvollständig sind, wird die Wahl der von uns zu prüfenden Raffinationsmittel naturgemäss einigermassen willkürlich sein.

Um etwaige Effekte der Behandlung deutlich hervortreten zu lassen, fangen wir zunächst an mit Versuchen mit verhältnismässig grossen Mengen Reagens. Sollte irgendwelcher Versuch vielversprechende Resultate ergeben, so soll selbstverständlich geprüft werden unter welchen technisch und ekonomisch verantworteten Bedingungen das Verfahren ausgeführt werden kann. Übrigens sollen auch bei der Vorprüfung Versuche mit einem selben Reagens bei verschiedenen Temperaturen und Kontaktzeiten ausgeführt werden.

Das Ergebnis der Raffination wurde an Hand von Polymerisationsversuchen studiert, während gleichzeitig die Oxydationsgeschwindigkeit mit Peressigsäure untersucht wurde, die Aufschluss über wichtige Modifikationen im Strukturtypus der vorhandenen ungesättigten Verbindungen geben kann.

ZUSAMMENFASSUNG DER UNTERSUCHUNG:

Als Ausgangsprodukt für unsere Versuche wurde immer das bis auf 75°C abdestillierte Rhenania Spaltdestillat V 1191 benutzt. Damit wurde zunächst ein Normalpolymerisationsversuch durchgeführt, wovon nachstehend eine kurze Beschreibung folgt:

In ein Dreihalsrundkolben von 1 Liter werden 250 g Spaltdestillat eingefüllt. Um diesen Kolben herum befindet sich ein Bad, je nach Bedürfnis mit warmem oder kaltem Wasser gefüllt, wodurch der Inhalt des Kolbens so gut wie möglich auf 20°C gehalten wird. Während des Versuchs wird mit einem Flügelrührer gerührt (1400 Umdrehungen pro Minute). In der ersten Stunde werden in etwa 12 Portionen 15 g Aluminiumchlorid zugesetzt. Zur Aktivierung des Katalysators wird nach Zusatz der Hälfte des Aluminiumchlorids 0.15 g Wasser beigegeben. Beim letzten Katalysatorzusatz wird nochmals 0.15 g Wasser eingebracht. Zu bestimmten Zeiten wird mit einer Pipette ein Muster von einigen ml der Reaktionsmischung gezogen. Aus diesem Muster wird durch Zentrifugieren unmittelbar der Schlamm abgesondert, wonach die Bromzahl des Öles bestimmt wird. Letztere Bestimmung erfolgt durch Titrieren des in Salzsäurehaltigem Alkohol gelösten Musters mit einer Kaliumbromid-Kaliumbromatlösung. Zur Vermeidung von Substitutionsreaktionen wird die Bestimmung bei 0°C ausgeführt. Der so gefundene wert der Bromzahl weicht von den nach anderen Methoden (z.B. McIlhiney) bestimmten Werten ab und ist nur als ein Mass für den Gehalt an ungesättigten Verbindungen zu betrachten. Die Werte sind gut reproduzierbar und geben einen guten Eindruck von dem Verlauf der Polymerisation, wenigstens während der ersten Stunden des Versuches.

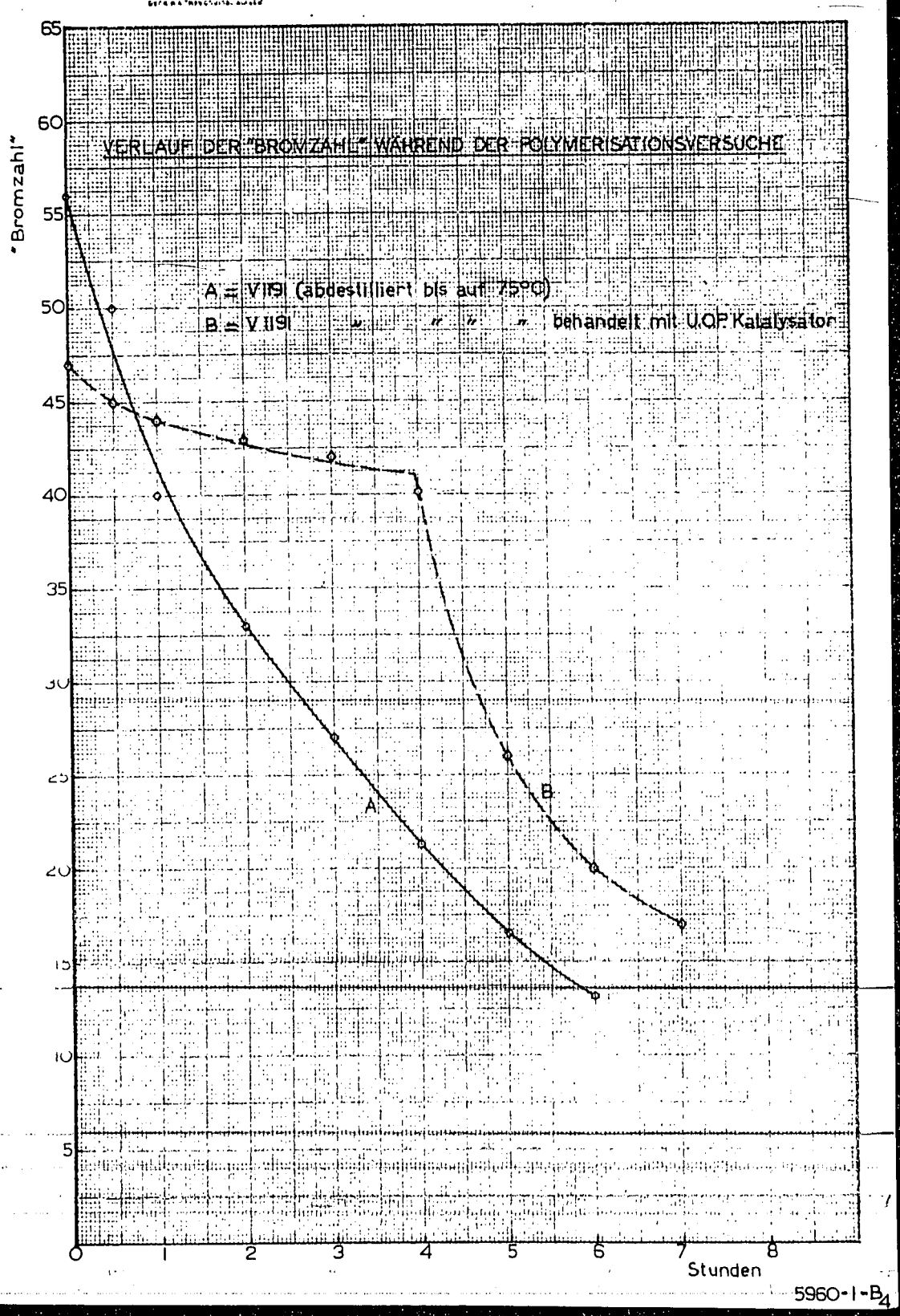
Als erste Vorbehandlung wurde nun die mit dem U.O.P. Phosphorsäurekatalysator durchgeführt. Dazu wurden 350 g Spaltdestillat während 6 Stunden an einem Rückflusskühler mit 35 g Katalysator gekocht. Die Flüssigkeitstemperatur stieg bei dieser Behandlung auf etwa 135° - 150°C an. Der Katalysator bedeckte sich mit einer schwarzen, teerartigen Masse, während auch das Spaltdestillat eine dunkle Verfärbung aufwies. Nach Absonderung des Katalysators wurde das Spaltdestillat mit Sodalösung und Wasser gewaschen und danach auf anhydrischem Natriumsulfat getrocknet.

Mit dem so erhaltenen Produkt wurde gleichfalls ein Normalpolymerisationsversuch ausgeführt. Nach Verlauf von vier Stunden wurden extra 6 g Aluminiumchlorid zugesetzt.

Für einen Vergleich des Polymerisationsverhaltens des unbehandelten und des vorbehandelten Spaltdestillats siehe Abb. 5960-1-B4.

Es stellt sich heraus, dass die Polymerisation des behandelten Produktes in bezug auf Öl des ursprünglichen Spaltdestillats stark verzögert ist. Nach dem Zusatz der Extramenge Aluminiumchlorid tritt jedoch ~~schnelle Senkung der Bromzahl auf. Es erschien uns~~ wahrscheinlich, dass während der Vorbehandlung ausser einiger Polymerisation auch unerwünschte Nebenreaktionen, wie Umwandlung von α-Olefinen in β- und γ-

001395



5960-1-B4

Olefine oder Olefine mit verzweigtem Kohlenstoffskelett, stattgefunden hatten. Um darüber näheren Aufschluss zu erhalten, stellten wir mit dem unbehandelten und dem vorbehandelten Produkt Oxydationsversuche mit Peressigsäure an. Die dabei erhaltenen Oxydationskurven sind in Abb. 5960-2-B4 dargestellt. Aus der Lage der Kurven geht am deutlichsten hervor, dass das vorbehandelte Produkt einen wesentlich grösseren Gehalt an Bestandteilen mit hoher Oxydationsgeschwindigkeit enthält. Da diese Bestandteile im allgemeinen schlechte Polymerisationseigenschaften besitzen, braucht das Ergebnis unseres Polymerisationsversuches keine Verwunderung zu erwecken.

