

Besonders wenn es sich nicht eben um genaue Ausbeutewerte für Hartparaffin, Weichparaffin und Öl handelt, wird man meistens die Trennung nach Gross & Grodde unterlassen oder wesentlich vereinfachen können.

3. Bei steigenden  $R_w$ - und  $A_w$ -Zahlen weichen mitunter die aus d 90/4 und Molekulargewicht bzw. Erstarrungspunkt und Molekulargewicht berechneten Werte wesentlich von den aus d 90/4 und Viskosität, bzw. Erstarrungspunkt und Viskosität gefundenen  $R_w$ - und  $A_w$ -Ergebnissen ab.
4. Der  $R_w$  gesättigter Erdölfraktionen (sowohl Paraffine wie Produkte des Schmieröltypus mit sehr schwankendem zyklischem Charakter und Molekulargewicht) steht in engem Zusammenhang mit der Anzahl Ringe pro Molekül und dem Prozentsatz der C-Atome in Naphthenstruktur in diesen Produkten. (Siehe für diesen Zusammenhang Zeichnung 5841-3-B4 im Septemberbericht 1943).

Bei den wenig zyklischen Paraffinen kommt eine Veränderung von 1% im Prozentsatz der C-Atome in Naphthenstruktur überein mit einer Veränderung von etwa 1,5 in  $R_w$ . (Um einen Eindruck der verlangten Genauigkeit bei der Bestimmung von d 90/4 und Molekulargewicht zu geben sei erwähnt, dass diese Differenz 1,5 in  $R_w$  einer Differenz von 0,001 in d 90/4 oder von etwa 4% in Molekulargewicht entspricht).
5. Der Einfluss des Aromatgehalts auf den  $R_w$  ist nicht bei allen Produkten konstant; bei der Hydrierung von aromathaltigen Ölen nahm der  $R_w$  um 1,4 - 2,1 pro % C in Aromatstruktur ab.
6. Im Gegensatz zum  $R_w$  konnte für den  $A_w$  keine allgemeine Beziehung zur Struktur der Produkte gegeben werden. Der  $A_w$  ist als eine vereinzelte Kennzahl der Produkte zu betrachten; das dafür gefundene Ergebnis wird im allgemeinen wenig oder keine Einsicht in die strukturellen Einzelheiten geben.
7. Gross & Grodde betonen die Analyse der Hart- und Weichparaffine. Für eine vollkommene Kennzeichnung des Ausgangsparaffins ist jedoch auch Analyse des Öls" von Bedeutung.

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

TABELLE 1

Versuchs- bezeich- nung	Besondere Ver- suchsbedingungen	Hartparaffin						Weichparaffin						01		Ver- lust g	
		Aus- be- trag	d 70/4	Mol. Gew.	Erst- punkt °C	R w	A w	Aus- be- trag	d 70/4	Mol. Gew.	Erst- punkt °C	R w	A w	Aus- be- trag	Erst- punkt °C		n <sub>D</sub> <sup>20</sup>
V 1208 A	Doppelte Paraffin- konzentration	59	0,7800	-	57 <sup>5</sup>	5	4	37	0,7873	-	40 <sup>5</sup>	14	15	4	9	1,4876	1
V 1208 B	Halbe Paraffinkon- zentration	56	0,7798	-	56	5	4	36	0,7863	-	41 <sup>5</sup>	13	14	6	11	1,4801	2
V 1208 C	Große Menge Wascherlöslichkeit bei -50°C	56	0,7796	-	59	4	4	37	0,7859	-	40 <sup>5</sup>	13	14	6	11	1,4823	1
V 1208 D	Kristallisation bei -50°C	59	0,7792	412	57 <sup>5</sup>	4	5	27	0,7857	388	41	12	14	12	24	-	2
V 1208 E	Schnelle Abkühlung	60	0,7797	407	57 <sup>5</sup>	4	4	37	0,7866	388	40 <sup>5</sup>	13	14	5	9	1,4847	2
V 1208	Normale Ausführung <sup>1)</sup>	53	0,7798	407	(60) <sup>11)</sup>	4 <sup>5</sup>	2	40	0,7855	392	42	12	13	6	4-5	1,4913	1

<sup>1)</sup> Daten aus den August- und Oktoberberichten 1943 (Seite VII-A-1 ff und VII-A-16 ff).  
<sup>11)</sup> Nicht sehr genau bekannt.

001441

TABELLE 2.  
Normalausführung der Methode von Gross & Grodte mit einer Mischung der Paraffine V 1207, V 1208 und V 1209. 1)

Gefirmtes Produkt	Ausbeute		d 70/4		Mol. Gew.		Erstarr.-pkt. °C		Ringwert		Asym.wert	
	berechnet	gefunden	berechnet	gefunden	berechnet	gefunden	berechnet	gefunden	berechnet	gefunden	berechnet	gefunden
Hartparaffin	45	51	0,7841	0,7838	432	421	61	59	6	6	4	5
Weichparaffin	47	43	0,7815	0,7842	371	375	41	39,5	10	11	12	14
01	7	7	-	-	-	-	-	7	-	-	-	-

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

TABELLE 3.  
Einfluss von Variationen in den Ausführungsbedingungen bei der Trennung von Hart- und Weichparaffin.

Versuchsbezeichnung	Besondere Versuchsbedingungen	Hartparaffin						Weichparaffin					
		Ausbeute g	d 70/4	Mol. Gew.	Erst.-punkt °C	R <sub>w</sub>	A <sub>w</sub>	Ausbeute g	d 70/4	Mol. Gew.	Erst.-punkt °C	R <sub>w</sub>	A <sub>w</sub>
V 1208 I	Kristallisation bei +15°C	70	0,7800	407	57	5	4	30	0,7838	394	37,5	15	18
V 1208 II	Kristallisation bei +25°C	42	0,7801	-	61	5	1	(52) 1)	0,7853	-	44	11	13
V 1208 III	Halbo Paraffinkonzentration	46	0,7804	-	61	5	1	51	0,7852	-	43,5	11	13
Mischverhältnis Hart- und Weichparaffin		59						5					40

1) Aus bekannten Gründen zu niedrig.

001442

VII-C - 57 -

März 1944.

VII-C. POLYMERISIEREN

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

1) UNTERSUCHUNGSTHEMA: ALKYLIERUNG VON AROMATEN.

I. Rektifizierung der bei Alkylierungsversuchen erhaltenen leichtesten Fraktionen.

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

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

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

Versuch 96. (Spaltdestillat + 16% Naphthalin).

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

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

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

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

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

001443

VII-C - 58 -

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

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

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

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

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

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

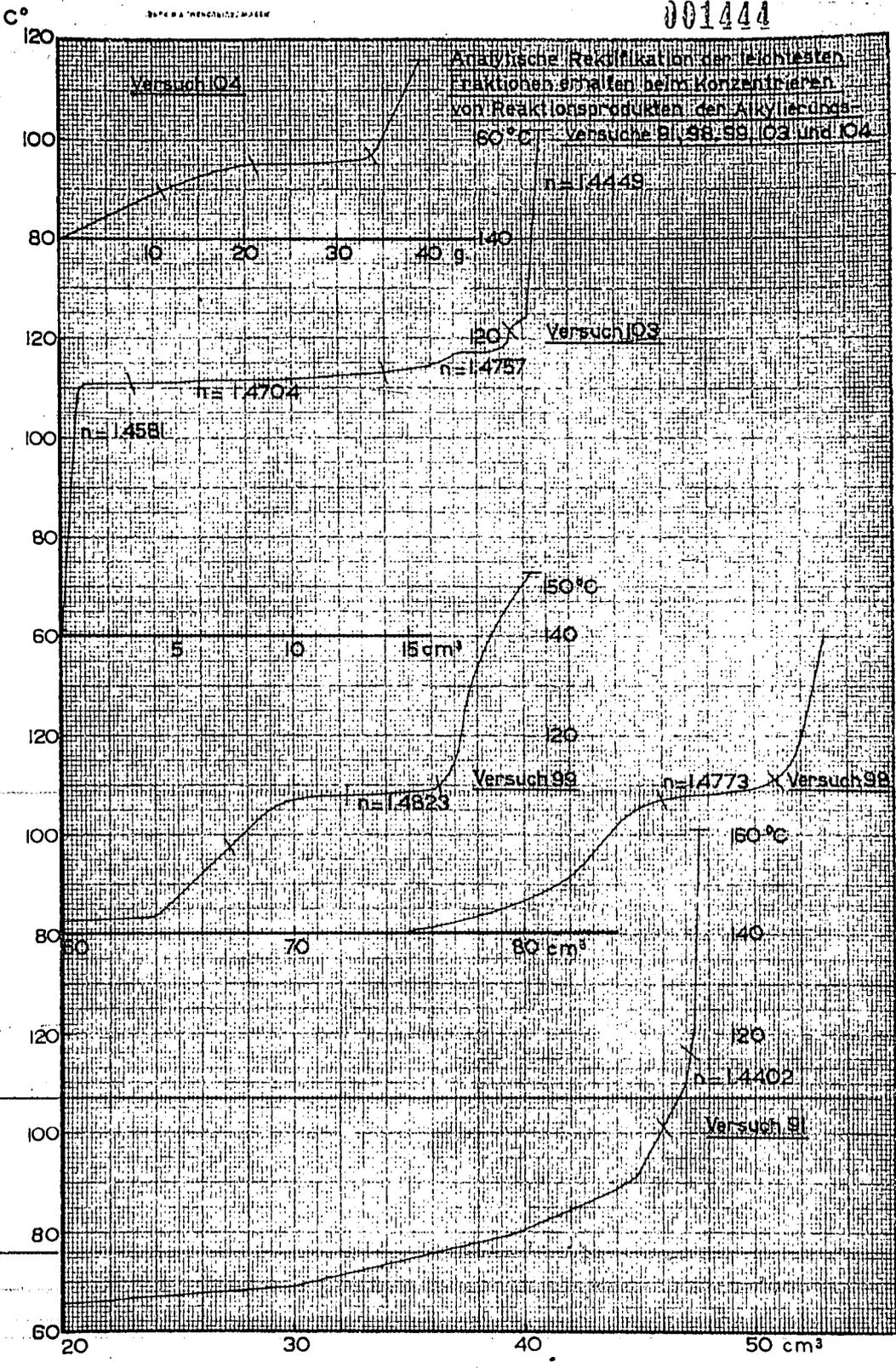
Versuche 101 und 102. (Olefinfraktionen 200-250°C und 75-130°C mit Kerex).

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

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

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

001444



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

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

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

SCHLUSSEFOLGERUNG:

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

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

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

## II. Ringanalyse von Alkylierungsprodukten.

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

TABELLE 1.

Muster n.	m.	$d_4^{20}$	$n_D^{20}$	AP (°C)	Ringe/ Mol.	% A	% N	% P
Spaltdestillat * 16%								
Naphthalin, Nr. 96	680	0,8999	1,5100	101	2,8 <sup>5</sup>	29	1	70
Do. hydriert	685	0,8828	1,4867	130,3	3,3	3	31	66
Abdest.Spaltdest. *								
16% Naphth. Nr. 97	660	0,9013	1,5110	100	2,7 <sup>5</sup>	29	1	70
Do. hydriert	710	0,8860	1,4899	124,7	3,6	9	27	64
Fraktion 200-250°C *								
8 Mol. Naphth. Nr. 100	1075	0,8731	1,4930	135	1,8	17	-5 <sup>1)</sup>	88
Do. hydriert	1050	0,8636	1,4788	149,4	2,6	3	14	85

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

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

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

2) UNTERSUCHUNGSTHEMA: EINFLUSS VERSCHIEDENER ZUSATZE  
AUF DIE POLYMERISATION VON SPALT-  
DESTILLAT UND AUF DIE EIGENSCHAF-  
TEN DER POLYMERISATE.

Ringanalyse der Polymerisationsprodukte.

EINLEITUNG:

In einem der vorigen Berichte (Seite VII-C-13) haben wir den Einfluss des Zusatzes von Cyclohexen und Hexadien-2.4 auf die Polymerisationsprodukte von Rhenania Spaltdestillat (V 1194 = TMC 2731) festgestellt. Von den erhaltenen Ölen haben wir jetzt Ringanalysen ausgeführt (Methode E 18). Dabei wurden geprüft: das normalerweise bereitete synthetische Öl (vom Schlamm abgesenkt, Öl A), das mit Benzin aus dem Schlamm extrahierte Öl (B) und das aus dem Schlamm selbst durch Behandlung mit NaOH bereitete Öl (C).

ZUSAMMENFASSUNG DER UNTERSUCHUNG:

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

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

Zum Vergleich mit den genannten Versuchen mit Cyclohexen (Nr. 78)- und Hexadien-2.4- (Nr. 79)-Zusatz wurden auch einige normale synthetische Öle aus demselben Rhenania Spaltdestillat untersucht. Dabei bezieht sich Versuch 90 auf eine Polymerisation des betreffenden Destillats nach längerer Lagerung, die Versuche 33, 34 und 59 beziehen sich auf Polymerisationen vor dieser Lagerung (siehe Seite VII-D-23). Die Versuche 78 und 79 sind mit Nr. 90 zu vergleichen. Von einem Parallelversuch von Nr. 90 haben wir das Schlammöl aufgearbei-

001448

VII-C - 62 -

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

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

TABELLE 1.

	Mol. Gew.	$d_4^{20}$	$n_D^{20}$	AP (°C)	Ringe/Mol.	% A	% N	% P	$\frac{A}{A+N}$
33	1070	0,8785	1,4885	140,6	3,7	9	20	71	31
34	1080	0,8772	1,4879	140,8	3,7	9	19	72	33
59	1050	0,8800	1,4886	140,6	3,8	8	22	70	26
59 hydriert	1030	0,8724	1,4830	148,4	3,0	(2,2)	(22)	76	-
78 A Cyclohexen	1007	0,8757	1,4866	137,4	3,4	9	18	73	33
78 A hydriert	950	0,8703	1,4814	145,0	3,0	(2,5)	(24)	74	-
78 B	956	0,8784	1,4882	136,5	3,2	8	20	72	28
78 C hydriert	724	0,9215	1,5059	118,6	4,6	(9)	(44)	47	-
79 A Hexadjen-2,4	1010	0,8752	1,4872	139,0	3,2	9	17	74	35
79 A hydriert	1010	0,8713	1,4816	146,5	3,4	(2,7)	(25)	72	-
79 B	960	0,8770	1,4879	140,0	3,0	7	19	74	27
79 C hydriert	850	0,8987	1,4941	136,7	4,6	(2,7)	(0,3)	54	-
90 (normal)	973	0,8704	1,4848	141,0	2,6	7	15	78	33
90 hydriert	950	0,8665	1,4799	147,0	2,6	(1,6)	(21)	77	-
95 D hydriert	890	0,8879	1,4897	139,0	4,0	(4)	(54)	62	-

Diese Zahlen geben Anlass zu den folgenden bemerkungen:

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

001449

VII-C - 63 -

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

Wir hatten 5 Gew.% Cyclohexen zugesetzt. Auf die gemessenen Molekulargewichte von 950-1000 (entsprechend  $C_{70}$ ) bedeutet dies 3,5 C-Atome pro Molekül in Ringstruktur, bei einem Sechsring also 0,6 Ringe pro Molekül!

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

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

#### SCHLUSSFOLGERUNG:

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

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

001450

VII-D - 29 -

März 1944.

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

(Ir. J. Verheus)

UNTERSUCHUNGSTHEMA: BEHANDLUNG VON SPALTDESTILLATEN  
MIT CHEMISCHEN AGENZIEN.

EINLEITUNG:

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

Weiter wurde der Effekt einer Vorbehandlung mit Zinkchlorid studiert.

ZUSAMMENFASSUNG DER UNTERSUCHUNG:

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

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

SCHLUSSFOLGERUNG:

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

001451

VII-D - 30 -

Polymerisationseigenschaften besitzt als das ursprüngliche Spaltdestillat.

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

GEPLANTE WEITERE UNTERSUCHUNG:

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

001452

30/1439  
54

GEHEIM.

Amsterdamer Laboratorium der N.V. De Bataafsche  
Petroleum Maatschappij

Monatsbericht April 1944.

UNTERSUCHUNGEN ARBEITSPLAN RHENANIA OSSAG  
MINERALOELWERKE A.G.

001452

30/1439  
54

GEHEIM.

Amsterdamer Laboratorium der N.V. De Bataafsche  
Petroleum Maatschappij

Monatsbericht April 1944.

UNTERSUCHUNGEN ARBEITSPLAN RHENANIA OSSAG  
MINERALOELWERKE A.G.

## S C H L Ü S S E L

=====

Seite

- I A Analyse und Kennzeichnung von festen Paraffinkohlenwasserstoffen
- B Analyse von Spaltdestillaten, Trennung von  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  Di-Olefinen
- C Einfluss von Spaltbedingungen auf die Polymerisationsfähigkeit und Viskosität der Syntheseöle
- D Einfluss der Polymerisationsbedingungen auf die Synthese
- E Trennung von Spaltdestillaten in wasserstoffarme und wasserstoffreiche Komponenten und deren Einfluss auf die Polymerisation
- F Behandlung von Spaltdestillaten mit selektiven Lösungsmitteln
- II Verbesserung der Schmierwirkung und Hochdruckeigenschaften von Mineralölen durch Dopezusatz
- III Konstitution von Schmierölen 230-245
- IV Vorkatalisierung
- V Katalysierung
- VI Die kontinuierliche Herstellung von Kalkseifenfetten 27
- VII SYNTHESE
- a Analyse und Kennzeichnung der Grundstoffe für die Spaltung der Grundstoffe für die Polymerisation der Syntheseöle
- b Spalten  
Einfluss der Grundstoffe und der Spaltbedingungen auf die Zusammensetzung und Polymerisationsneigung der Spaltdestillate
- c Polymerisieren 64-80  
Einfluss der Polymerisationsbedingungen und der Zusätze von flüssigem Kohlenwasserstoff- oder Nichtkohlenwasserstoffmaterial auf den Polymerisationsvorgang und die Eigenschaften der Polymerisate

001454

- 2 -

Seite

- |   |   |       |
|---|---|-------|
| D | Ausscheidung unerwünschter Komponenten aus den Grundstoffen der Spaltung oder Polymerisation            | 31-32 |
| E | Gaspolymerisation   |       |
| F | Herstellung synthetischer Schmieröle auf anderem Wege als durch Spalten und Polymerisieren mit $AlCl_3$ |       |

Betriebsnr. C/1900/9040.

K 7651 402

001455

III - 230 -

April 1944.

III. KONSTITUTION VON SCHMIERÖLEN.

(Dr.G.W.Nederbragt)

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

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

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

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

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

ZUSAMMENFASSUNG DER UNTERSUCHUNG:

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

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

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

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

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

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

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

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

sodass geschrieben werden kann:

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

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

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

sodass in (6)  $P$  eliminiert werden kann:

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

3. Das scheinbare Gewicht des Fallkörpers, d.h. die Gewichts-differenz zwischen Fallkörper und verdrängter Flüssigkeit macht Gleichgewicht mit  $PO_2$ , dem Druck unter dem Fallkörper mal eine Oberfläche  $O_2$ , gekennzeichnet durch  $\frac{dv}{dO} = 0$ , also nach (3)  $PO - K$ . Daraus folgt also, dass  $K$  dem scheinbaren Gewicht des Fallkörpers gleich ist.

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

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

oder mit Hilfe von (8):

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

oder wohl

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

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

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

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

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

$$KV = (\rho_v - \rho_o) O_1 l g V \dots \dots \dots (17)$$

Mit Hilfe von (15) und  $dO = O_2 dx$  wird gefunden:

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

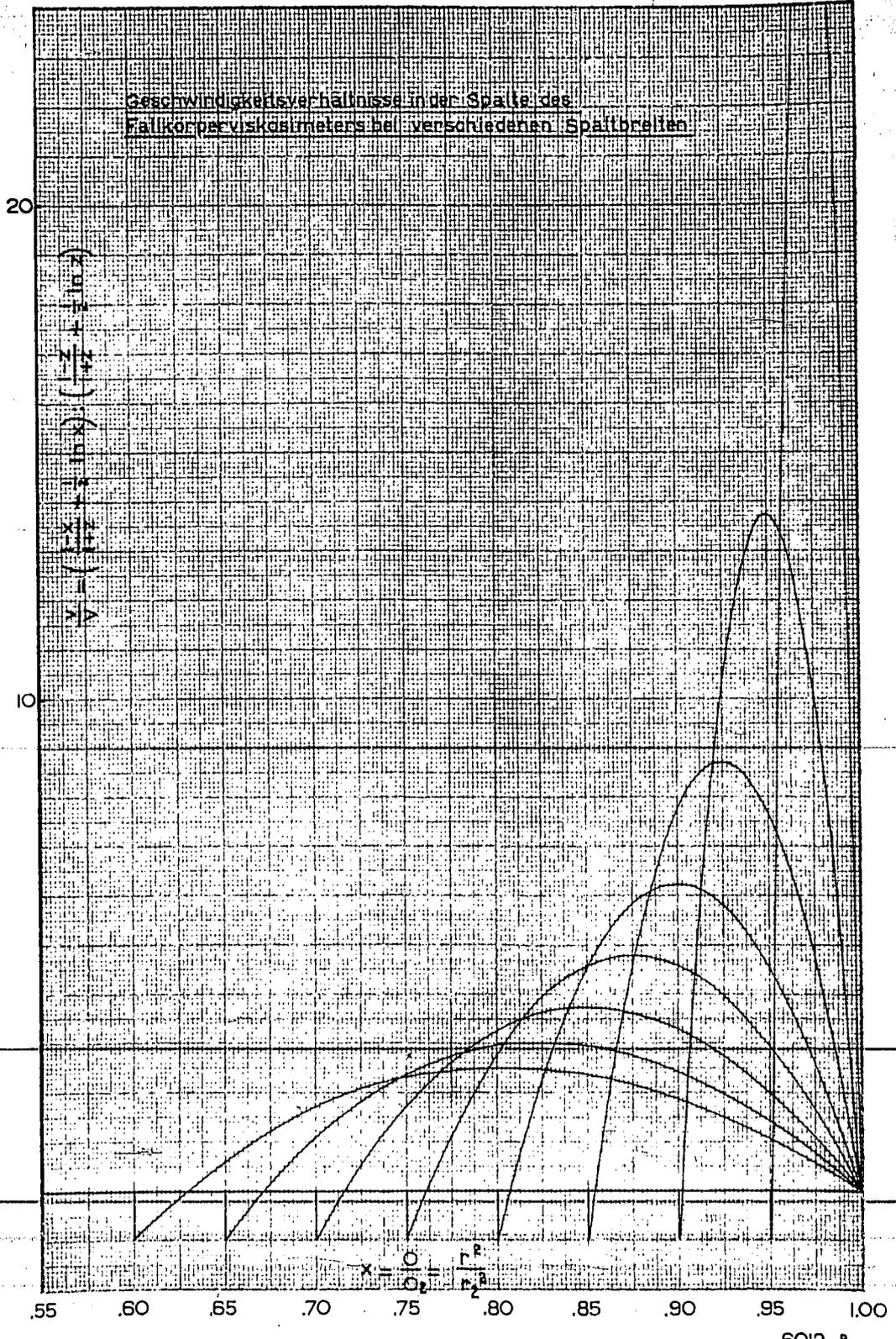
Das Integral in (18) wurde für eine Anzahl Werte von z berechnet, indem erst für eine genügende Anzahl Punkte das Integrand ausgerechnet wurde. Die Werte sind in nachstehender Tabelle zusammengefasst. Darauf war auch einfach zu berechnen bei welchen Werten von

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

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

001459

Geschwindigkeitsverhältnisse in der Spalte des  
Fallkörperviskosimeters bei verschiedenen Spaltbreiten



6012-B<sub>4</sub>

$z = \frac{r_1}{r_2} = \frac{0_1}{0_2}$	$\frac{1-z}{1+z} : \left( \frac{1-z}{1+z} + \frac{1}{2} \ln z \right) + \frac{1}{2z} \int_0^1 \left( \frac{1-x}{1+x} + \frac{1}{2} \ln x \right)^2 dx$	$\int_0^1 \left( \frac{1-x}{1+x} + \frac{1}{2} \ln x \right)^3 dx$	$V \sqrt{\frac{p_0}{\rho_0 v^2 - c_0^2}} = \frac{1000}{3} \frac{1}{d} \sqrt{\frac{1}{20(\rho_0 v^2 - c_0^2)}} \cdot 1000 \frac{g}{cm^3}$ wobei die kin. Energie 1 % befreigt	$\frac{1}{20(\rho_0 v^2 - c_0^2)} \cdot 1000 \frac{g}{cm^3}$
0,60	46	2,16	1,680	1,00
0,65	65	3,16	1,562	0,729
0,70	94	4,81	1,456	0,513
0,75	146	7,04	1,357	0,343
0,80	241	13,4	1,273	0,211
0,85	454	26,1	1,196	0,114
0,90	1080	64,7	1,124	0,049
0,95	4500	272	1,0606	0,0118

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

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

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

Hieraus wurde

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

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

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

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

An der wand des Fallkörpers wird der letzte Teil

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

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

Wir gehen jetzt dazu über in den Formeln die passenden numerischen Werte auszufüllen. Durch Auswägen mit Quecksilber wurde für den mittleren Durchmesser der Kapillare der Wert 0,1010 cm festgestellt. Bisher wurden zwei verschiedene Fallkörper mit einem Durchmesser von 0,090 cm benutzt, sowie ein Fallkörper mit einem Durchmesser von 0,080 cm. Mit Hilfe von (15) berechnete Fallgeschwindigkeiten in Wasser erweisen sich als mehr als 10% höher als die gemessenen Werte. Dies wird verursacht durch den spitzen Kopf der Fallkörper, der es erforderlich macht einen kleineren Durchmesser einzusetzen als den des zylindrischen Teils.

001462

III - 236 -

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

für Fallkörper von 0,090 cm	(Eichkonstante 0,00487)	0,0887 cm
" " " 0,090 "	" 0,00510)	0,0886 "
" " " 0,080 "	" 0,0275 )	0,0785 "

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

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

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

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

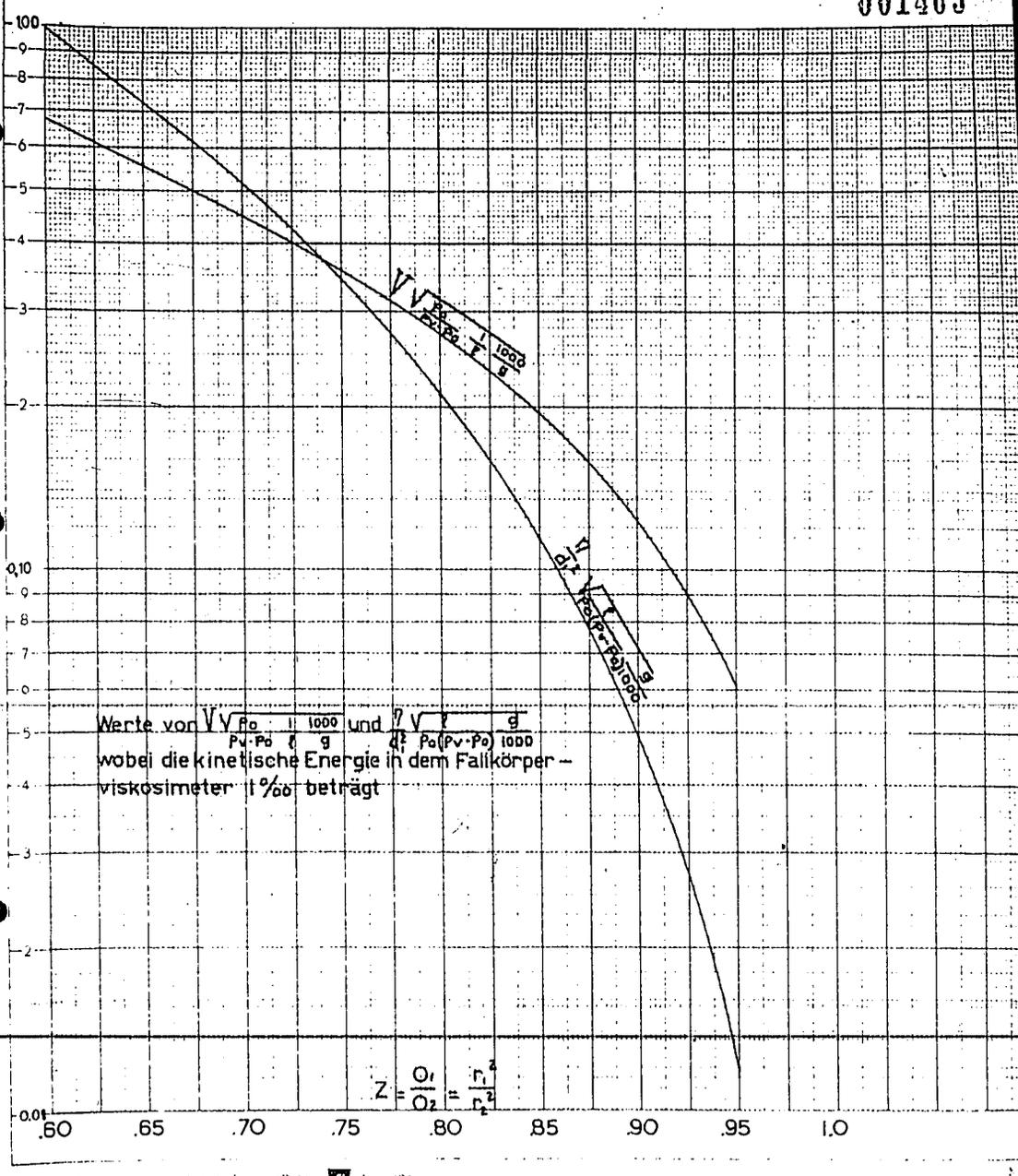
#### SCHLUSSEFOLGERUNG:

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

#### GEPLANTE WEITERE UNTERSUCHUNG:

Der Viskositätsverlauf einiger alkylierter Naphthaline wird geprüft werden.