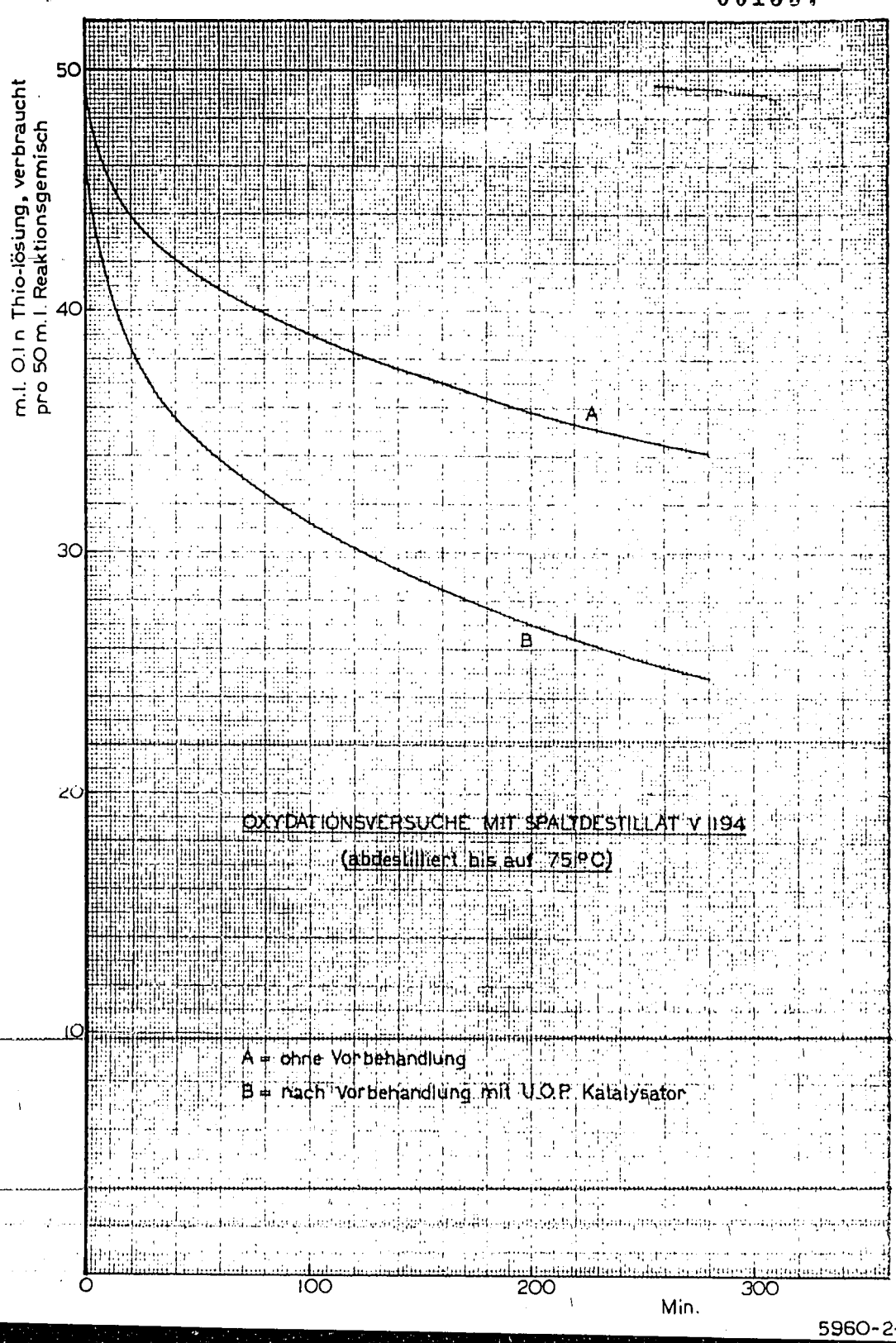
SCHLUSSFOLGERUNG:

Bei Vorbehandlung eines Rhenania Spaltdestillats mit U.O.P. Phosphorsäurekatalysator bei etwa 150°C wird ein Produkt erhalten mit ungünstigen Polymerisationseigenschaften. Sehr wahrscheinlich ist dies auf das Auftreten von Isomerisationsreaktionen (Bandverschiebung, Skelettisomerisation) zurückzuführen.

GEPLANTE WEITERE UNTERSUCHUNG:

Augenblicklich werden Polymerisationsversuche ausgeführt mit Spaltdestillat, das unter milderen Bedingungen mit U.O.P. Katalysator vorbehandelt wurde. Weiter wird der Effekt einer Vorbehandlung mit Zinkchlorid studiert. Schliesslich liegt es in der Absicht zu prüfen inwiefern eine Vorbehandlung mit Chlor bei niedriger Temperatur die Polymerisationseigenschaften von Spaltdestillaten beeinflusst.

001397



5960-2-B4

001398 30/HBG 53

G E H E I M .

Amsterdamer Laboratorium der N.V. De Bataafsche Petroleum Maatschappij

Monatsbericht März 1944

UNTERSUCHUNGEN ARBEITSPLAN RHENANIA OSSAG MINERALOELWERKE A.G.

001399

SCHLÜSSEL

		Seite
I A	Analyse und Kennzeichnung von festen Paraffinkohlenwasserstoffen	
B	Analyse von Spaltdestillaten, Trennung von α, β, γ [illegible]di-Olefinen	
C	Einfluss von Spaltbedingungen auf die Polymerisationsfähigkeit und Viskosität der Syntheseöle	
D	Einfluss der Polymerisationsbedingungen auf die Synthese	
E	Trennung von Spaltdestillaten in wasserstoffarme und wasserstoffreiche Komponenten und deren Einfluss auf die Polymerisation	
F	Behandlung von Spaltdestillaten mit selektiven Lösungsmitteln	
II	Verbesserung der Schmierwirkung und Hochdruckeigenschaften von Mineralölen durch Dopezusatz	
III	Konstitution von Schmierölen	212-229
IV	Volatilisierung	
V	Papierleimung	
VI	Die kontinuierliche Herstellung von Kalkseifenfetten	22-26
VII	SYNTHESE.	
A	Analyse und Kennzeichnung der Grundstoffe für die Spaltung der Grundstoffe für die Polymerisation der Syntheseöle	49-56
B	Spalten. Einfluss der Grundstoffe und der Spaltbedingungen auf die Zusammensetzung und Polymerisationseignung der Spaltdestillate	
C	Polymerisieren. Einfluss der Polymerisationsbedingungen und der Zusätze von flüssigem Kohlenwasserstoff- oder Nichtkohlenwasserstoffmaterial auf dem Polymerisationsvorgang und die Eigenschaften der Polymerisate	57-63

001400

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

März 1944.

III. KONSTITUTION VON SCHMIERÖLEN.

(Dr.G.W.Nederbragt)

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

EINLEITUNG:

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

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

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

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

ZUSAMMENFASSUNG DER UNTERSUCHUNG:

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

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

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

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

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

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

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

TABELLE 1.

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

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

Für n.Tetrakosan wurde die Formel

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

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

Für Diisobutylnaphthalen wurde die Formel:

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

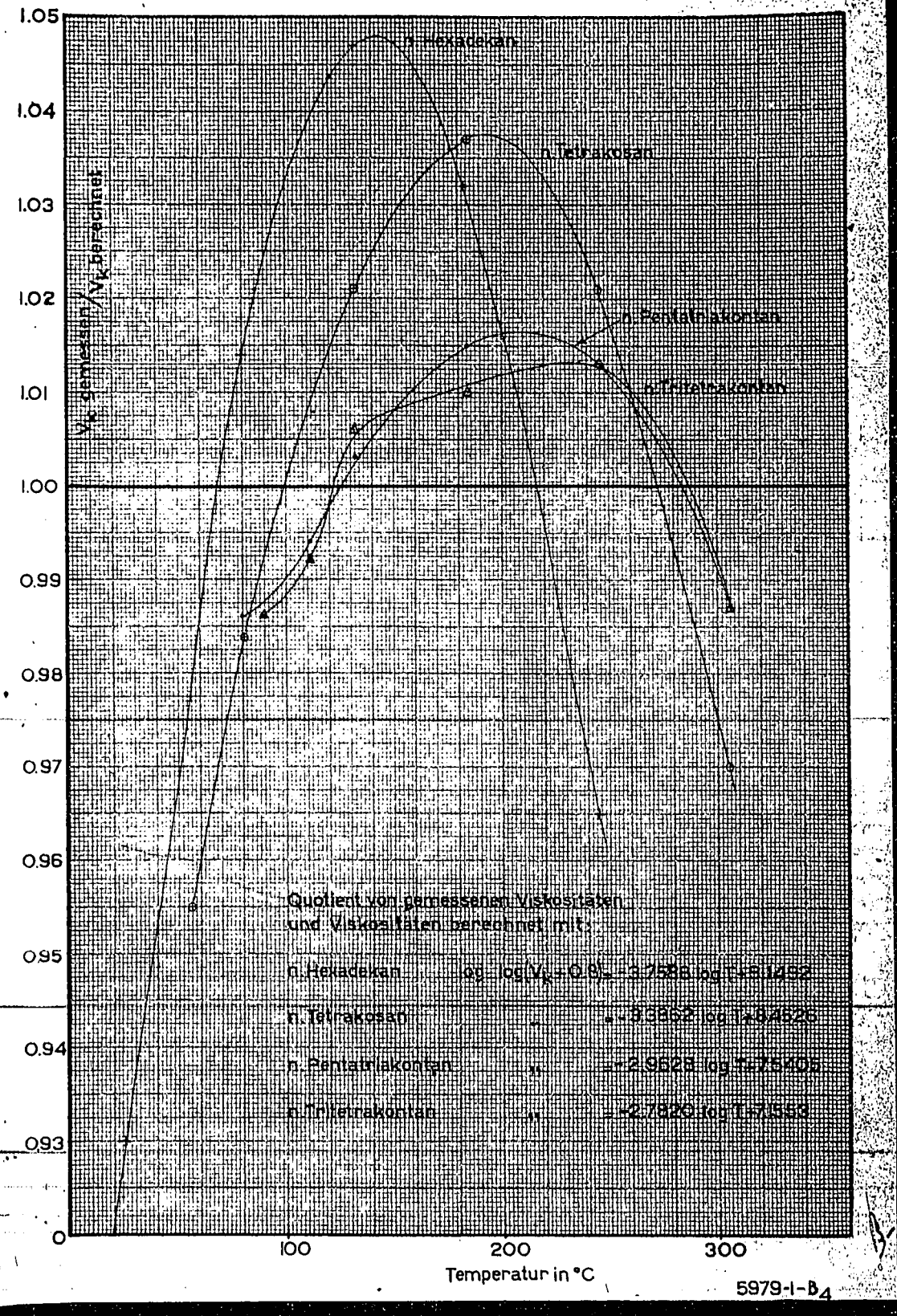
aus den Messpunkten bei 56°C und 80°C abgeleitet und damit V_k 100°F = 31,4 cS berechnet. Daraus folgt V.I. = -300.