001463



Copyright Carl Schleicher & Schül, Dorer (Rhd) 14. 376

6013-B4



x	-1/2 ln x	z = 0,90				z = 0,95			
		I	II	III	IV	I	II	IV	
.90	.0526803	.0263316	-.0000487	-1	1				
.905	.0499101	.0500000	+.000090	-1,85	6				
.91	.0471553	.0473684	+.000213	4,37	94				
.915	.0444156	.0447368	321	6,59	286				
.92	.0416908	.0421053	414	8,50	614				
.925	.0389808	.0394737	493	10,12	1037				
.93	.0362854	.0368421	557	11,44	1496				
.935	.0336044	.0342105	606	12,44	1927				
.94	.0309376	.0315789	641	13,16	2280				
.945	.0282882	.0289474	662	13,59	2512				
.95	.0256467	.0263158	669	13,74	2592				
.955	.0230219	.0236942	662	13,59	2512				
.96	.0204110	.0210526	642	13,18	2291				
.965	.0178136	.0184211	607	12,46	1936				
.97	.0152296	.0157995	560	11,50	1521				
.975	.0126589	.0131579	499	10,25	1076				
.98	.0101013	.0105263	425	8,73	665				
.985	.0075569	.0079947	338	6,94	334				
.99	.0050262	.0052632	238	4,09	117				
.995	.0025062	.0026316	125	2,57	17				
		kolom IV = 116,5				kolom IV = 116			
		116,5				116			
		Z				Z			
		64,7				272			

001466

III - 239 -

April 1944.

III. KONSTITUTION VON SCHMIERÖLEN.

(M.J. van der Zijden)

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

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

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

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

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

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

Oxydationsversuche in gusseisernen Schalen.

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

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

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

Oxydationsversuche in gusseisernen Schalen  
bei 250°C

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

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

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

b. Oxydationsversuche in Glas bei 200°C.

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

001468

III - 241 -

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

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

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

#### Korrosion.

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

	Korrosion auf Cd-Ni pro 4 cm <sup>2</sup> (3 St., 170°C, 4.4 k/cm <sup>2</sup> )	Säurezahl nach Versuch
Polyester von Hexan Diol und Adipinsäure	80 mgr	25
Glykol	5 "	0.4
Glyzerin	5 "	0.6

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

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

April 1944.

III. KONSTITUTION VON SCHMIERÖLEN.

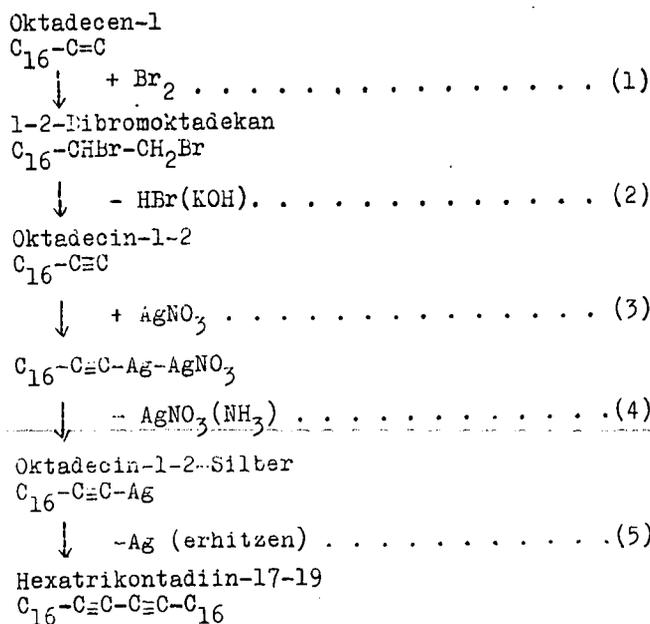
(Dr. G. Verberg)

UNTERSUCHUNGSTHEMA: SYNTHESE VON REINEN KOHLENWASSERSTOFFEN.

Bereitung von Hexatriakontadiin 17-19.

EINLEITUNG:

Wir werden diesen Stoff nach untenstehendem Schema bereiten:



ZUSAMMENFASSUNG DER UNTERSUCHUNG:

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

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

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

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

SCHLUSSFOLGERUNG:

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

1) Helv.chim.acta 1937, 20, 1179.

April 1944.

VI. DIE KONTINUIERLICHE  
HERSTELLUNG VON KALKSEIFENFETTEN.

(Dipl. Ing. R. de Bruyn)

EINLEITUNG:

Wegen Krankheitsfall konnte der Arbeitsplan nicht erledigt werden.

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

ZUSAMMENFASSUNG DER UNTERSUCHUNG:

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

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

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

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

Der Kalkbreiapparat wurde ganz öldicht gemacht.

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

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

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

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

GEPLANTE WEITERE UNTERSUCHUNG:

Siehe Märzbericht.

April 1944.

VII-C. POLYMERISIEREN.

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

UNTERSUCHUNGSTHEMA: DER REAKTIONSMCHANISMUS DER OLEFIN-POLYMERISATION.

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

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

1. Kettenreaktion
2. Stufenreaktion.

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

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

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

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

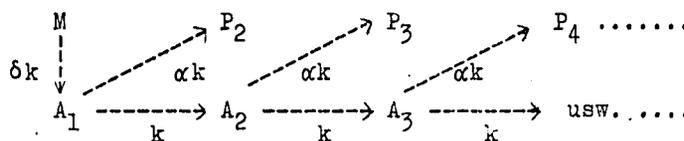
Bei einer Kettenreaktion bleibt das Verhältnis der Mengen der verschiedenen Polymere immer gleich, in welchem Stadium der Reaktion wir dies auch bestimmen mögen (vorausgesetzt, dass Kettenanwachs- und Abbruchreaktion in gleicher Weise von der Olefinkonzentration abhängen).

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

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

## 1. Kettenreaktion. Kinetische Berechnung.

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



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

Dieses Schema besagt also:

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

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

Kennzeichnend für eine Kettenreaktion ist nun, dass

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

Dieses Reaktionsschema gibt Anlass zu den nachfolgenden Reaktionsgleichungen:

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

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

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

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

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

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

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

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

dz

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

$c_1 = 1 - \frac{1+2\alpha}{\alpha} y$	$a_1 = \frac{\delta}{1+\alpha}$	} (3)
$c_2 = \frac{\alpha}{1+\alpha} y$	$a_2 = \frac{\delta}{(1+\alpha)^2}$	
$c_3 = \frac{\alpha}{(1+\alpha)^2} y$	$a_3 = \frac{\delta}{(1+\alpha)^3}$	
$c_n = \frac{\alpha}{(1+\alpha)^{n-1}} y$	$a_n = \frac{\delta}{(1+\alpha)^n}$	
$\sum c = 1 - \frac{1+\alpha}{\alpha} \cdot y$	$\sum a = \frac{\delta}{\alpha}$	

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

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

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

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

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

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

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

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

$$y = \frac{\alpha}{1+2\alpha} \quad ')$$

In unseren Gleichungen für c eingesetzt, ergibt dies nunmehr:

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

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

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

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

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

## 2. Kettenreaktion. Berechnung nach Wahrscheinlichkeitsrechnung.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Diese Summe ist

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

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

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

sodass die allgemeine Form für die Konzentration eines Polymers wird:

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

und das mittlere Molekulargewicht

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

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

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

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

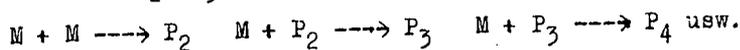
$$G_x = \frac{1 + x\alpha}{(1+2\alpha)(1+\alpha)^{x-2}}$$

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

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

### 3. Stufenpolymerisation. Kinetische Berechnung.

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



001482

BRUNNEN

Verteilung der Polymere bei  
Polymerisationsreaktionen

Konzentration

0.4

Stufenreaktion (grammen)

0.3

0.2

Stufenreaktion (grmol)

0.1

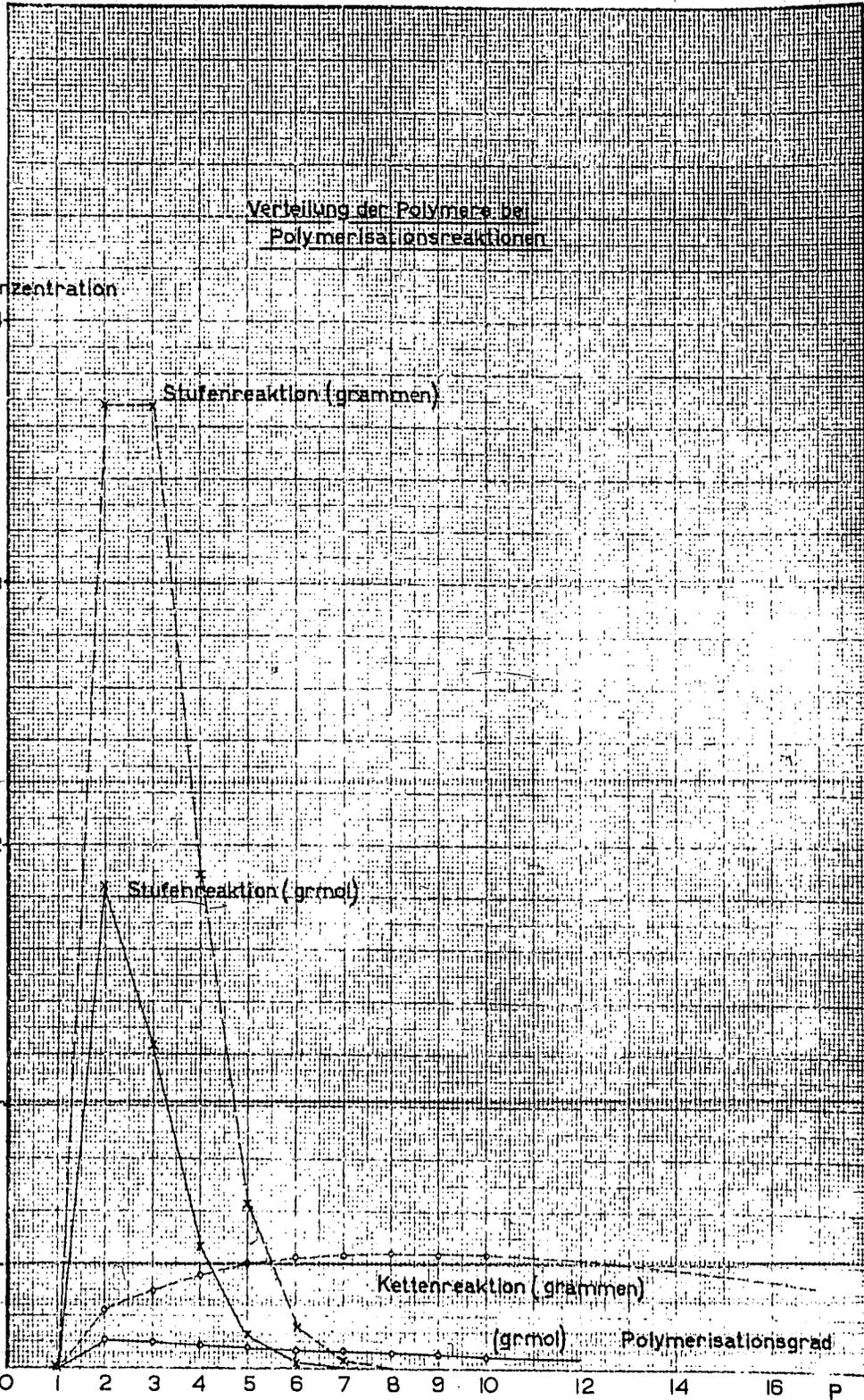
Kettenreaktion (grammen)

(grmol)

Polymerisationsgrad

0 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 12 14 16 P

6017 - B4



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

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

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

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

Der erste Satz Gleichungen wird dann zurückgeführt auf:

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

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

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

$$\begin{aligned} \text{Setzt man } c_1 &= e^{-z}(a_1 z^n + b_1 z^{n-1} \dots + p_1 z + q_1) \\ c_2 &= e^{-z}(a_2 z^n + b_2 z^{n-1} \dots + p_2 z + q_2) \\ &\text{ usw.} \end{aligned}$$

so kommt man wohl zu einer Lösung.

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

Ausführung der beschriebenen Methode gibt die Lösungen:

$$\begin{aligned} c_1 &= e^{-z} (1-z) \\ c_2 &= e^{-z} \left( z - \frac{z^2}{2!} \right) \\ c_3 &= e^{-z} \left( \frac{z^2}{2!} - \frac{z^3}{3!} \right) \\ &\dots \\ c_n &= e^{-z} \left( \frac{z^{n-1}}{(n-1)!} - \frac{z^n}{n!} \right) \end{aligned} \quad (8)$$

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Das mittlere Molekulargewicht des Reaktionsproduktes wird

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

In beigehendem Diagramm (6017-44) ist diese Verteilung der Polymere gleichfalls dargestellt.

#### 4. Vergleich der berechneten Reaktionsschemas.

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

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

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

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

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

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

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

5. Resultate der Polymerisationsversuche.

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

- Versuch-83, normal polymerisiert bei 40°C;  
 " 106, Polymerisation unterbrochen als etwa 30% des Olefins umgesetzt worden war;  
 " 107, Polymerisation nach völliger Reaktion fortgesetzt mit extra AlCl<sub>3</sub>;  
 " 105, in Benzin verdünnt polymerisiert.

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

001487

VII-C - 78 -

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

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

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

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

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

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

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

Die Stufenpolymerisation hätte ergeben müssen

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

also viel niedriger als den gefundenen Wert.

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

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

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

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

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

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

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

#### SCHLÜSSFOLGERUNG:

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

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

001490

VII-D - 31 -

April 1944.

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

(Ir. J. Verheus)

UNTERSUCHUNGSTHEMA: BEHANDLUNG VON SPALTDESTILLATEN  
MIT CHEMISCHEN AGENZIEN.

EINLEITUNG:

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

ZUSAMMENFASSUNG DER UNTERSUCHUNG:

Die Vorbehandlung mit Chlor wurde wie folgt ausgeführt:

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

Das oben beschriebene Verfahren wurde auf die nachfolgenden Spaltdestillatmuster angewandt:

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

001491

VII-D - 32 -

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

SCHLUSSFOLGERUNGEN:

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

GEPLANTE WEITERE UNTERSUCHUNG:

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



001493

30 / HABG  
55

GEHEIM.

Amsterdamer Laboratorium der N.V. De Bataafsche  
Petroleum Maatschappij

Monatsbericht Mai

UNTERSUCHUNGEN ARBEITSPLAN RHENANIA OSSAG  
MINERALOELWERKE A.G.

001494

## S C H L Ü S S E L

=====

Seite

I A	Analyse und Kennzeichnung von festen Paraffinkohlenwasserstoffen	
B	Analyse von Spaltdestillaten, Trennung von $\alpha$ , $\beta$ , $\gamma$ 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	244 - 250
IV	Voltolisierung	
V	Papierleimung	
VI	Die kontinuierliche Herstellung von Kalkseifenfetten	28 - 29
VII	<u>SYNTHESE</u>	
A	Analyse und Kennzeichnung der Grundstoffe für die Spaltung der Grundstoffe für die Polymerisation der Syntheseöle	57 - 60
B	<u>Spalten.</u> Einfluss der Grundstoffe und der Spaltbedingungen auf die Zusammensetzung und Polymerisationseignung der Spaltdestillate	
C	<u>Polymerisieren.</u> Einfluss der Polymerisationsbedingungen und der Zusätze von flüssigem Kohlenwasserstoff- oder Nichtkohlenwasserstoffmaterial auf den Polymerisationsvorgang und die Eigenschaften der Polymerisate	81 - 88

001495

- 2 -

Seite

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

Betriebsnr. 0/1900/0040.

K 7651 402

001496

III - 244 -

Mai 1944.

III. KONSTITUTION VON SCHMIERÖLEN.

(Dr. G. W. Nederbragt)

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

Geprüft wurde der Viskositätsverlauf von zwei synthetischen Ölen, die von Herrn Drs. Tadema durch Alkylierung von Naphthalin erhalten worden waren.

Das eine Öl, PR 73 B, Konz. II, hatte wenige lange paraffinische Ketten pro Molekül, das andere Öl, PR 77 Konz. II dagegen, viele kurze Ketten pro Molekül.

ZUSAMMENFASSUNG DER UNTERSUCHUNG:

Dichten und Viskositäten wurden gemessen. Die Dichten wurden mit Hilfe eines Pyknometers von etwa 1 cm<sup>3</sup> mit langem kalibriertem Stiel bestimmt. Die Viskositäten wurden mit dem Fallkörperviskosimeter gemessen. Es wurde ein Fallkörper mit 0,8 mm Ø benutzt.

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

Temp.	Dichte	Dyn. Visk.	Kin. Visk.
50.0°C	0.8660	103.6 cp	119.7 cS
80.0	0.8478	31.9	37.7
130.0	0.8173	8.69	10.83
180.0	0.7862	3.69	4.69
240.0	0.7487	1.82	2.43
300.0	0.7103	1.07	1.50

Dichte und Viskosität (Fallkörper) von  
synthetischen Öl mit kurzen paraffinischen Ketten.

Temp.	Dichte	Dyn. Visk.	Kin. Visk.
50.0	0.8633	218.4	253.0
80.0	0.8464	49.2	58.1
130.0	0.8133	9.74	11.98
180.0	0.7809	3.56	4.56
240.0	0.7418	1.59	2.14
300.0	0.7012	0.87	1.25

Mit Hilfe der Abbildung Nr. 5826-3-B2 aus dem Augustbericht 1943, Seite III-145, wurden die Molekulargewichte der normalen Paraffine mit denselben Viskositäten wie die synthetischen Öle bestimmt.

001497

III - 245 -

Synthetisches Öl aus Naphthalin

	<u>mit langen Ketten</u>	<u>mit kurzen Ketten</u>
Par. Äq. bei 50°C	1080	1440
" " " 80 "	980	1195
" " " 130 "	880	930
" " " 180 "	812	790
" " " 240 "	770	712
" " " 300 "	737	655

Das synthetische Öl mit langen paraffinischen Ketten besitzt also eine wesentlich flachere Viskositätskurve als das Öl mit kurzen Seitenketten.

SCHLUSSFOLGERUNG:

Zu versuchen ist Öle mit konstantem paraffinischem Äquivalent zu bereiten. Das Öl mit den langen Ketten ist dem Ziel wesentlich näher als das Öl mit den vielen kurzen Ketten.

GEPLANTE WEITERE UNTERSUCHUNG:

Der Viskositätsverlauf der hydrierten Produkte wird untersucht werden.

301498

III - 246 -

Mai 1944.

III. KONSTITUTION VON SCHMIERÖLEN.

(Dr.G.W.Nederbragt)

UNTERSUCHUNGSTHEMA: DAS CHROMATOGRAPHIEREN VON MINERALÖLEN.

EINLEITUNG:

Im Februarbericht wurde ein Perkolationsversuch beschrieben, wobei der Erde, Kieselgur, eine Extraktionsflüssigkeit, nämlich mit Wasser gesättigter Isoamylalkohol, zugegeben worden war. Es wurde eine Farbstoffmischung auf die Säule gebracht, die in wässrigem Isoamylalkohol gelöst worden war; damit wurde auch nachgewaschen. Die Farbstoffe wurden teilweise getrennt. Eine gleichwertige Trennung wurde jedoch auch ohne Extraktionsflüssigkeit erhalten. In bezug auf die 5 mg Farbstoff war die Oberfläche der 30 g Kieselgur noch ziemlich gross und die Adsorption gut merkbar.

Nachstehend werden Versuche beschrieben mit grösseren Mengen Southern Öl als zu trennende Mischung. Die Wirksamkeit der Extraktionsflüssigkeit tritt deutlich hervor. Ausser Kieselgur wurde auch feiner Sand verwendet, wobei die Adsorption noch geringer sein wird.

ZUSAMMENFASSUNG DER UNTERSUCHUNG:

Furfurol und Isooktan wurden zusammengefügt, wobei zwei Schichten entstanden. Von der hauptsächlich aus Furfurol bestehenden Schicht wurden 15 cm<sup>3</sup> zu 30 g getrockneter Kieselgur hinzugefügt. Die mit Furfurol benetzte Kieselgur wurde in einem mit der Isooktansicht gefüllten Rohr von 3 cm Ø eingeschlämmt.

Es wurde versucht, mit der so präparierten Säule die Southern Fraktion VII, herrührend aus der Sammlung des Herrn Dr. J. J. Leendertse, zu trennen. Das mittlere Molekulargewicht der Fraktion war 417, der Brechungsindex 1,5292 bei 20°C.

Auf die Säule wurde 1.00 g Southern Öl gebracht, gelöst in 20 cm<sup>3</sup> mit Furfurol gesättigtem Isooktan; mit dieser Mischung wurde auch nachgewaschen.

001499

- III - 247 -

Menge Filtrat in cm <sup>3</sup>	Eingedampftes Filtrat in g	Brechungsindex bei 20°C
18	0,001	
18	0,001	
18	0,001	
18	0,006	
18	0,125	1,5062
18	0,328	1,5127
18	0,214	1,5233
18	0,107	1,5330
18	0,058	1,5438
18	0,037	1,555
100	0,077	
100	0,020	

Zum Vergleich wurde beim zweiten Versuch die Benetzung der Kieselgur mit Furfurol unterlassen und die Kieselgur ohne weiteres im Rohr, das mit Furfurol gesättigtes Isooktan enthielt, eingeschlämmt.

Wieder wurde 1.00 g Southern Öl auf die Säule gebracht, gelöst in mit Furfurol gesättigtem Isooktan, womit auch nachgewaschen wurde. Es stellte sich heraus, dass Überdruck nötig war um dieselbe Durchströmgeschwindigkeit zu erhalten wie im vorigen Versuch.

Menge Filtrat in cm <sup>3</sup>	Eingedampftes Filtrat in g	Brechungsindex bei 20°C
18	0,001	
18	0,001	
18	0,001	
18	0,001	
18	0,001	
18	0,002	
18	0,072	1,5170
18	0,55	1,5227
18	0,325	1,5301
18	0,033	
18	0,008	
18	0,002	

Beim ersten Versuch ist mit Furfurol extraktion ein besseres Resultat erzielt als beim zweiten Versuch mit Adsorption an unbeladenem Kieselgur.

Für einen weiteren Versuch wurden 250 g Sand mit einer Korngrösse von etwa 200  $\mu$  gereinigt. Dazu wurde vier Male mit heisserkonzentrierter Salzsäure und dann viele Male mit Leitungswasser und destilliertem Wasser gewaschen. Schliesslich wurde während 24 Stunden bei 110°C getrocknet.

Der Sand wurde trocken in die Perkolations Säule eingebracht; darauf wurde während 10 Minuten regelmässig geklopft.

001500

III - 248 -

Mit Isooktan gesättigtes Furfurol wurde auf die Säule gebracht; davon fanden 53 cm<sup>3</sup> ihren Weg zwischen dem Sand. Darauf wurde die Säule mit mit Furfurol gesättigtem Isooktan gespült. Vom ursprünglichen Furfurolzusatz blieben nun nur 13 cm<sup>3</sup> im Sand.

Am nächsten Tag wurde auf diese Säule 1.00 g Southern Öl gebracht, gelöst in 20 cm<sup>3</sup> mit Furfurol gesättigtem Isooktan, womit auch nachgewaschen wurde.

Die Durchströmgeschwindigkeit war etwa 15 cm<sup>3</sup> pro Minute und also so gross, dass ungefähr pro Minute eine Fraktion aufgefangen wurde.

Menge Filtrat in cm <sup>3</sup>	Eingedampftes Filtrat in g	Brechungsindex bei 20°C
15	0,001	
15	0,002	
15	0,079	1,5019
15	0,314	1,5108
15	0,341	1,5166
15	0,164	1,5340
15	0,026	
90	0,050	

Mit der ersten Fraktion kamen 5 cm<sup>3</sup> Furfurol mit, die wahrscheinlich während der Nacht in den unteren Teil der Säule gesunken waren.

Mit weiteren Fraktionen kam noch einige Male 0,5 cm<sup>3</sup> aus der Säule, sodass damit zu rechnen ist, dass während der Extraktion etwa 7 cm<sup>3</sup> Furfurol in der Säule anwesend sind.

Ein vierter Versuch kann mit wenigen Worten erledigt werden. Die Versuchsbedingungen waren wie beim dritten Versuch, nur mit dem Unterschied, dass das Rohr schief gestellt wurde. Beabsichtigt wurde, eine niedrigere Durchströmgeschwindigkeit und geringere Setzung des Furfurols zu erzielen. Die Ergebnisse waren unbefriedigend. Die Trennung wurde ungünstig beeinflusst durch Passieren eines Teils des Musters durch offen gebliebene Kanäle oben am geneigten Rohr entlang.

#### SCHLUSSFOLGERUNG:

Es wurde ein deutliches Beispiel erhalten einer Extraktion eines Oles durch Furfurol, womit Kieselgur oder Sand beladbar worden war.

#### GEPLANTE WEITERE UNTERSUCHUNG:

Suchen nach den Bedingungen einer besseren Trennung.

001501

III - 249 -

Mai 1944.III. KONSTITUTION VON SCHMIERÖLEN.

(M.J. van der Zijden)

UNTERSUCHUNGSTHEMA: MESSVERFAHREN FÜR OXYDATIONSBE-  
STÄNDIGKEIT UND KORROSION.Oxydationsbeständigkeit.

a. Aus dem vorigen Monatsbericht ging hervor, dass bei den Oxydationsversuchen bei 250°C keine Differenz zwischen CY<sub>2</sub> und BE<sub>3</sub> hervortrat, während die Oxydationszeit nahezu der bei 300°C gleich war.

Es kam uns angebracht vor, die Versuche mit diesem Öl bei noch niedrigeren Temperaturen zu wiederholen.

Oxydationsversuche in gusseisernen  
Schalen bei 200°C.

	Versuch beendet nach	Verdamp- fungsver- lust
BE <sub>3</sub>	30 St.	80%
Duplo	45 "	85%
CY <sub>2</sub>	24½ "	68%
Duplo	24 "	70%

Daraus ist ersichtlich, dass unter diesen Umständen BE<sub>3</sub> wesentlich beständiger ist als CY<sub>2</sub>. Dieses unerwartete Ergebnis ist vermutlich darauf zurückzuführen, dass der Oxydationsschlamm aus BE<sub>3</sub> sich auf den Boden der Versuchsschale absetzt. Das restliche Öl bleibt dann ziemlich dünn. Bei CY<sub>2</sub> scheidet sich kein Schlamm ab und verdickt sich das Öl viel schneller als BE<sub>3</sub>. Wir wollen nun auch einige andere Öle bei 200°C oxydieren.

b. Oxydationsversuche in Glas bei 200°C.