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

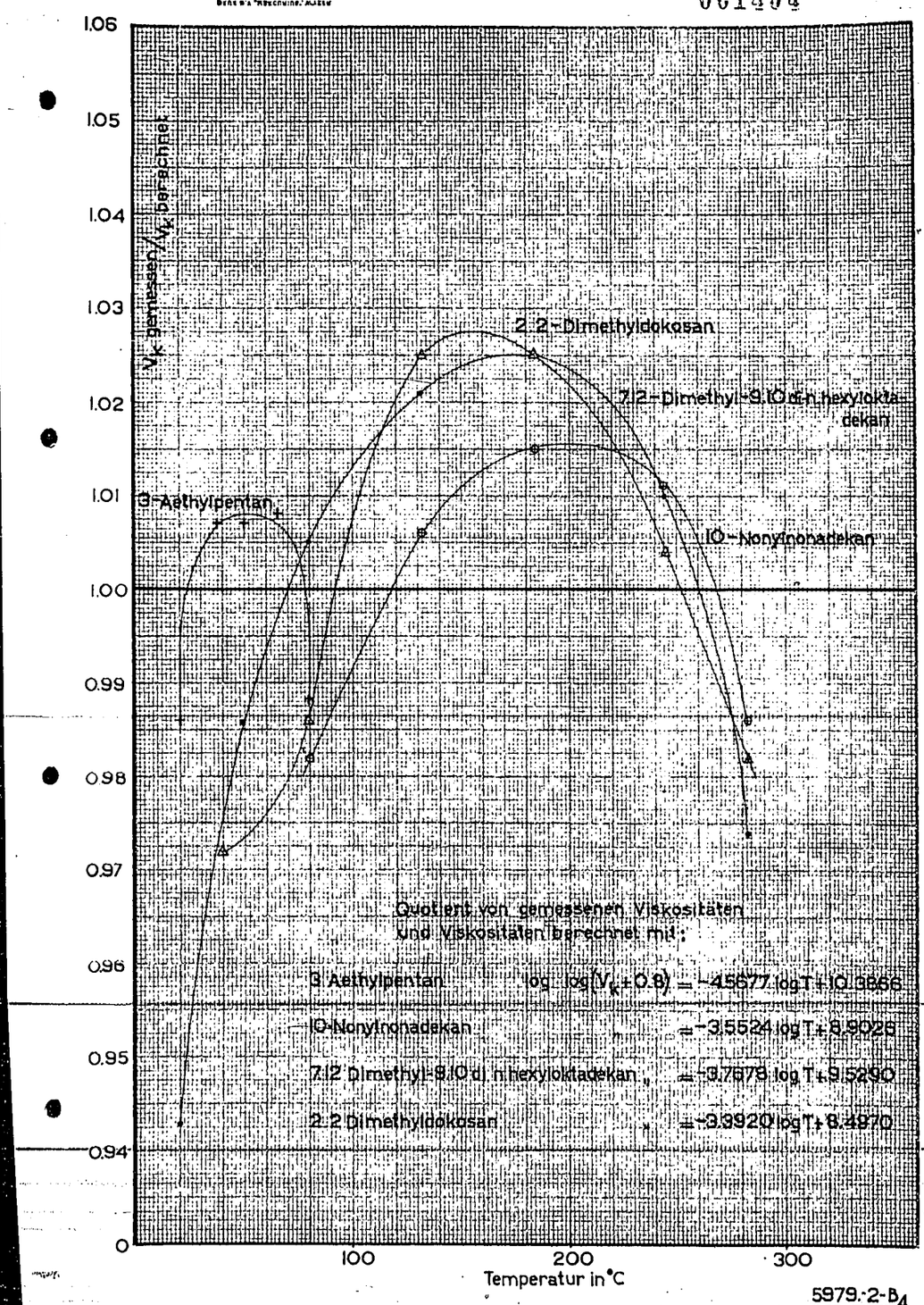
---

[1]) Dean, Bauer und Berglund, Ind.Eng.Chem. 1940, 32, 106.

001403

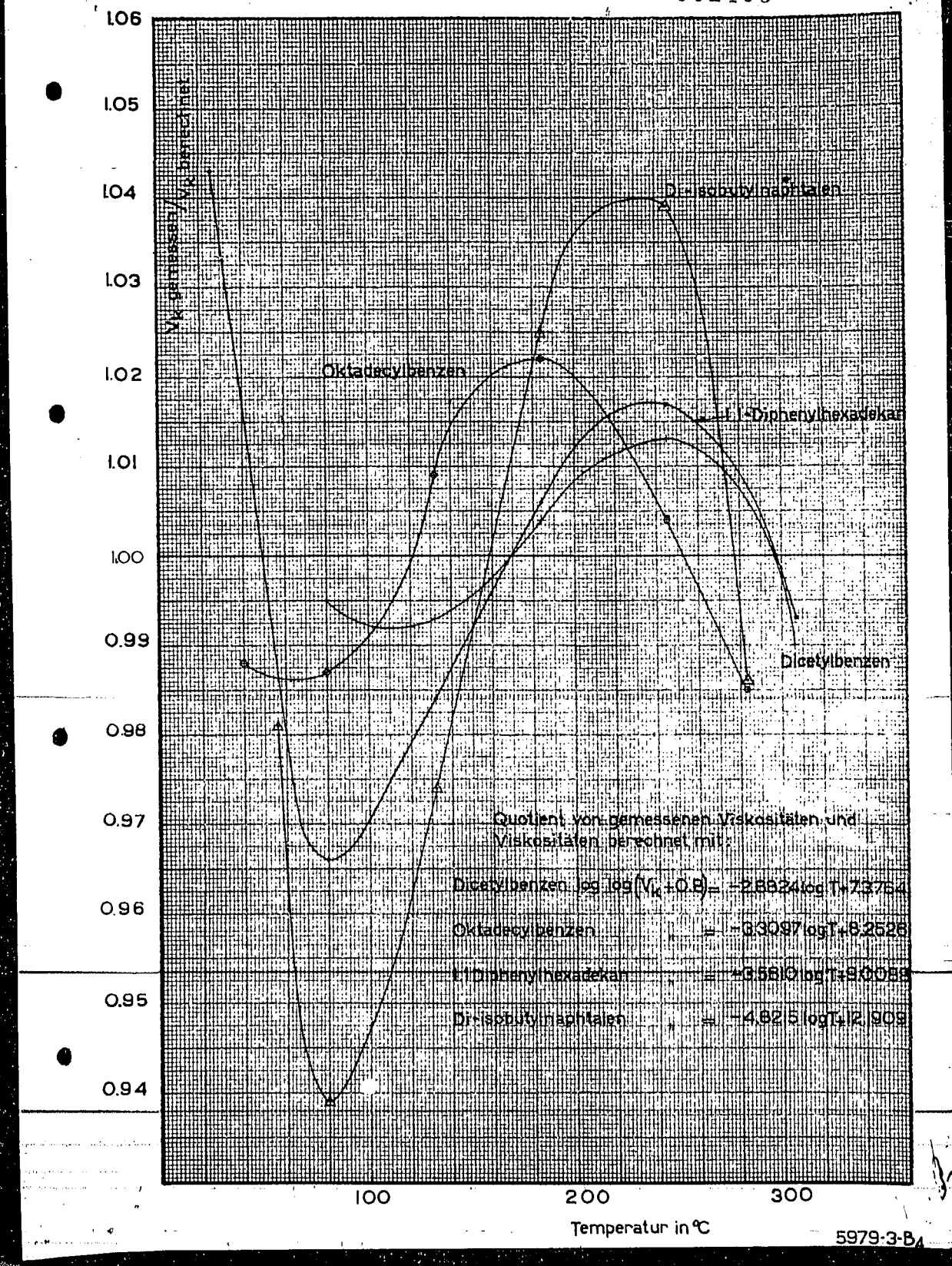

1.05
1.04
1.03
1.02
1.01
1.00
0.99
0.98
0.97
0.96
0.95
0.94
0.93
0
Vk gemessen / Vk berechnet
n-Hexadekan
n-Tetrakosan
n-Pentatriakontan
n-Tritetrakontan
Quotient von gemessenen Viskositäten und Viskositäten berechnet mit:
n.Hexadekan log log(Vk+0.8)=-3.2528 log T+8.14492
n.Tetrakosan " =-3.3852 log T+8.4626
n.Pentatriakontan " =-2.9625 log T+7.5405
n.Tritetrakontan " =-2.7820 log T+7.1553
100
200
300
Temperatur in °C
5979-1-B4