Wir oxydierten Weissöl und einige reine Stoffe mit der abgeänderten B.A.M.-Apparatur.

Dabei wurden die folgenden Werte gefunden:

III - 250 - 001502

	frischer Stoff	Nach Oxydation 2 x 6 Stunden bei 200°C	
<u>Weissöl</u>			
Visk. in cS bei 50°C	37.0	93	Duplo 85
Säurezahl		5.0	" 5.0
Verseifungszahl		13.5	" 13.4
Unlöslich in 60/80 Benzin		0.04%	" 0.06%
<u>Heptylbenzen</u>			
Visk. in cS bei 50°C	1.5	2.5	
Säurezahl		13.0	
Verseifungszahl		41.0	
Unlöslich in 60/80 Benzin		0.09%	
<u>Dicetyläther</u>			
Visk. in cS bei 100°C	7.3	7.6	
Säurezahl		3.5	
Verseifungszahl		50	
Unlöslich in 60/80 Benzin		0.03%	
<u>Palmiton</u>			
Visk. in cS bei 100°C	4.9	8.1	
Säurezahl		13.1	
Verseifungszahl		51	
Unlöslich in 60/80 Benzin			bildet einen gummiartigen Niederschlag
<u>Palmitophenon</u>			
Visk. in cS bei 100°C	2.8	4.3	
Säurezahl		10.2	
Verseifungszahl		40	
Unlöslich in 60/80 Benzin		0.03%	
<u>Oktadecylalkohol</u>			
Visk. in cS bei 100°C	4.2	5.3	
Säurezahl		6.0	
Verseifungszahl		44.0	
Unlöslich in 60/80 Benzin		nihil	

Aus obigen Zahlen geht hervor, dass die untersuchten reinen Stoffe ebenso wie Weissöl bei Oxydation viel saure und verseifbare Produkte ergeben, aber sehr wenig in Benzin unlösliche Produkte bilden (Palmiton bildet als Ausnahme gummiartige Stoffe).

Oktadecylalkohol, der im Korrosionsapparat keine Säuren bildete und auch keine Korrosion gab, gibt bei obigen Oxydationsversuchen mehr Säuren als z.B. Dicetyläther, der sehr stark korrosiv war.

Diese Versuche werden fortgesetzt.

Korrosion.

Mit dieser Apparatur wurden keine Versuche durchgeführt.

Mai 1944.

## VI. DIE KONTINUIERLICHE HERSTELLUNG VON KALKSEIFENFETTEN.

(Dipl. Ing. R. de Bruyn)

### EINLEITUNG:

Wie im Märzbericht (Seite VI-26) bemerkt, beabsichtigen wir Versuch 31 zu wiederholen. Bei näherer Betrachtung haben wir darauf verzichtet, da es starke Andeutungen gab (siehe Seite VI-27), dass die Unregelmäßigkeiten im Säuregrad bei den Versuchen 28 bis einschl. 31 nicht auf Inhomogenität des verwendeten Kalks sondern auf die hohe Säurezahl des benutzten Spindelölraffinats die 0,7 betrug, zurückzuführen wären. Vermutlich sind bereits im Kalkbrei Naphthenseifen entstanden, die sehr zähe sind und störend auf die regelmäßige Funktionierung der Kalkbreipumpe gewirkt haben. Sogar die 1" Zirkulationsleitung des Kalkbreimischapparats verstopfte sich, was noch nicht vorgekommen war.

Wir gingen deshalb auf das beste verfügbare Öl über, nämlich auf ein Spindelöldestillat mit Säurezahl 0,3 und einer viel besseren Farbe. Damit traten keine Schwierigkeiten in bezug auf den Säuregrad auf.

### ZUSAMMENFASSUNG DER UNTERSUCHUNG:

Mit dem genannten neuen Öl stellten wir einen Versuch (32) an, der zur Feststellung der Duplizierbarkeit wiederholt wurde. Die Ergebnisse dieser beiden Versuche 32 und 33 sind in der üblichen Weise in Diagramm 6024-B4 dargestellt.

Mit Ausnahme des Wassergehaltes, der bei Versuch 32 infolge teilweise Verstopfung des Regulierventils des Trockners zu hoch war, sind die Ergebnisse sehr befriedigend.

Ein Nadelventil zur Regulierung des zu trocknenden Stammfettstromes, wie von uns angewandt, können wir für einen Produktionsapparat nicht empfehlen. Ein solches Ventil reagiert zu viel auf Viskosität und Druck, d.h. auf Säuregrad und Seifengehalt des Endproduktes. Man täte also besser eine regulierbare Pumpe anzuwenden.

Bei Versuch 34 wurde der Fettsäuregehalt von 15% auf 20% gesteigert. Die Ergebnisse findet man in Diagramm 6025-B4 dargestellt. Daraus ist ersichtlich, dass nach etwa 1½ Stunden ein neues Gleichgewicht erreicht wurde.

Die Temperaturen schwankten etwas infolge der Abnahme der durchströmenden Menge von 16 auf 12 kg/ Stunde.

Übrigens verlief der Versuch gut.

Der nächste Versuch, Nr. 35, misslang infolge eines Fehlers eines neuen Hilfsoperators, der mit Rücksicht auf einen geplanten Dauerversuch ausgebildet wurde.

Bei Versuch 36 wurde der Fettsäuregehalt von 20% auf 15% herabgesetzt. Die Resultate findet man in Diagramm 6026-B4. Der neue Seifengehalt stellte sich nun viel eher ein, nämlich in etwa einer Stunde, doch bei diesem Versuch trat, bereits bevor die Mischölpumpe auf 15% Fettsäure eingestellt wurde, eine Unregelmässigkeit im Temperaturverlauf auf, wodurch die Ablasstemperatur derart anstieg, dass der bereits bekannte grosse Unterschied zwischen Penetration geknetet und ungeknetet wieder eintrat. Die festgestellte Unregelmässigkeit im Temperaturverlauf bestand darin, dass etwa drei Viertelstunden nach Erreichen des Gleichgewichtes die Temperatur im Kühler III abzunehmen und die im Kühler IV anzusteigen anfing und sogar nach einer Stunde die Temperatur von Kühler IV die von Kühler III überstieg, obgleich das Kühlöl von Kühler III etwa 25°C höher war als das von Kühler IV.

Diese Temperaturschwankung war, soweit wir feststellen konnten, reell und konnte nicht auf die Messmethode zurückgeführt werden, wie eine Temperaturmessung des Fettes mittels eines Thermometers und eine Eichung der Thermolemente nachwies.

Man ist geneigt anzunehmen, dass die Hydratierung, die eine exotherme Reaktion sein müsste, plötzlich von Kühler III auf Kühler IV übersprungen wäre.

Nun ist es schon sehr merkwürdig, dass die Hydratierung unter etwa 80°C liegen würde, d.h. unter Maximaltemperatur die im Kühler herrschte als die Schwankung eintrat.

Ausserdem weist eine ungefähre Berechnung nach, dass bei der Hydratierung von 1 kg 20% Fett etwa 8 kcal freikommen müssten, was unannehmbar ist.

Wir haben diese Erscheinung denn auch noch nicht erklären können.

#### SCHLUSSFOLGERUNGEN:

Wir führten 5 Versuche aus, die sämtlich ohne mechanische Störung verliefen; dabei wurde eine gute Duplizierbarkeit gefunden.

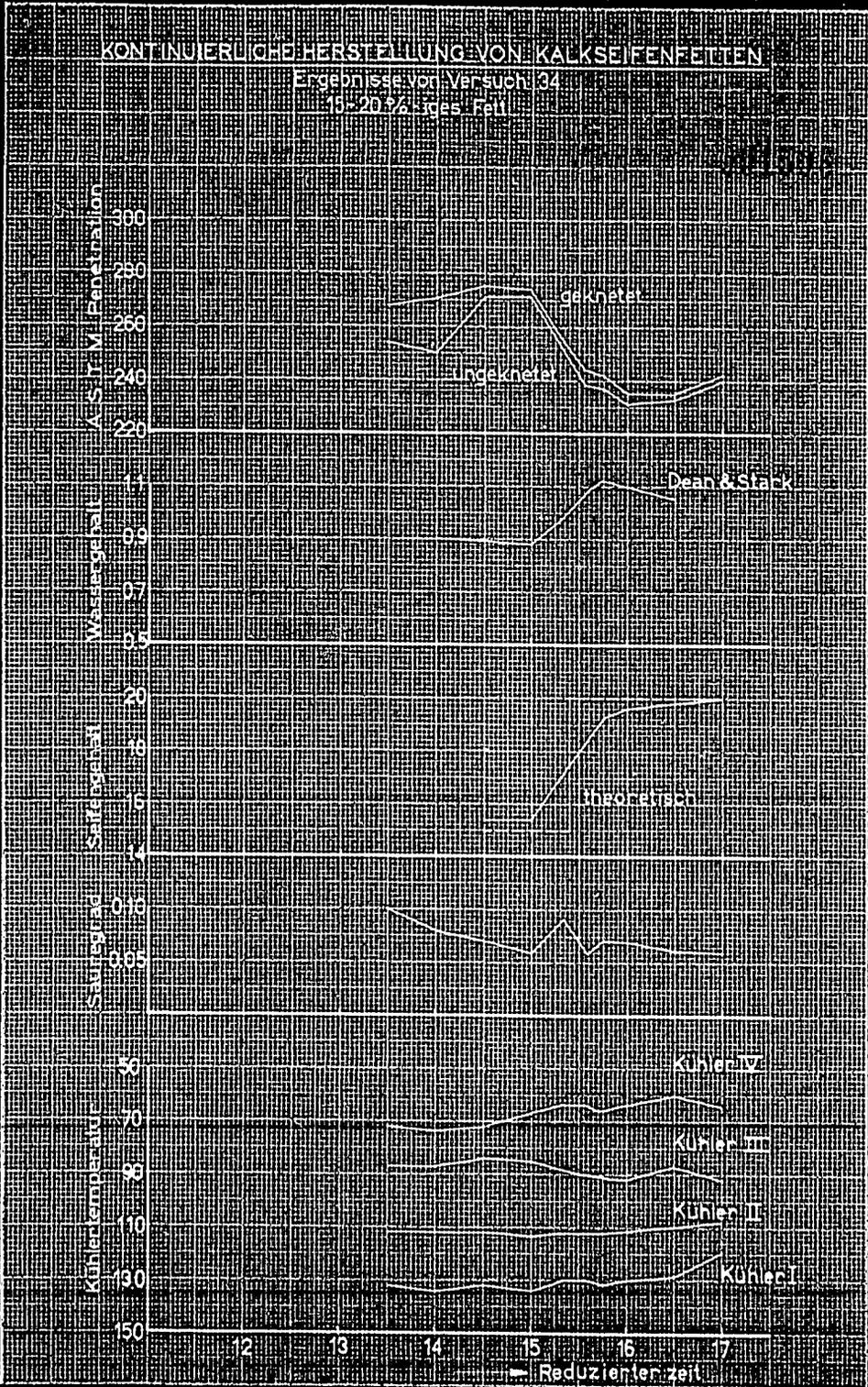
Bei Variierung des Fettsäuregehaltes dauert es etwa 1½ Stunde bevor sich eine neue Gleichgewichtslage eingestellt hat.

#### GEPLANTE WEITERE UNTERSUCHUNG:

Bevor wir zu einer Variierung der Ausführmethode schreiten können, müssen die bei Versuch 36 festgestellten Abweichungen im Temperaturverlauf geklärt werden. Dazu müssen wir zunächst die Versuche 34 und 36 wiederholen. Weiter ist ein Dauerversuch geplant.

# KONTINUIERLICHE HERSTELLUNG VON KALKSEIFENFETTEN

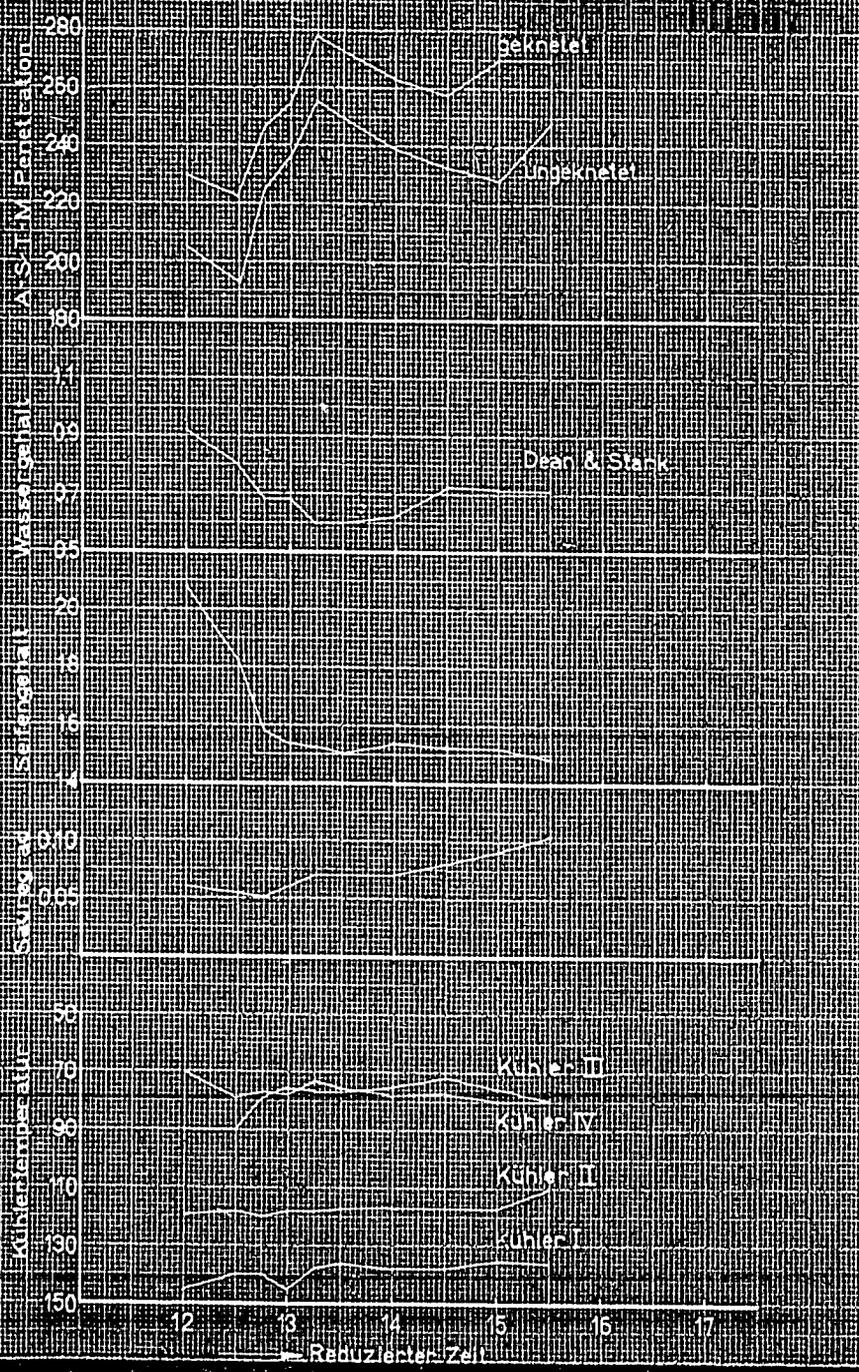
Ergebnisse von Versuch 34  
18-20% iges Fett



DEUTSCHE THERMISCHES ABMESSUNG

KONTINUIERLICHE HERSTELLUNG VON KALKSEIFENFETTEN

Ergebnisse von Versuch 36  
20 bis 15 1/2iges Fett



Mai 1944.

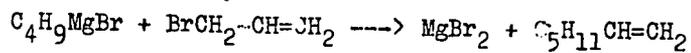
001508

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

(Dr.G.Verberg)

UNTERSUCHUNGSTHEMA: BEREITUNG VON HEPTEN-1.EINLEITUNG:

Herr Verheus bereitete damals Hepten-1 durch Pyrolyse von Heptylacetat (Methode v.Pelt). Da das so erhaltene Produkt nicht den Erwartungen entsprach, beschlossen wir zu versuchen das Hepten-1 nach Kirrmann 1) herzustellen, nämlich durch Reaktion von Butylmagnesiumbromid mit Allylbromid:



Nun lautet das Urteil über die Methode Kirrmann im allgemeinen nicht günstig. An erster Stelle ist die Ausbeute nicht günstig und weiter lässt die Reinheit des erhaltenen Produktes viel zu wünschen übrig. Letzteres braucht nicht zu verwundern, da der Siedepunkt von Hepten-1 (93,1°C) in der Nähe von dem von Butylbromid liegt (101,4°C). Wir beabsichtigen also das rohe Hepten-1 zu reinigen nach Waterman & de Kok 2), nämlich durch eine längere Behandlung mit Natrium, wodurch die anwesenden Halogenverbindungen entfernt werden.

ZUSAMMENFASSUNG DER UNTERSUCHUNG:

Allylbromid wurde bereitete durch Einwirkung von HBr und Schwefelsäure auf Allylalkohol, wie in Asmus 3) beschrieben. Das erhaltene Reaktionsprodukt wurde über  $P_2O_5$  rektifiziert. Verwendet wurden die zwischen 70,62° und 70,30°C (korrigiert) siedenden Fraktionen.

Die Bereitung von n-Butylbromid wurde nach der Beschreibung von Asmus 3) durchgeführt. Das erhaltene Produkt wurde von  $P_2O_5$  rektifiziert. Aufgefangen wurden die Fraktionen zwischen 101,42 und 101,50°C (korrigiert).

Darauf haben wir nach der Methode von Waterman & de Kok 2) die Bereitung von Hepten-1 vorgenommen, indem wir in einen mit Rückflusskühler mit Chlorkalziumrohr versehenen Kolben 1,1 Mol. Magnesium und 1,1 Mol. Äther einbrachten; unter Eiskühlung wurde 1,1 Mol. Butylbromid hinzugefügt. Nach einer halbstündigen Erhitzung am Rückflusskühler und nachfolgender Eiskühlung wurde 1 Mol. Allylbromid hinzugefügt. Danach wurde wieder während einer halben Stunde unter Rückfluss erhitzt;

- 1) Bull.soc.chim.France (4), 39 (1926) 988.
- 2) Rec.trav.chim., 52 (1935), 298.
- 3) Organische Synthesen 1937, 25-26.

nach Abkühlung wurde auf Eiswasser ausgegossen, wobei verdünnte HCl zugesetzt wurde um gebildetes  $Mg(OH)_2$  zu lösen. Nach Abtrennung der Ätherschicht wurde auf  $CaCl_2$  getrocknet und das Ganze rektifiziert.

Die Ausbeute bei unseren Versuchen war schlecht, aber das war auf die schlechte Qualität Magnesium, die jetzt zur Verfügung steht, zurückzuführen. Dies hat zur Folge, dass wenig (etwa 50%) Butylmagnesium und viel Oktan gebildet wird, und das bei Zusatz des Allylbromids ausser Hepten-1 auch noch Diallyl gebildet wird. Wenn wir über gutes Magnesium verfügt hätten, wäre die Ausbeute an Hepten-1 sicher befriedigend gewesen.

Bei der Bereitung von Hepten-1 nach Kirmann können von vornherein die folgenden Reaktionsprodukte erwartet werden:

- a. unverändertes Butylbromid
- b. " Allylbromid
- c. Di-Allyl, gebildet aus Allylbromid und unumgesetztem Magnesium
- d. Hepten-1
- e. n.Oktan, gebildet aus 2 Mol. Butylbromid und 1 Mol. Mg (weil neben der Grignardierung immer einigermassen die Reaktion von Würtz auftritt).

Das Allylbromid, das Di-Allyl und das n.Oktan können bei der Rektifizierung leicht entfernt werden, aber schwieriger wird dies bei den bromhaltigen Verunreinigungen wie Butylbromid.

Diese haben wir entfernt durch Erhitzen mit Natrium auf dem Dampfbad, wobei Verbindungen mit ganz anderen Siedetemperaturen als Hepten-1 gebildet werden. Bei der darauffolgenden Rektifizierung erhielten wir einen Vorlauf (Siedepunkt  $92,71^\circ C$ ) und eine Anzahl Fraktionen mit Siedepunkten schwankend zwischen  $93,51$  und  $93,69^\circ C$  (korrigiert).

#### SCHLUSSFOLGERUNG:

Aus rohem Hepten-1, wie durch Reaktion von Butylmagnesiumbromid mit Allylbromid erhalten wird, kann reines Hepten-1 gewonnen werden, indem man das rohe Hepten-1 einige Tage mit Natrium sieden lässt.

#### GEPLANTE WEITERE UNTERSUCHUNG:

Wir werden von diesem reinen Hepten-1 vier Fraktionen mit Bezug auf ihr Verhältnis zu Peressigsäure untersuchen (siehe diesen Bericht, Seite VII-A 60).

Mai 1944.

001510

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

(Ir. J. Verheus)

UNTERSUCHUNGSTHEMA: BESTIMMUNG EINIGER OXYDATIONS-  
KURVEN NACH DER PERESSIGSÄUREMETHODE.EINLEITUNG:

Bei dieser Untersuchung handelte es sich um das Rhenania Spaltdestillat V 1217 (TMC 3164), die daraus abgesonderten leichtesten Fraktionen mit Siedepunkt  $< 60^{\circ}\text{C}$  und zwei  $\text{SO}_2$ -Extrakte (1. bzw. 2.  $\text{SO}_2$ -Extrakt). (Siehe Januarbericht 1944, Seite VII-D 19). Aus dem Verlauf der Kurven der Oxydation mit Peressigsäure hofften wir eine Andeutung zu erhalten über die Beschaffenheit der ungesättigten Bestandteile in diesen Produkten und über eine eventuelle Selektivität des Extraktionsverfahrens in bezug auf bestimmte Typen Olefine.

Weiter haben wir einige Hepten-1 Fraktionen in bezug auf ihr Verhalten zu Peressigsäure untersucht. (Für die Bereitung von Hepten-1 siehe diesen Bericht Seite VII-A-57).

ZUSAMMENFASSUNG DER UNTERSUCHUNG:A. Rhenania Spaltdestillat.

Wie üblich wurden die Oxydationsversuche ausgeführt mit Peressigsäuremengen, die der "Menge Doppelbindungen" im Kohlenwasserstoffgemisch äquivalent waren. Die Bromzahl nach McIlhiney wurde als Grundlage für die Berechnung der zuzusetzenden Kohlenwasserstoffmenge benutzt (vgl. Bericht Nr. 9269, Seite 9).

Die Versuche wurden bei  $25^{\circ}\text{C}$  und mit Konzentrationen von  $0,05 \text{ g/l}$  angestellt. Der Verlauf der Peressigsäurekonzentration im Reaktionsmilieu, ausgedrückt in der Anzahl ml  $0,1 \text{ n}$  Thiosulfatlösung, die mit dem in  $50 \text{ ml}$  Reaktionsmischung anwesenden aktiven Sauerstoff übereinstimmt, ist in beigeendem Diagramm (Nr. 6043-B4) dargestellt.

Aus dem Verlauf der Oxydationskurven ist ersichtlich, dass die ungesättigten Bestandteile mit hoher Reaktivität in bezug auf Peressigsäure sich bei  $\text{SO}_2$ -Extraktion des Spaltdestillats in der Extraktphase anhäufen. Zu diesen reaktiven ungesättigten Verbindungen sind u.a. verzweigte Alkene mit Seitenketten

001511

V.I.-A - 60 -

neben der Doppelbindung, Cyclene und Diene mit konjugierten Doppelbindungen zu rechnen, welche Verbindungen als unerwünschte Bestandteile des Spaltdestillats betrachtet werden.

Die flüchtigen Bestandteile mit Siedepunkt < 60°C haben, wie sich herausstellte, eine viel geringere mittlere Reaktivität in bezug auf Peressigsäure als das gesamte Spaltdestillat, was auf Grund der in obengenanntem Bericht beschriebenen Untersuchung zu erwarten war. Die Lage der Kurve weist jedoch darauf hin, dass neben einer grossen Menge  $\alpha$ -Olefine auch noch wesentliche Mengen reaktiver ungesättigter Verbindungen anwesend sind. Mit auf Grund der verhältnismässig niedrigen Bromzahl (etwa 180) erscheint es uns übrigens zweifelhaft, ob bei der Absonderung der leichtesten Fraktionen eine scharfe Trennung zwischen den niedriger und höher als 60°C siedenden Bestandteilen erhalten wurde.

B. Hepten-1 Fraktionen.

Wir haben 4 Fraktionen (Nr. 3, 4, 6 und 8), die wir bei der Hepten-1 Bereitung erhielten, untersucht. Mit dieser Untersuchung beabsichtigten wir zu ermitteln, ob alle diese Fraktionen sich gleich verhielten in bezug auf Peressigsäure. Die Versuche wurden, wie üblich, ausgeführt und wir fanden (siehe Diagramm Nr. 6044-B4) dass die Fraktionen 3, 4 und 6 ein ziemlich gleiches Bild ergaben, jedoch Fraktion 8 stark davon abwich. Die Fraktion 8 ist also weniger rein und enthält eine beträchtliche Menge Peressigsäure - reaktive Komponenten.

001514

VII-C - 81 -

Mai 1944.

VII-C. POLYMERISIEREN.

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

UNTERSUCHUNGSTHEMA: MOLEKULARGEWICHTSBESTIMMUNG VON  
SYNTHETISCHEN ÖLEN.

EINLEITUNG:

Zur Durchführung der Ringanalyse muss das Molekulargewicht von synthetischen Schmierölen bekannt sein. Für unsere durch Alkylierung von Aromaten bereiteten Öle muss es sogar genau bekannt sein zur Bestimmung der Anzahl eingeführter Seitenketten. Wir benutzen für die Bestimmung des Molekulargewichtes die von Herrn Dr. Leendertse verbesserten Cottrell-Apparate (siehe Dezemberbericht 1942 (Seite I-A - 85) und Februarbericht 1942, Anlage zu I-A).

ZUSAMMENFASSUNG DER UNTERSUCHUNG:

Bei unseren Versuchen stellte sich heraus, dass diese Methode einige Schwierigkeiten bei der Anwendung auf hochmolekulare Öle gibt. Während das Molekulargewicht natürlicher Ölfraktionen selten über 700 hinaussteigt, kommen bei den synthetischen Produkten oft Werte über 1000 vor. Wir erfuhren dabei die nachfolgenden zwei Schwierigkeiten:

1. die Linie, welche die Beziehung zwischen der festgestellten Siedepunkterhöhung und dem daraus berechneten Molekulargewicht darstellt, wird steiler je nachdem das Molekulargewicht höher ist;
2. diese Linie zeigt eine ziemlich starke Krümmung.

Beide Erscheinungen machen die Extrapolation nach Konzentration Null ungenau.

1. Neigung der Linie: berechnetes Molekulargewicht - Siedepunkterhöhung.

Für Stoffe mit einem niedrigen Molekulargewicht (von einigen Hunderten) steigt das berechnete Molekulargewicht etwas bei zunehmender Konzentration dieses Stoffes im Benzol. Bei Stoffen mit Molekulargewichten über 500 wird vielmehr eine negative Neigung der betreffenden Linie festgestellt, wobei diese Neigung ungefähr mit dem Quadrat des Molekulargewichtes zunimmt. So beträgt die Abnahme des scheinbaren Molekulargewichtes für Öle mit  $M = 600$  etwa 50 pro  $1^{\circ}\text{C}$  Siedepunkterhöhung; bei  $M = 1000$  ist diese Abnahme bereits 200 und bei  $M = 1400$  würde man bei  $1^{\circ}$  Siedepunkterhöhung nur ein Molekulargewicht von 800 finden, also eine Abnahme von 600. (Dabei ist die Krümmung der Linien nicht berücksichtigt).

001515

VII-C - 82 -

Drückt man diese Abnahme im berechneten Molekulargewicht aus in Prozenten des extrapolierten Molekulargewichts, so ist diese prozentuelle Abnahme diesem Molekulargewicht direkt proportional. Als Mittelwert vieler Versuche fanden wir:

Molekulargewicht = 500	Abnahme pro 1°C = 0%
" 1000	" " " 20%
" 1500	" " " 40%

Bei solchen steil verlaufenden Linien wird die Extrapolation nach Konzentration Null viel weniger genau.