001404



5979.-2-B4

001405


1.06
1.05
1.04
1.03
1.02
1.01
1.00
0.99
0.98
0.97
0.96
0.95
0.94
Vk gemessen / Vk berechnet
Di-isobutylnaphtalen
Oktadecylbenzen
1.1-Diphenylhexadekan
Dicetylbenzen
Quotient von gemessenen Viskositäten und Viskositäten berechnet mit:
Dicetylbenzen log log(Vk+0.8) = -2.8824 log T+7.3764
Oktadecylbenzen " = -3.3097 log T+8.2528
1.1-Diphenylhexadekan " = -3.5810 log T+9.0088
Di-isobutylnaphtalen " = -4.8215 log T+12.909
100
200
300
Temperatur in °C
5979-3-B4

SCHLUSSFOLGERUNG:

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

Die Abweichungen betrugen in der Regel einige Prozente. Die grössten Abweichungen, nämlich 7% und 6%, traten auf bei n.Hexadekan und Diisobutylnaphthalen.

GEPLANTE WEITERE UNTERSUCHUNG:

Der Viskositätsverlauf einiger Naphthene wird geprüft werden.

001407

TABELLE 2.

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

Tabelle 2 (Fortsetzung).

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

März 1944.

III. KONSTITUTION VON SCHMIERÖLEN.

(Dr.G.W.Nederbragt)

UNTERSUCHUNGSTHEMA: DAS CHROMATOGRAPHIEREN VON MINERALÖLEN.

EINLEITUNG:

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

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

ZUSAMMENFASSUNG DER UNTERSUCHUNG:

Eine Mischung von 1,020 g n.Hexadekan und 1,010 g Di-sek.Butyldekalin wurde in 20 cm3 Pentan gelöst und so auf eine Säule von 200 g Floridin gebracht. Das Floridin wurde bei etwa 300°C getrocknet. Nachdem die Lösung in die Erde eingedrungen war, wurde mit Pentan nachgewaschen. Eine Anzahl Filtrate wurde aufgefangen und eingedampft.

TABELLE 1.

Menge Filtrat in cm3	Eingedampftes Filtrat in g	Brechungsindex bei 20°C	Naphthen in Fraktion in Gew.%	Naphthen insgesamt in Filtrat in g	Paraffin insgesamt in Filtrat in g
17	0,686	1,4649	68	0,47	0,22
17	0,637	1,4557	48	0,77	0,55
17	0,264	1,4530	42	0,88	0,70
100	0,247	1,4493	34	0,97	0,87
100	0,038	1,4464	27	0,98	0,89
100	0,014				
100	0,011				
100	0,003				
100	0,001				
100	0,001				

Aus den Brechungsindizes von Spalte 3 wurden Zusammensetzungen in Vol.% berechnet, wozu ein linearer Zusammenhang angenommen wurde. Als Brechungsindex bei 20°C wurde für Di-sek.Butyldekalin 1,4811 und für n.Hexadekan 1,4350 angewandt. Aus den Volumenzusammensetzungen wurden die Zusammensetzungen in Gew.% aus Spalte 4 berechnet. Als d_4^{20} wurde für Diisobutyldekalin 0,885 und für n.Hexadekan 0,775 benutzt.

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

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

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

Ein Gemisch von 1,005 g n.Hexadekan und 1,007 g Di-sek.Butyldekalin wurde in 20 cm3 Pentan gelöst und auf eine Säule von 500 g Floridin gebracht. Das Floridin war in einem Aluminiumtopf getrocknet worden. Durch regelmässige Messung der Temperatur an verschiedenen Stellen wurde die Sicherheit erhalten, dass das ganze Muster auf etwa 300°C erhitzt gewesen ist.

Die Säule wurde mit Pentan nachgewaschen.

TABELLE 2.

(siehe Seite 219)

TABELLE 2.

Menge Filtrat in cm³	Eingedampftes Filtrat in g	Brechungsindex bei 20°C	Naphthen in Fraktion in Gew.%	Naphthen insgesamt in Filtrat in g	Paraffin insgesamt in Filtrat in g
17	0,109	1,4820	100	0,11	0
17	0,246	1,4821	100	0,36	0
17	0,396	1,4641	66	0,62	0,13
83	0,734	1,4518	40	0,91	0,58
17	0,036	1,4387	9	0,91	0,61
33	0,043	1,4389	10	0,92	0,65
67	0,045	1,4362	3	0,92	0,69
200	0,049	1,4373			
200	0,013				
1250	0,036				

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

Für einen dritten Versuch wurde von Herrn Dr. Verberg eine kleine Menge n.Tetrakosan $C_{24}H_{50}$ bereitet. Eine Mischung von 1,001 g n.Tetrakosan und 1,001 g Di-sek.Butyldekalin wurde in 20 cm³ Pentan gelöst und auf eine Säule von 500 g Floridin gebracht. Das Floridin war in einem Aluminiumtopf getrocknet worden, dessen Boden- und Wandtemperatur von beinahe 350°C nach drei Stunden durch die ganze Menge Erde angenommen worden war, und danach noch eine Stunde unter fortwährendem Rühren auf dieser Temperatur gehalten.

Die Säule wurde mit Pentan nachgewaschen.

001412

TABELLE 3.

Menge Filtrat in cm3	Eingedampftes Filtrat in g	Brechungsindex bei 70°C	Naphthen in Fraktion in Gew.%	Naphthen insgesamt in Filtrat in g	Paraffin insgesamt in Filtrat in g
17	0,185	1,4627	100	0,185	0
17	0,301	1,4637	100	0,486	0
17	0,196	1,4643	100	0,682	0
17	0,059	1,4650	100	0,741	0
67	0,111	1,4638	100	0,852	0
67	0,040			0,89	0
100	0,005			0,90	0
100	0,028	1,4376	20	0,91	0,02
100	0,291	1,4296	5	0,92	0,29
100	0,095	1,4290	3	0,92	0,38
100	0,053	1,4293	3	0,93	0,44
100	0,034	1,4301		0,93	
200	0,048			0,93	
300		1,4311		0,94	
400	0,037			0,94	

Aus der dritten Spalte ist ersichtlich, dass die ersten Fraktionen ungefähr den Brechungsindex $n_D^{70} = 1,4625$ von Di-sek.Butyldekalin haben und die letzten Fraktionen etwa den Brechungsindex $n_D^{70} = 1,4281$ von n.Tetrakosan. Die Trennung ist einwandfrei, die beiden Komponenten der Mischung kommen nacheinander aus der Säule mit einer zwischenliegenden leeren Zone. Der Verlauf der Konzentration und des Brechungsindexes des Öles in den aufeinanderfolgenden Filtratfraktionen ist in beigehender Abbildung dargestellt. ($5986\text{-}B_4$)

SCHLUSSFOLGERUNG:

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

001413

Perkolation von 1g n-Tetrakosan mit
1g Di-Sekbutylbekalin durch
500 g Floridin

mg Öl / cm³ Filtrat

16
12
8
4

Konzentration des Öls im Filtrat
ausgesetzt als Funktion der
Ausbeute in Gewicht %

20 40 60 80 100

n_D^{70}

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

1.47
1.46
1.45
1.44
1.43
1.42

Naphthen

Paraffin

20 40 60 80 100

Ausbeute in Gew. %

5986-B4

GEPLANTE WEITERE UNTERSUCHUNG:

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

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

März 1944.

III. KONSTITUTION VON SCHMIERÖLEN.

(M.J.v.d.Zijden)

UNTERSUCHUNGSTHEMA: MESSVERFAHREN FÜR OXYDATIONSBESTÄNDIGKEIT UND KORROSION.

Oxydationsbeständigkeit.

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

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

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

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

Oxydationsversuche bei 300°C.