## 2. Krümmung der Linie: berechnetes Molekulargewicht - Siedepunktserhöhung.

Aus dem Diagramm 6040-B4 für einige Muster, wobei diese Krümmung deutlich auftrat, geht hervor, wie stark diese sein kann. Theoretisch würde man, wenigstens für eine geringe Siedepunktserhöhung, eine gerade Linie erwarten. Abweichung davon könnte man durch eine der nachfolgenden Ursachen erwarten:

Die Abhängigkeit der Dampfspannung von der Temperatur ist

$$\frac{d \ln p}{dT} = \frac{Q}{RT^2}$$

(Q = Verdampfungswärme, R = Gaskonstante).

Wenn man Q konstant annimmt, wird dies nach Integration  $\ln p = A - \frac{Q}{RT}$ .

Löst man g Gramm Stoff von Molekulargewicht m in G Gramm Lösungsmittel mit Molekulargewicht M, so ist die mol. Konzentration an Lösungsmittel

$$\frac{1}{1 + \frac{g}{G} \cdot \frac{M}{m}}$$

Die Dampfspannung (p) dieser Lösung wird

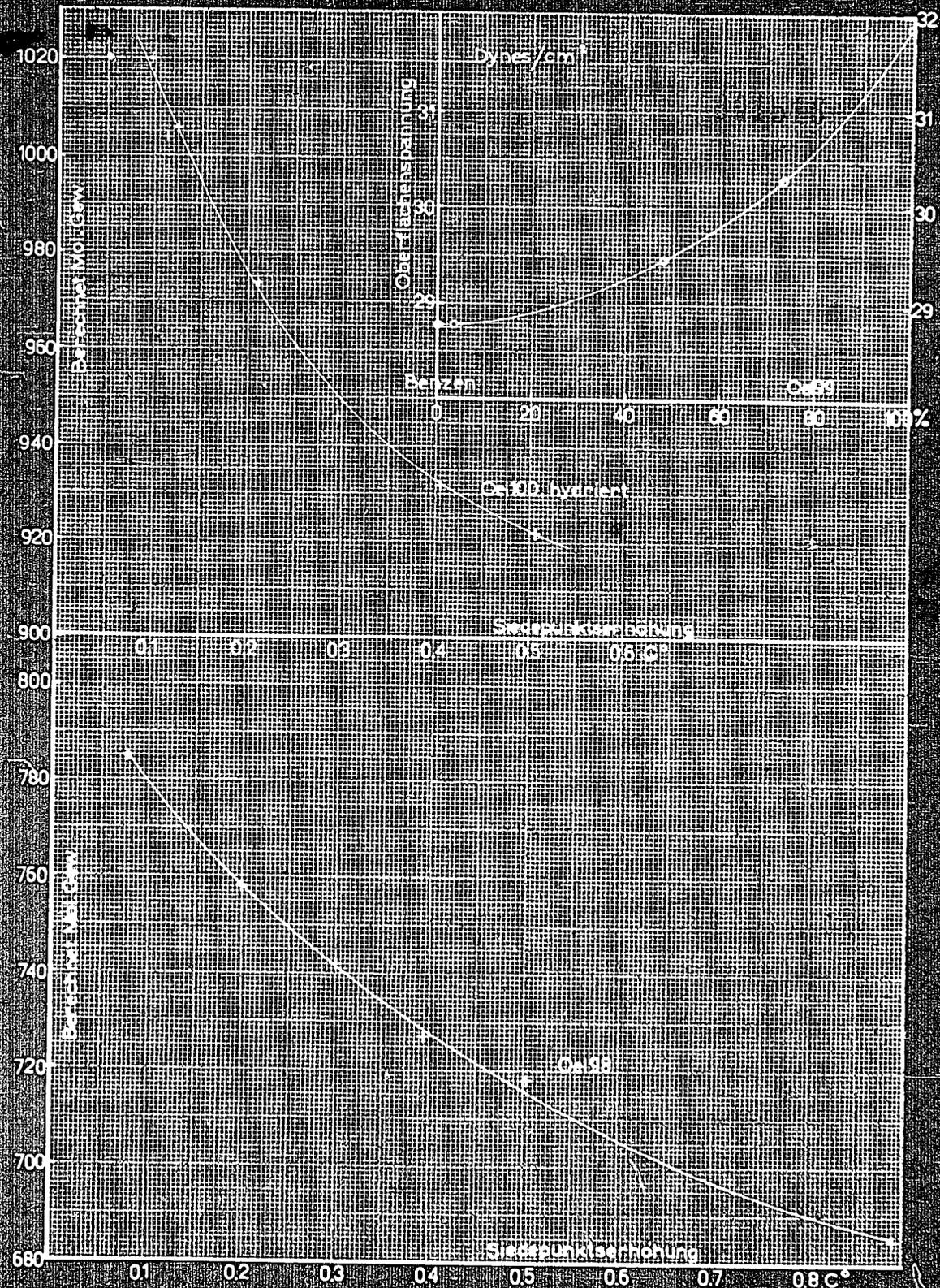
$$p = p_0 \cdot \frac{1}{1 + \frac{g}{G} \cdot \frac{M}{m}}$$

( $p_0$  = Dampfspannung des reinen Lösungsmittels).

Durch Steigerung der Temperatur kann man diese niedrigere Dampfspannung wieder der des Lösungsmittels bei der ursprünglichen Temperatur gleichmachen.

Ist diese erhöhte Temperatur  $T_1$ , so gilt für die Dampfspannung des Lösungsmittels dabei  $\ln p_1 = A - \frac{Q}{RT_1}$ .

Durch Lösen muss diese Dampfspannung wieder  $p_0$  werden.



001517

VI-C - 83 -

Dann soll also  $p_0 = p_1 \cdot \frac{1}{1 + \frac{G}{G} \cdot \frac{M}{m}}$  oder  $\frac{p_1}{p_0} = 1 + \frac{G}{G} \cdot \frac{M}{m}$

Daraus folgt dann  $\ln \left( 1 + \frac{G}{G} \cdot \frac{M}{m} \right) = \ln \frac{p_1}{p_0} = \frac{Q}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_1} \right)$

Löst man nur wenig Stoff, so darf man für das linke Glied schreiben:  $\ln \left( 1 + \frac{G}{G} \cdot \frac{M}{m} \right) = \frac{G}{G} \cdot \frac{M}{m}$  und für eine kleine Siedepunktserhöhung  $\Delta T$  wird das rechte Glied der Gleichung  $= \frac{Q}{R} \cdot \frac{\Delta T}{T^2}$ . Man findet dann

$$m = \frac{G}{G} \cdot \frac{1}{\Delta T} \left( \frac{MRT^2}{Q} \right)$$

$\left( \frac{MRT^2}{Q} = \text{ebullioskopische Konstante} \right)$ .

Bei der Herleitung dieser Gleichung sind verschiedene Vernachlässigungen eingeführt, die wir eine nach der anderen näher betrachten werden.

1. Annäherung  $\ln \left( 1 + \frac{G}{G} \cdot \frac{M}{m} \right) = \frac{G}{G} \cdot \frac{M}{m}$

Setzen wir zur Vereinfachung einmal  $\frac{G}{G} \cdot \frac{M}{m} = x$ , so soll die Gleichung genau lauten:  $\ln(1+x) = x - \frac{x^2}{2} + \frac{x^3}{3} - \dots$

Wenn  $x$  klein ist, darf man seine höheren Potenzen vernachlässigen. In unserem Fall (Lösungsmittel Benzol) wird  $x = \frac{Q}{RT^2} \Delta T = 0.03 \Delta T$ . Bei einer Siedepunktserhöhung von  $1^\circ\text{C}$  ist also  $x = 0.03$ .

Rechnet man das quadratische Glied auch noch mit, so wird die Gleichung für das Molekulargewicht:

$$m = \frac{G}{G} \cdot \frac{1}{\Delta T} \cdot \left( \frac{MRT^2}{Q} \right) (1 - 0.015 \Delta T)$$

Man berechnet also nach der vereinfachten Gleichung einen zu hohen Wert für  $m$ . Für  $\Delta T = 1^\circ\text{C}$  ist  $m$  1,5% zu hoch. Diese Vernachlässigung des quadratischen Glieds in  $\ln(1+x)$  gibt also eine Abweichung von entgegengesetztem Zeichen als die beobachtete und ist ausserdem um eine Grössenordnung kleiner.

2. Annäherung  $\frac{1}{T} - \frac{1}{T_1} = \frac{\Delta T}{T^2}$

Genau soll diese heissen:  $\frac{1}{T} - \frac{1}{T_1} = \frac{\Delta T}{T(T+\Delta T)}$

Die erste Annäherung davon ist  $\frac{\Delta T}{T^2}$ . Einführen der richtigen Form in die Formel für das Molekulargewicht ergibt:

$$m = \frac{g}{G} \cdot \frac{1}{\Delta T} \left( \frac{MRT^2}{C} \right) \left( 1 + \frac{\Delta T}{T} \right)$$

Infolge dieser zweiten Vernachlässigung wird also  $m$  zu niedrig berechnet. Für  $\Delta T = 1^\circ\text{C}$  ( $T$  ist für Benzol  $353^\circ$ ) wird dies 0.3%. Diese Abweichung ist also noch wieder um eine Größenordnung kleiner als die vorige und diese Annäherung darf also unbedenklich angewandt werden.

3. Bei der Integration  $\int \frac{Q}{RT^2} dT$  ist die Veränderung von  $Q$  mit der Temperatur in Rechnung zu bringen. Diese ist der Differenz in spezifischer Wärme zwischen Flüssigkeit und Dampf proportional:

$$Q/T = Q_0/T_0 - c \ln T/T_0$$

$$(c = c_{p_l} - c_{p_g}).$$

In der Formel für  $m$  ist dies aufzunehmen. Diese soll lauten:

$$m = \frac{g}{G} \cdot \frac{1}{\Delta T} \left( \frac{MRT^2}{C_0} \right) \left( 1 + \frac{\Delta T c}{C_0} \right)$$

Nach der einfachsten Formel wird  $m$  also zu niedrig berechnet. Für Benzol ist  $c = c_l - c_g = 0.155 \text{ cal./}^\circ\text{C}$  und  $C_0 = 94.5 \text{ cal./}^\circ\text{C}$ , also  $\frac{c \Delta T}{C_0} = 0.0016$ . Vernachlässigung der spezifischen Wärme gibt also einen Fehler von 0.16%. Dieser ist gleichfalls viel kleiner als die festgestellten Abweichungen.

#### 1. Einfluss der Oberflächenspannung.

Für eine Flüssigkeit, die in Siedbläschen bildet mit Durchmesser  $d$  ist bei einer Oberflächenspannung  $\sigma$  der Druck in den Bläschen höher als der atmosphärische Druck. Diese Druckzunahme hat nach der Beziehung zwischen Dampfdruck und Temperatur wieder Erhöhung des Siedepunktes zur Folge.

Die Zunahme ist  $\Delta p = \frac{4\sigma}{d}$ ; wenn  $d = 1 \text{ mm}$  und  $\sigma = 30 \text{ Dynen/cm}$  wird  $\Delta p = 1,2 \cdot 10^{-3} \text{ Atm.}$  für Benzol ist weiter  $\frac{\Delta p}{\Delta T} = \frac{Q}{RT^2} \cdot p$ , woraus folgt  $\frac{\Delta p}{\Delta T} = 0.03 \text{ Atm./}^\circ\text{C}$ .

Für Benzol wird dann die Erhöhung des Siedepunktes für Blasen von 1 mm Durchmesser  $\Delta T = 0.04^\circ\text{C}$ .

Bei unseren Molekulargewichtsbestimmungen, wo bei der Temperatur bis auf  $0.001^\circ\text{C}$  abgelesen wird, kann diese Erhöhung also bestimmt eine Rolle spielen. Wenn

001519

VII-C - 85 -

der Apparat für die Bestimmung und der für die Kontrollbestimmung des Siedepunktes genau gleich und in beiden Flüssigkeiten die Blasen gleich gross sind, wäre die betreffende Erhöhung des Siedepunktes gerade kompensiert. Diese Kompensierung kann jedoch aus verschiedenen Gründen stark gestört werden.

5. Die Oberflächenspannung verändert beim Lösen eines anderen Stoffes. Herr Leencertse mass von einigen Lösungen von Öl Nr.99 in Benzol die Oberflächenspannung mit dem nachstehenden Ergebnis:

Gew.% synth. Öl 99 in Benzol	$\sigma$ in Dynen/cm (20°C)	
0	28.8	Siehe auch
3	28.8	Diagramm
48	29.4	6040-B4
73	30.3	
100	31.9	

Um mit diesem Öl in Benzol eine Siedepunkterhöhung von 1°C zu bewerkstelligen mussten etwa 20 Gew.% darin gelöst werden. Nach dem Diagramm 6040-B4 vom Verlauf von  $\sigma$  mit der Konzentration würde dann die Oberflächenspannung bestimmt nicht über 1% höher sein als für Benzol allein. Da weiter die von uns beobachteten Blasen von der Grössenordnung von 1 mm sind, würde also die Differenz in  $\Delta T$  zwischen Bestimmungsgefäss und Kontrollbestimmungsgefäss durch diese Änderung von  $\sigma$  nicht mehr als 1% von 0.04°C betragen. Wie bereits erwähnt, sind die von uns festgestellten Abweichungen viel grösser. Obwohl unsere Messungen der Oberflächenspannung sich auf eine Temperatur von 20°C beziehen und die Molekulargewichte bei 80°C bestimmt werden, glauben wir nicht, dass der Verlauf der Oberflächenspannung mit der Konzentration dabei grundsätzlich anders ist.

6. Zugleich mit der Veränderung von  $\sigma$  mit der Konzentration muss auch  $Q$ , die Verdampfungswärme, damit verändert, denn darin ist die Austrittsarbeit der Moleküle aus der Flüssigkeitsoberfläche einbegriffen. Aus unseren Messungen geht wohl hervor, dass auch diese Korrektur höchstens einen Fehler von 1% in  $Q$  und also auch in  $m$  geben kann. Dies ist also wieder um eine Grössenordnung kleiner als die festgestellten Abweichungen.
7. Die Oberflächenspannung ändert sich ziemlich stark mit der Temperatur. Bei 1° Temperaturerhöhung wird  $\sigma$  etwa  $\frac{1}{2}$ % niedriger. Im Bestimmungsgefäss wäre bei 1°C Erhöhung die Korrektur  $\Delta T$  also  $\frac{1}{2}$ % von 0.04°C niedriger, was wieder innerhalb der Genauigkeit der Beobachtung fällt.