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

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

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

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

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

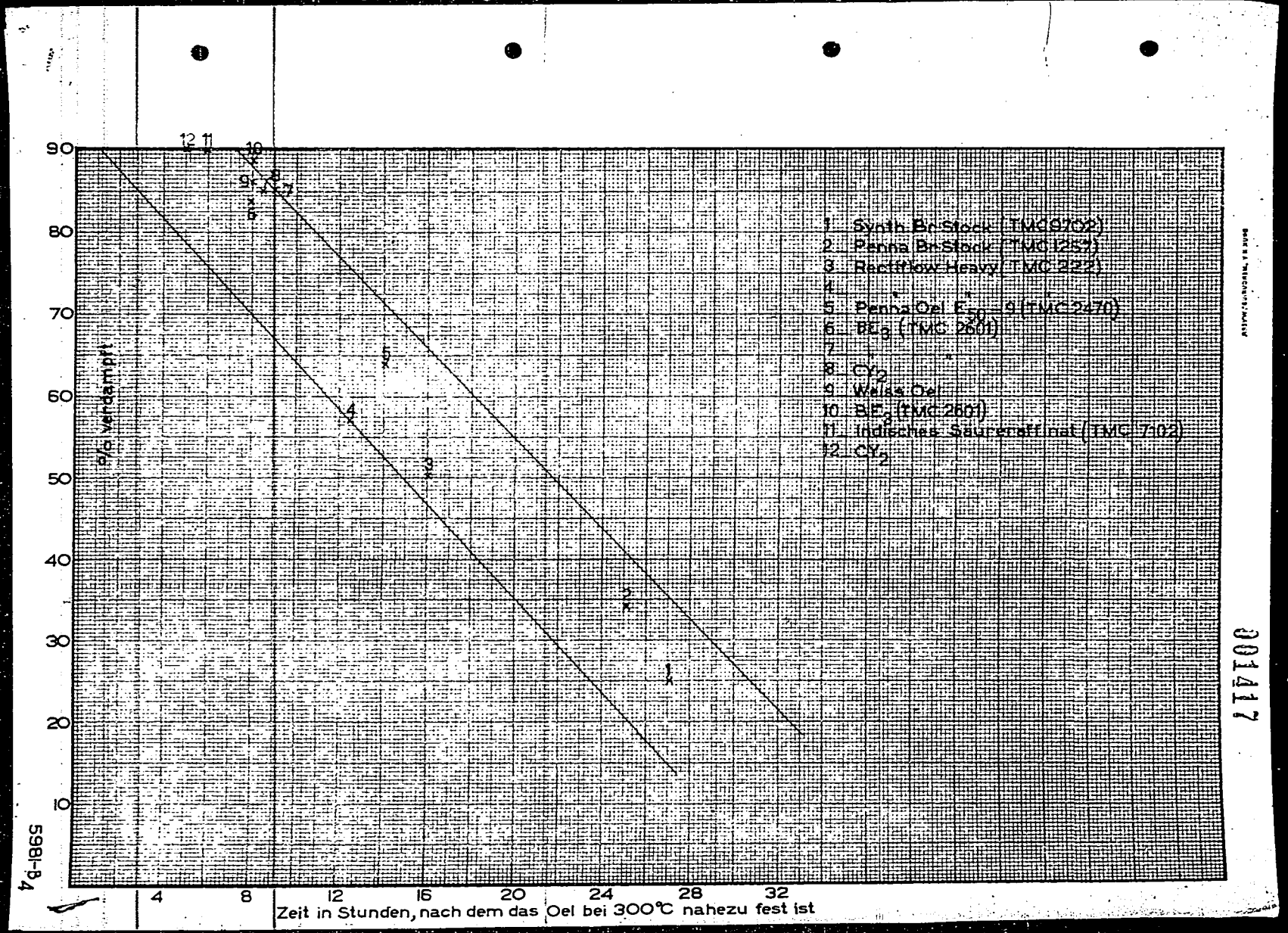
b. Oxydationsversuche in Glas bei 200°C.

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

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

Nachstehend folgt eine Vergleichung:

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


90
80
70
60
50
40
30
20
10
% Verdampft
12 11 10 9 8 7 6 5 4 3 2 1
4 8 12 16 20 24 28 32
Zeit in Stunden, nach dem das Oel bei 300°C nahezu fest ist
1 Synth. Br. Stock (TMC 9702)
2 Penna Br. Stock (TMC 1259)
3 Rectiflow Heavy (TMC 222)
4 "
5 Penna Oel E_{50}=9 (TMC 2470)
6 BF_3 (TMC 2601)
7 "
8 CY_2
9 Weiss Oel
10 BF_3 (TMC 2601)
11 Indisches Säureraffinat (TMC 7102)
12 CY_2
598-84
001417

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

Korrosion.

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

März 1944.

III. KONSTITUTION VON SCHMIERÖLEN.

(Dr.G.Verberg)

UNTERSUCHUNGSTHEMA: SYNTHESE VON REINEN KOHLENWASSERSTOFFEN.

Bereitung von Tetrabutylmethan.

EINLEITUNG:

Da das Viskositätsverhalten von Kohlenwasserstoffen vom R_3-CH-Typus sich als sehr auffallend herausgestellt hatte, wurde es als wünschenswert erachtet über Kohlenwasserstoffe vom Typus $C(R)_4$ zu verfügen, wobei R eine lange aliphatische, unverzweigte Kette darstellt. Vorgeschlagen wurde für R den C_7-Rest zu wählen (zu erhalten aus Oenanthol) und also den Kohlenwasserstoff $(C_7H_{15})_4$-C Tetraheptyl-methan oder 8.8-Diheptylpentadekan zu bereiten.

Da uns die benötigte Menge Oenanthol fehlt, beschlossen wir zu der Bereitung von Tetrabutylmethan $(C_4H_9)_4$-C überzugehen, wofür wohl Grundstoff vorhanden war.

Diese Verbindung wurde von Karrer & Ferri [1]) bereitet. Das Viskositätsverhalten dieser Verbindung ist von Staudinger[2]) untersucht worden.

Karrer & Ferri bereiteten diese Verbindung wie folgt:

$$(C_4H_9)_3\text{-C-OH} + HBr \longrightarrow (C_4H_9)_3\text{-C-Br}$$

Tributylkarbinol — Tributylmethylbromid

$$(C_4H_9)_3\text{-C-Br} + (C_4H_9)_2Zn \longrightarrow (C_4H_9)_4\text{-C} + C_4H_9ZnBr$$

Zinkdibutyl

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

---

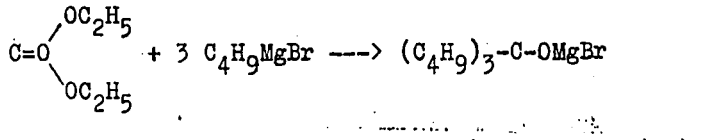
[1]) Helv.chim.Acta 1934, 17, 358.
[2]) Helv.chim.Acta 1934, 17, 866.

KODAK SAFETY FILM

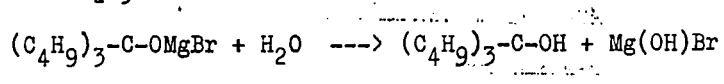
001420

ZUSAMMENFASSUNG DER UNTERSUCHUNG:

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



$$C{=}O(OC_2H_5)(OC_2H_5) + 3\ C_4H_9MgBr \longrightarrow (C_4H_9)_3\text{-}C\text{-}OMgBr$$



$$(C_4H_9)_3\text{-}C\text{-}OMgBr + H_2O \longrightarrow (C_4H_9)_3\text{-}C\text{-}OH + Mg(OH)Br$$

Das benötigte Diäthylkarbonat wurde gereinigt, indem nacheinander mit 10% Sodalösung, $CaCl_2$-Lösung und mit Wasser gewaschen wurde. Nach Trocknen auf $CaCl_2$ wurde destilliert.

Das Butylbromid bereiteten wir nach der Beschreibung in Asmus '). Das Produkt, das von P_2O_5 rektifiziert wurde, hatte einen Siedepunkt von 101,42 - 101,50 (korrigiert).

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

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

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

Wir sind weiter dazu übergegangen das Tributylmethylchlorid zu bereiten. Aus der Literatur '') geht hervor, dass im allgemeinen tertiäre Alkohole mit Halogenwasserstoffsäure, unter Bildung von halogenwasserstoffsaurem Ester, sehr schnell reagieren.

Whitmore & Woodburn ''') bereiteten Tributylmethylchlorid durch Sättigung des tertiären Alkohols bei niedriger Temperatur mit gasförmigem HCl.

Unser rektifiziertes Karbinol war bei Zimmertemperatur flüssig geblieben, vielleicht infolge Unterkühlung. Als wir jedoch das Karbinol abkühlten, wurde es fest. Wir haben deshalb das Karbinol mit Tetrachlorkohlenstoff gemischt und bei 0°C in die halbfeste Masse bis zur Sättigung Salzsäuregas geleitet, wobei die Masse ganz flüssig wurde.

') Asmus, Organische Synthesen 1937, 26.
'') Norris, J.Am.Chem.Soc.1907, 38, 642.
''') Whitmore & Woodburn, J.Am.Chem.Soc.1933, 55, 361.

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

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

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

Bei einem weiteren Versuch wurde das rohe Butylchlorid kurze Zeit mit einem gleichen Volumen starker Schwefelsäure an der Rektifiziersäule gekocht und darauf rektifiziert. Bei längerer Rektifizierung in Gegenwart von Schwefelsäure ging eine erhebliche Menge Stoff verloren, was sich in einer schlechten Ausbeute und einer immer zunehmenden SO_2-Entwicklung manifestiert.

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

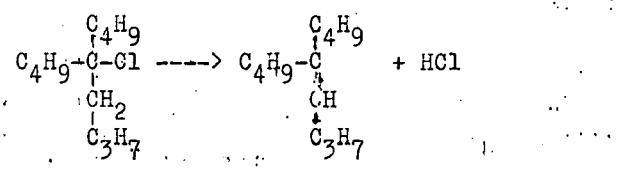
Das erforderliche Lithiumbutyl wurde bereitet durch Einwirkung von metallischem Lithium auf eine absolut-ätherische Lösung von Butylchlorid, wie von Gilman, Zoellner & Selby '''''') beschrieben.

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

Bereitung von Tetrabutylmethan.

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

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



Nun ist aus der Literatur [2]) wohl bekannt, dass bei der Reaktion tertiärer Halogenide ($R_3C\,Cl$) mit Zinkdialkyl (ZnR_2) ausser dem "Sternmolekül" R_4C auch immer ein ungesättigter Kohlenwasserstoff entsteht durch Abspalten eines Moleküls Halogenwasserstoff aus dem tertiären Halogenid. Durch das Auftreten dieser Nebenreaktion ist die Ausbeute an "Sternmolekül" gering (25-50%).

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

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

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

---

[1]) Helv.Chim.Acta 1934, 17, 358
[2]) Noller, J.Am.Chem.Soc. 1929, 51, 594

$$2(C_4H_9)_3\text{-C-Cl} + 2Na \longrightarrow (C_4H_9)_3\text{-C-C}(C_4H_9)_3 + 2\,NaCl$$

Wir fanden jedoch kein Hexabutyläthan.

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

SCHLUSSFOLGERUNG:

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

GEPLANTE WEITERE UNTERSUCHUNG:

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

März 1944.

VI. DIE KONTINUIERLICHE HERSTELLUNG VON KALKSEIFENFETTEN.

(Dipl.Ing.R.de Bruyn)

EINLEITUNG:

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

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

ZUSAMMENFASSUNG DER UNTERSUCHUNG:

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

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

Versuch 27 wurde noch mit dem letzten Vorrat Spindelölraffinat angestellt.

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

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

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

') Die Genauigkeit der A.S.T.M.-Methode zur Bestimmung der Penetration wird mit 3% angegeben.

001424-A

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

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

Die Ergebnisse dieses Versuchs waren:

ausgerührt bis	A.S.T.M.-Penetration			
	ungeknetet	geknetet	1600 Schläge geknetet	2400 Schläge geknetet
105°C	es entsteht ein inhomogenes Produkt			
100°C	171	208	241	251
95°C	195	224	262	261
90°C	216	232	261	260
80°C	270	266	276	273
60°C	268	275	276	278

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

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

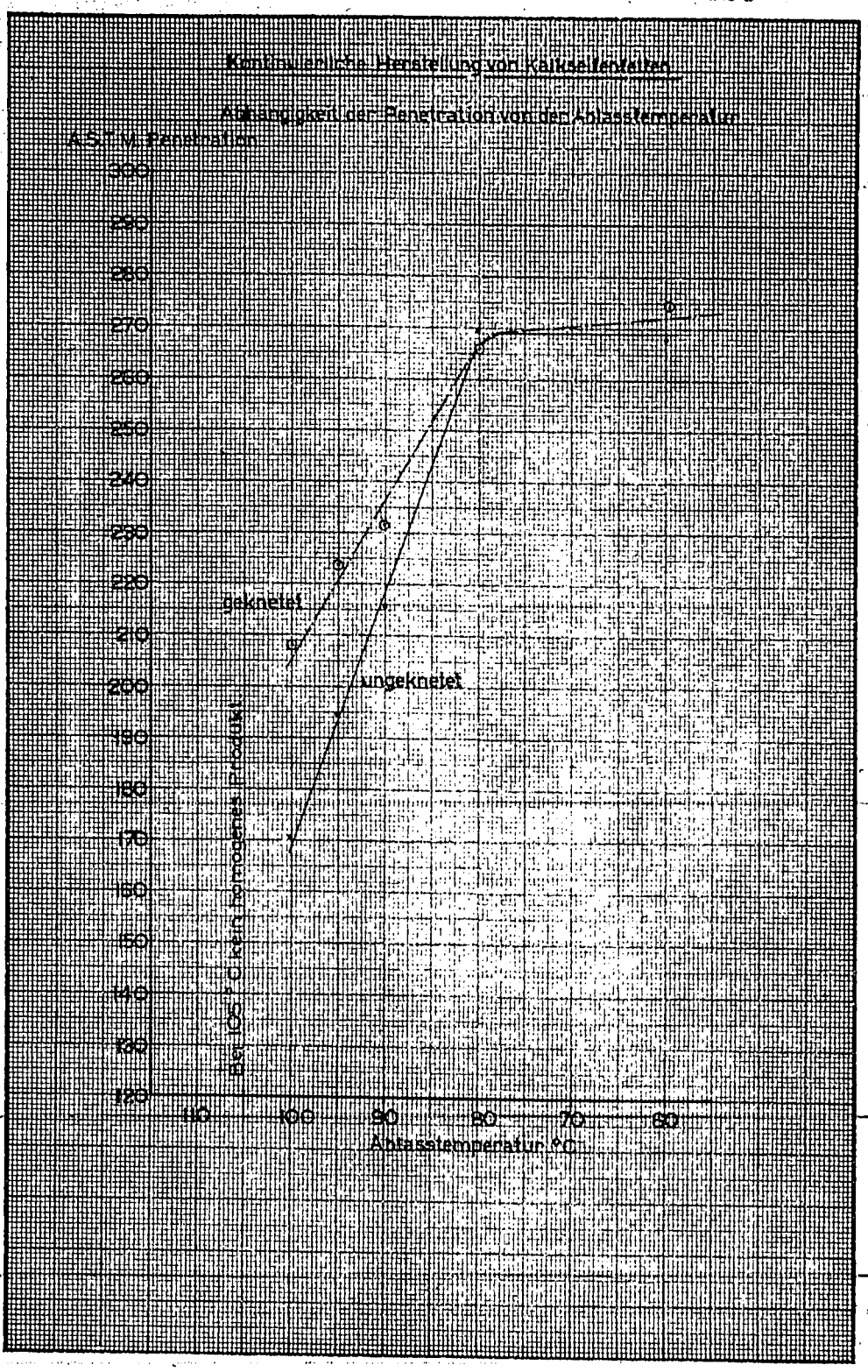
Während doch die Ablasstemperatur um etwa 6°C fiel, stieg die Penetration ungeknetet gerade um etwa 40 Punkte oder um rund 8 Punkte pro °C und die Penetration geknetet um etwa 25 Punkte oder um rund 4 Punkte pro °C.

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

001425

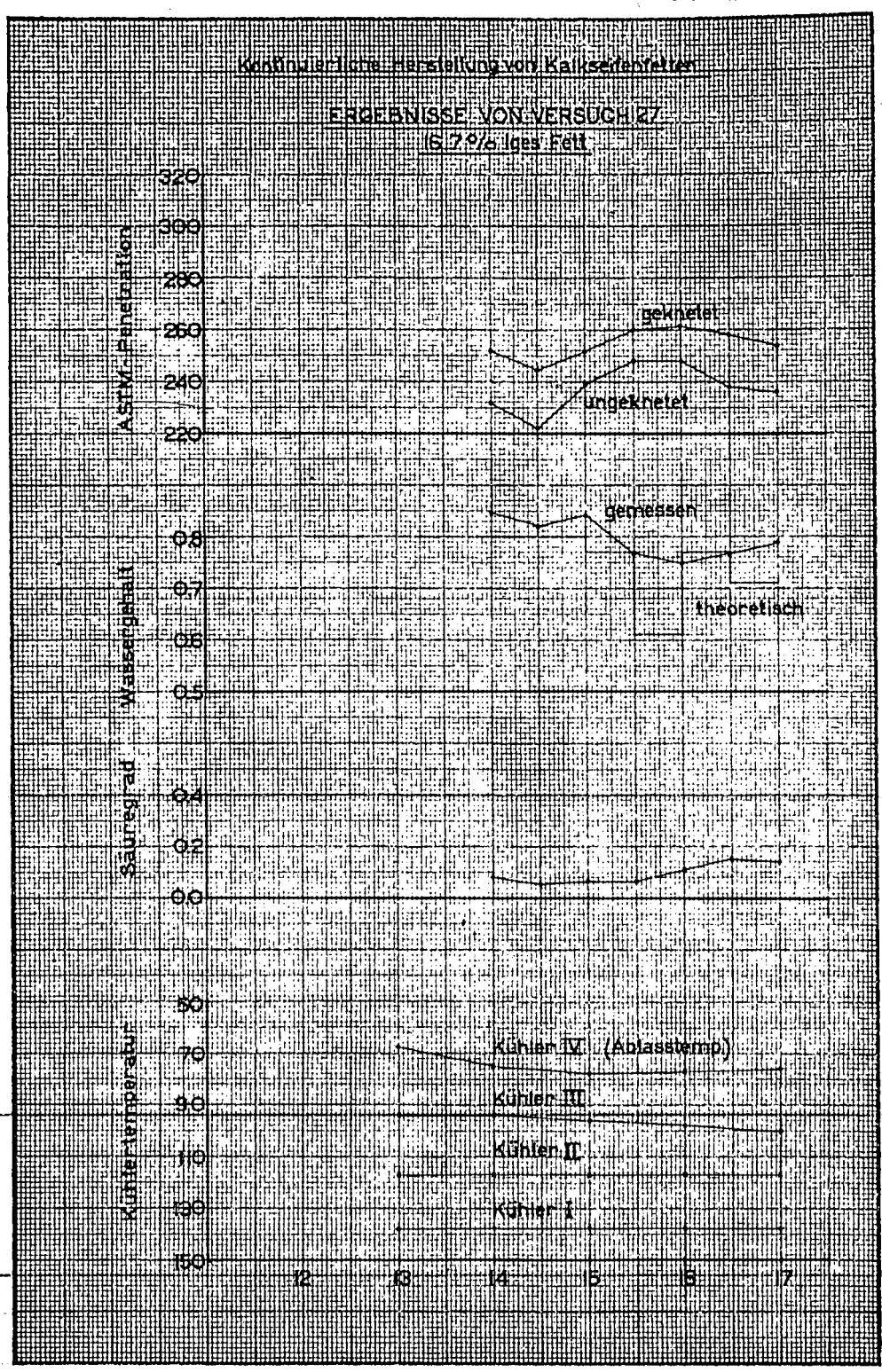
Kontinuierliche Herstellung von Kalkseifenfetten

Abhängigkeit der Penetration von der Ablasstemperatur



5983-B4

001426



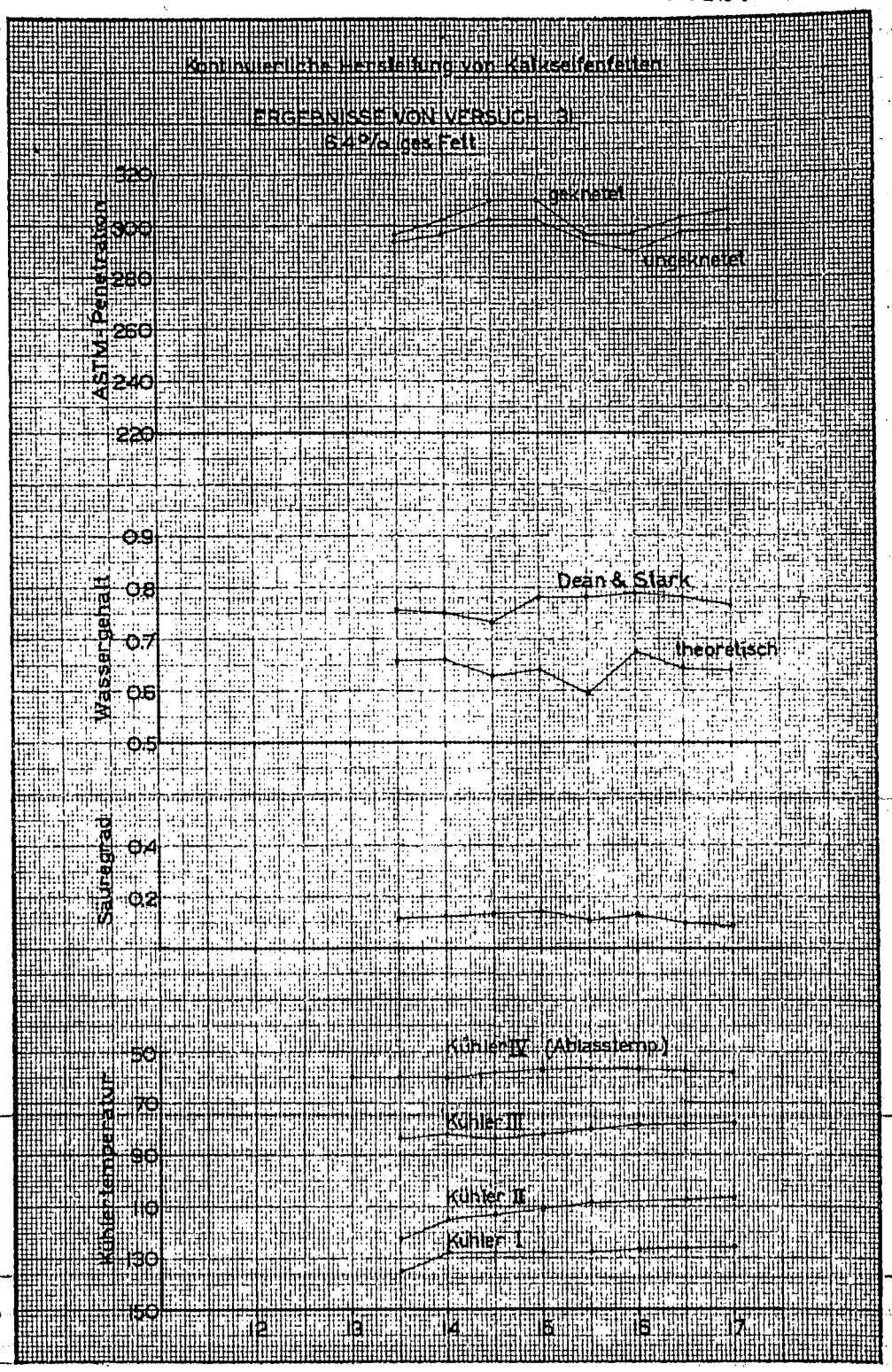
5984-B 4

001427

Kontinuierliche Herstellung von Kalkseifenfetten

ERGEBNISSE VON VERSUCH 3

6,4 %ige Seife



5985-B4

001428

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

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

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

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

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

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

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

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

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

001429

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

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

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

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

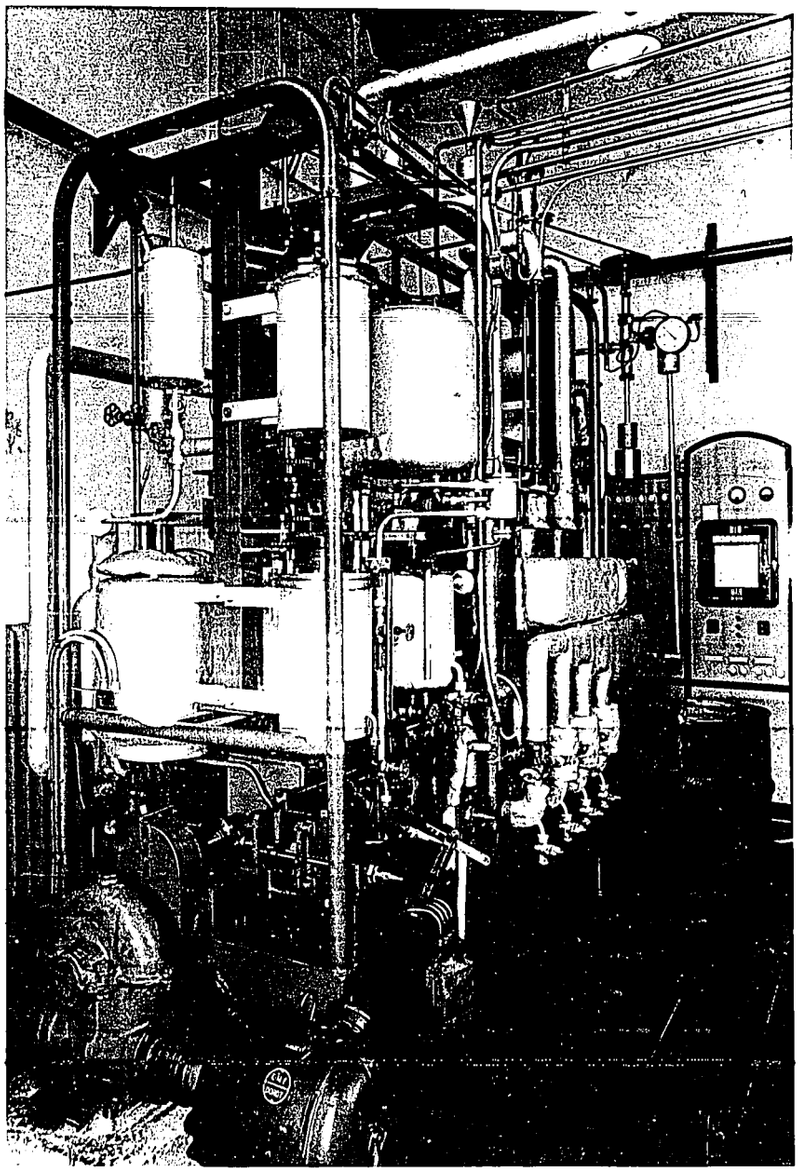
Da bei den folgenden Versuchen die Dunkelfärbung anhielt und farblos abgelassene Fette sich an der Luft auch noch stark verfärbten, fiel der Verdacht auf den Farbstoff; es ergab sich nun, dass der Farbstoff in Kombination mit Eisensalzen und bei Zutritt von Luft das Fett dunkel färbt, wenn er über einer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

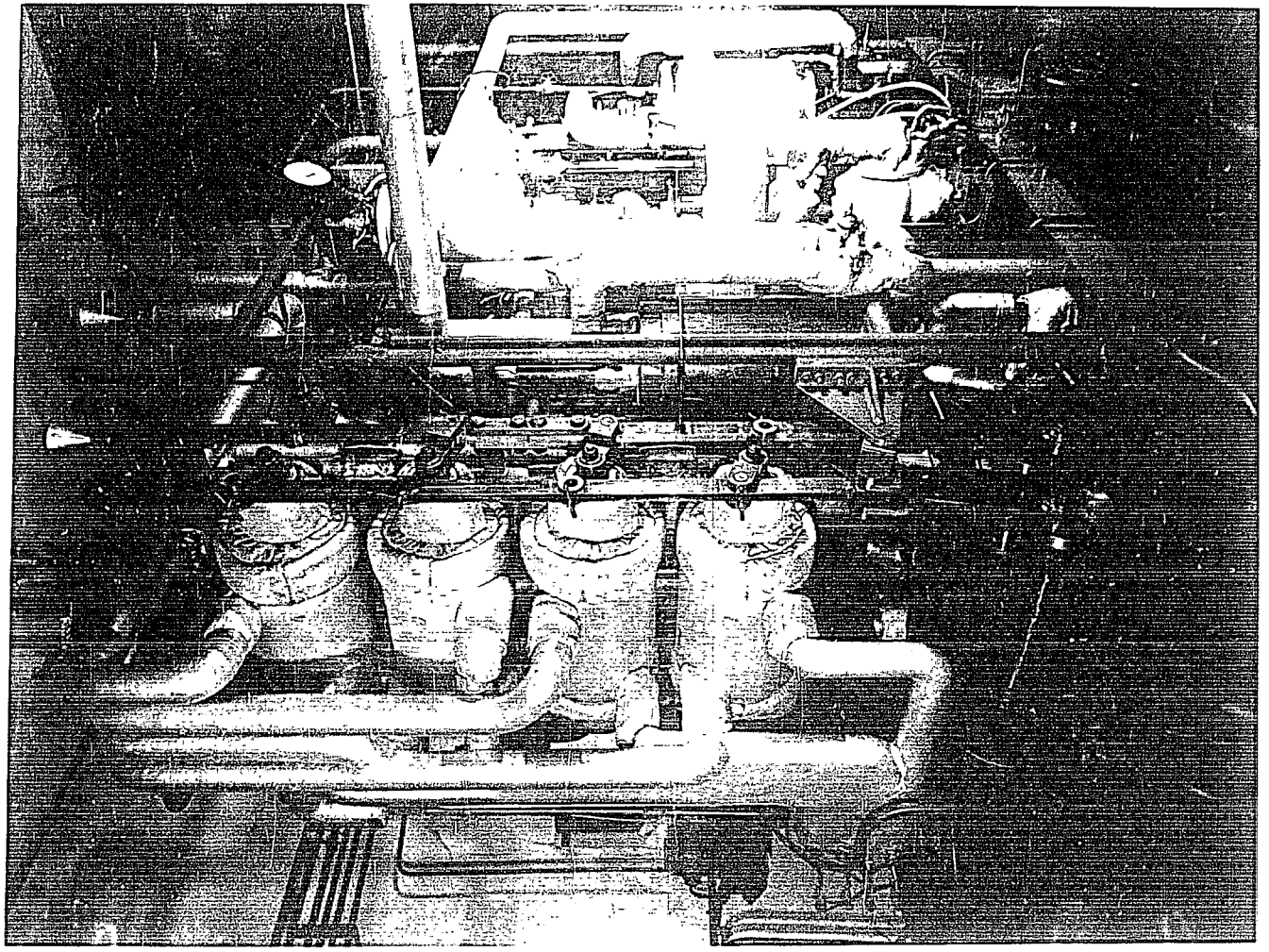
Weitere Färbungsversuche können erst wieder angestellt werden, sobald wir über ein hellfarbiges Öl verfügen. Das jetzt benutzte Öl ist an sich bereits schwarz.

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

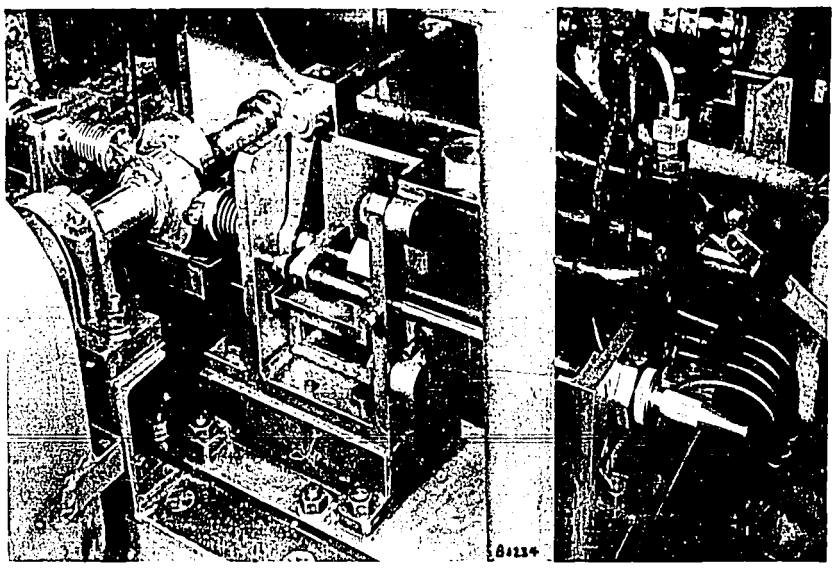
Von der Apparatur in ihrer endgültigen Form legen wir die Photographien A 959, A 960, B 1234 und B 1235 bei.

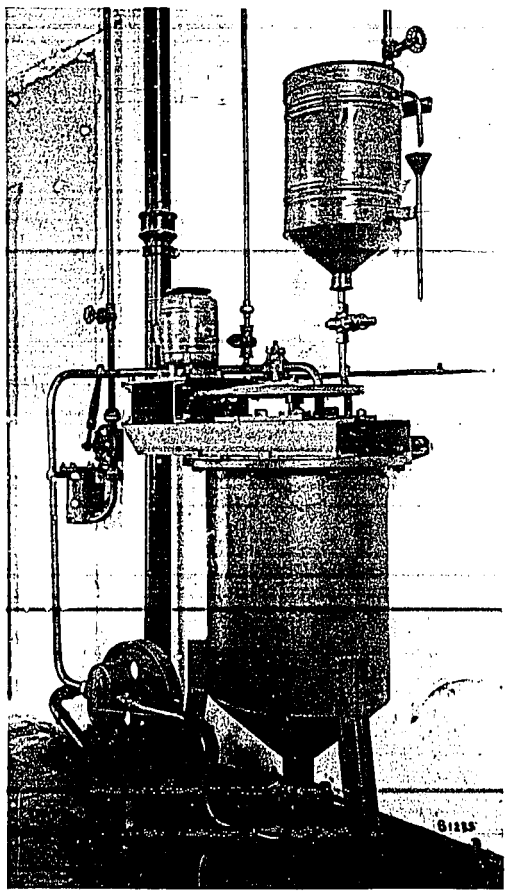
001439





001132





SCHLUSSFOLGERUNGEN:

1. Es ist möglich kontinuierlich ein Kalkfett konstanter Qualität zu bereiten, indem man Kalkbrei und Fettsäuren zusammenpumpt, diese Masse verseift, einen Teil davon trocknet und den so erhaltenen "nassen" und "trocknen" Fettstrom mit Öl zu einem Produkt des verlangten Seifengehalts zu einem glänzenden transparenten Fett ausrührt.

2. Die Ablasstemperatur kann einen grossen Einfluss auf die Penetration des Endproduktes haben.

3. Der Farbstoff soll während des Ausrührens unterhalb einer näher festzusetzenden Temperatur zugesetzt werden.

GEPLANTE WEITERE UNTERSUCHUNGEN:

Wir wollen Versuch 31 wiederholen.

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

Danach werden wir damit anfangen Variationen in der Ausrührweise anzubringen.

001434

März 1944.

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

(Dr.J.J.Leendertse)

UNTERSUCHUNGSTHEMA: DIE CHARAKTERISIERUNGSMETHODE FÜR PARAFFINE NACH GROSS & GRODDE. (Fortsetzung von Seite VII-A-44).

EINLEITUNG:

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

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

ZUSAMMENFASSUNG DER UNTERSUCHUNG:

A. Der Einfluss der Versuchsbedingungen.

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

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

Die vorgenommenen Variationen in den Versuchsbedingungen betrafen sowohl die Bestimmung des Ölgehaltes (Trennung bei -20°C) wie die Bestimmung des Gehaltes an Hart- und Weichparaffin (Trennung bei +20°C).

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

Die untersuchten Veränderungen in den Bedingungen bei der Paraffinöltrennung betrafen:

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Es wurden drei Versuche angestellt:

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

Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 zusammengestellt.

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

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

Der Effekt der Paraffinkonzentration ist offenbar bei +20°C auch nicht ganz vernachlässigbar.

Die Resultate lassen vermuten, dass die Trennung bei +20° empfindlicher ist für Variationen in den Versuchsbedingungen als die bei -20°C, jedenfalls was die Ausbeute an Hart- und Weichparaffin betrifft.

SCHLUSSFOLGERUNGEN:

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

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

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

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

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

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

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

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

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