8. Wenn ein gelöstes Öl eine abnorme Veränderung des berechneten Molekulargewichts mit der Siedepunkterhöhung gab, ging dies immer mit einer starken Neigung zu Schäumen der Benzollösung zusammen.

Dies ist umso merkwürdiger, da die Oberflächenspannung doch nahezu nicht beeinflusst wird. Dieses Schäumen beim Sieden hat zur Folge, dass die Gasblasen viel länger fortbestehen und also in grossen Mengen durch die Spritzröhrchen gegen das Thermometer geblasen werden. Bei der Apparatur mit reinem Benzol sind die Bläschen um die Zeit als die Flüssigkeit das Thermometer erreicht, schon zu grossen Blasen vereinigt, in denen die Siedepunkterhöhung durch die Oberflächenspannung viel kleiner ist.

Ausserdem beobachteten wir, dass die an der Heizspirale gebildeten Bläschen in der Öllösung kleiner sind als in Benzol allein.

Nimmt man einmal an, dass im Kontrollbestimmungsgefäss die Bläschen einen Durchmesser von 2 mm haben und im Bestimmungsgefäss von 0.2 mm, so wird die Temperaturerhöhung infolge der Oberflächenspannung 0.02 bzw. 0.2°C, die Differenz in Siedepunkt 0.18°C. Bei einer gesamten Siedepunkterhöhung von 1°C ergibt dies also 18% Abweichung, in dem Sinne, dass die durch das Lösen des Öls verursachte Steigerung durch die Oberflächenspannung noch verstärkt wird. Man führt also bei der Berechnung von  $m$  einen zu hohen Wert von  $\Delta T$  ein und berechnet das Molekulargewicht etwa um 20% zu niedrig. Mit Hilfe dieser Theorie kann man die beobachteten Abweichungen also ziemlich gut erklären.

Hält man fest an der bestehenden Form der Apparate, so kann der steile Verlauf der Molekulargewichtslinien wenig verändert werden. Wohl kann man durch Beschränkung auf sehr geringe Siedepunkterhöhungen die Linie gerade machen und so doch gehörig nach Konzentration 0 extrapolieren. Mit Beckmann-Thermometern ist dies nicht möglich, denn bei der Ablesegenauigkeit von 0.001°C könnte man eine Erhöhung von 0.01°C nur bis auf 10% feststellen. Wir sind deshalb auf den Gebrauch von Thermolementen übergegangen. Diese wurden früher bereits von Herrn Leendertse versucht, aber für Bestimmungen an niedrigmolekularen Stoffen wurden damals Thermometer bevorzugt.

Wir benutzen nun ein fünffaches Differentialthermoelement Eisen-Konstantan. Dieses Element ist derart angeordnet, dass 10 Lötstellen in Serie geschaltet sind, wobei alle 5 Lötstellen Eisen-Konstantan im einen und die 5 Lötstellen Konstantan-Eisen im anderen Gefäss hängen. Die beiden Zufuhrdrähte bestehen aus demselben Material und geben also keinen Anlass zu stö-

001521

VII-C - 87 -

renden Thermokräften. Die entwickelte Thermokraft wird mit einem Spiegelgalvanometer nach Moll gemessen. Dies gibt auf der etwa 1 m entfernten Skala eine Anweisung von 1 mm pro 0.001°C. Die Zehntel lassen sich noch gut schätzen, sodass noch 0.0001°C gemessen werden kann. Eine Siedepunktserhöhung von 0.01°C kann mit dieser Anordnung also noch bis auf 1% abgelesen werden.

Mit Hilfe dieser Apparatur war es möglich auch von stark schäumenden Ölen mit hohem Molekulargewicht ein gehörig gerades Diagramm des Molekulargewichts zu erhalten, wenn Siedepunktserhöhungen von 0.02 bis 0.2°C benutzt werden. Die Genauigkeit der Messungen betrug etwa 0.0005°C. Die theoretisch mögliche Genauigkeit von 0.0001°C wird nicht erreicht durch verschiedene Ursachen, wie unregelmässiges Kochen, Schwankungen im Barometerstand, störende Thermokräfte in der elektrischen Schaltung, usw. Zur Verdeutlichung weisen wir darauf hin, dass, obwohl die Beckmann Thermometer bis auf 0.001° abgelesen werden, die Genauigkeit der Bestimmung höchstens 0.002°C beträgt. Mit der elektrischen Ablesung wird also eine vierfache Verbesserung erzielt.

Ein Nachteil dieser ausserst empfindlichen Anordnung ist die ziemlich lange Einstellzeit. Man kann erst mit der Messung anfangen wenn die Flüssigkeiten wenigstens eine Stunde gekocht haben und dann ist nach jedem Ölzusatz, also für jeden folgenden Messpunkt, immer eine Viertelstunde zu warten. Wir werden noch versuchen durch Veränderung der Konstruktion der Thermoelemente diese Einstellzeit zu bekürzen.

Wir haben noch geprüft inwiefern das Schäumen bei anderen Lösungsmitteln geringer wäre.

Isooktan war unbrauchbar wegen sehr starkes Schäumens. Bei einer Siedepunktserhöhung von 0.18°C war das Thermometer schon durch Schaum umgeben. Die Spritzröhrchen funktionierten nicht mehr.

Methyläthylketon gab dieselben Erscheinungen wie Isooktan und ist also gleichfalls unbrauchbar.

Dioxan schäumte etwas weniger stark, aber mehr als Benzol. Der Siedepunkt war nicht gut konstant zu machen, obwohl der Stoff vorher gut fraktioniert und getrocknet war. Ausserdem ist die Löslichkeit der Öle in Dioxan nicht sehr gross.

Äthylacetat schäumte bei 0.14°C bereits bis zur Thermometerkugel.

Cyclohexan schäumt ausserordentlich stark. Ausserdem löst sich das Öl schwierig.

001522

VII-C - 88 -

Tetrachlorkohlenstoff ist gut brauchbar. Das Schäumen ist ebenso stark wie bei Benzol, die Linie für die Molekulargewichte verläuft gleich steil. Für 1°C Erhöhung ist etwas weniger Öl nötig.

SCHLUSSFOLGERUNG:

Die von Herrn Leendertse entwickelte Methode zur Molekulargewichtsbestimmung gibt bei sehr hohen Molekulargewichten Schwierigkeiten. Diese können auf das Schäumen der Lösungen dieser Öle zurückgeführt werden. Durch eine verbesserte Temperaturablesung mit Thermoelementen und Spiegelgalvanometer genügt für diese Stoffe eine kleinere Konzentration bei der Bestimmung, wobei der Einfluss des Schäumens gering ist.

Von verschiedenen Lösungsmitteln erwies sich neben Benzol auch Tetrachlorkohlenstoff als brauchbar. Isooktan, Methyläthylketon, Dioxan, Äthylacetat und Cyclohexan sind wegen starkes Schäumens nicht brauchbar.

30/HBG 001523

56

GEHEIM.

Amsterdamer Laboratorium der N.V. De Bataafsche  
Petroleum Maatschappij

Monatsbericht Juni 1944.

UNTERSUCHUNGEN ARBEITSPLAN RHENANIA OSSAG  
MINERALOELWERKE A.G.

001524

## S C H L Ü S S E L

=====

Seite

I A	Analyse und Kennzeichnung von festen Paraffinkohlenwasserstoffen	
B	Analyse von Spaltdestillaten, Trennung von $\alpha$ , $\beta$ , $\gamma$ Di-Olefinen	
C	Einfluss von Spaltbedingungen auf die Polymerisationsfähigkeit und Viskosität der Syntheseöle	
D	Einfluss der Polymerisationsbedingungen auf die Synthese	
E	Trennung von Spaltdestillaten in wasserstoffarme und wasserstoffreiche Komponenten und deren Einfluss auf die Polymerisation	
F	Behandlung von Spaltdestillaten mit selektiven Lösungsmitteln	
II	Verbesserung der Schmierwirkung und Hochdruckeigenschaften von Mineralölen durch Dopezusatz	
III	Konstitution von Schmierölen	251 - 262
IV	Voltolisierung	
V	Papierleimung	
VI	Die kontinuierliche Herstellung von Kalkseifenfetten	30 - 32
VII	<u>SYNTHESE</u>	
A	Analyse und Kennzeichnung der Grundstoffe für die Spaltung der Grundstoffe für die Polymerisation der Syntheseöle	61 - 64
B	<u>Spalten.</u> Einfluss der Grundstoffe und der Spaltbedingungen auf die Zusammensetzung und Polymerisationseignung der Spaltdestillate	
C	<u>Polymerisieren.</u> Einfluss der Polymerisationsbedingungen und der Zusätze von flüssigem Kohlenwasserstoff- oder Nichtkohlenwasserstoffmaterial auf den Polymerisationsvorgang und die Eigenschaften der Polymerisate	89 - 94

001525

- 2 -

Seite

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

Betriebsnr. 0/1900/0040.

K 7651 402

001526

III - 251 -

Juni 1944.

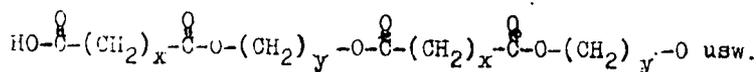
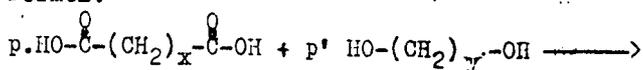
III. KONSTITUTION VON SCHMIERÖLEN.

(Dr. C. Verberg).

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

EINLEITUNG:

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



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

Woraus die Endgruppen nun tatsächlich bestehen, ist durch Carothers geprüft, der belangreiche Arbeit auf dem Gebiet der Kondensationspolymere im allgemeinen und über die Polyester insbesondere veröffentlicht hat<sup>1)</sup>. Nach Carothers entsteht bei Reaktion zwei-basischer Säuren mit zweiwertigen Alkoholen bei Anwendung eines Übermasses Säure ein Polyester mit als Endgruppen zwei COOH-Gruppen; bei Anwendung eines Übermasses zweiwertiger Alkohole ein Polyester mit als Endgruppen zwei Alkoholgruppen.

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

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

Für den Zweck, wofür der von uns hergestellte Polyester zu benutzen ist, ist es weniger erwünscht Produkte mit endständigen Alkoholgruppen zu bereiten; wir bevorzugen ein Produkt mit zwei endständigen COOH-Gruppen aber noch lieber hätten wir ein Produkt, wobei letztgenannte COOH-Gruppen verestert sind. Letzterem Desideratum, nämlich dem Ersatz der COOH-Gruppen durch COOCH<sub>3</sub> oder COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> kann vielleicht genügt werden indem man den zweiwertigen Alkohol, in unserem Fall das Hexandiol, mit dem Ester der Säure, nämlich dem Diäthyladipat, reagieren lässt. Bei der Reaktion des Diols mit genanntem Ester wird nun kein Wasser sondern Alkohol abgespalten.

In Anbetracht der Kontroverse Carothers-Staudinger ist es nicht sicher, ob wir dem Wunsch, ein Produkt zu liefern, das als Endgruppen ausschliesslich COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> enthält, genügen können. Wir werden wohl versuchen dies zu erreichen, und zwar indem wir bei unseren Versuchen immer ein Übermass Ester in bezug auf Diol anwenden, in der Hoffnung dass die Endgruppen, wenn auch nicht alle, dann doch grösstenteils aus COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>-Gruppen bestehen werden.

Die von Carothers hergestellten Produkte hatten ein Molekulargewicht von 2500-5000; in geschmolzenem Zustande sind sie sehr viskös. Wir wollen selbstverständlich Produkte mit einem niedrigeren Molekulargewicht bereiten. Diese entstehen bei Reaktion einer zweibasischen Säure mit zweiwertigem Alkohol bei niedrigerer Temperatur. Es ist jedoch nicht möglich diese Produkte durch Vakuumdestillation abzusondern, da bei der dazu benötigten hohen Temperatur das Polymer schnell weiterpolymerisiert.

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

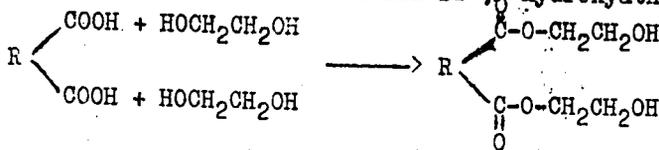
<sup>1)</sup> J.prakt.Chem. 1940, 129.

001528

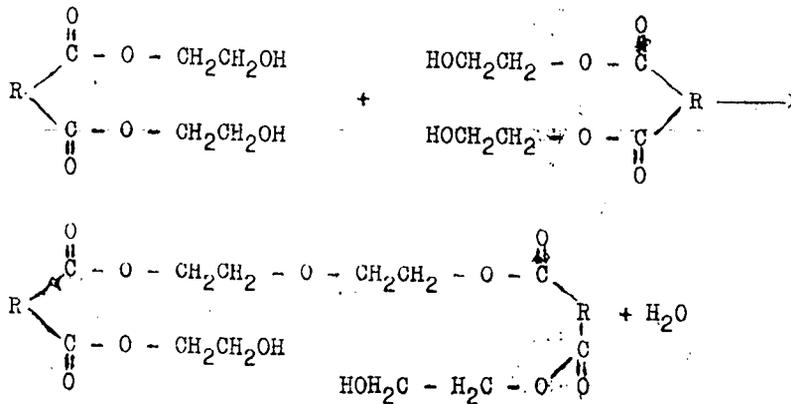
III - 253 -

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

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



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



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

\*) J. Am. Chem. Soc. 1935, 57, 115; s. auch Carothers und Dorough, J. Am. Chem. Soc. 1930, 52, 711.

001529

III - 254 -

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

ZUSAMMENFASSUNG DER UNTERSUCHUNG:

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

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

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

Die Umsetzung des bernsteinsauren Diäthylesters in Butandiol 1.4 haben wir ausgeführt nach Adkins & Folkers<sup>1)</sup> durch Hydrieren in Gegenwart von Adkins Katalysator. Die Hydrierung, welche bei 250° C und einem Arbeitsdruck von etwa 200 at. ausgeführt wurde, verlief glatt. Der Katalysator wurde aus dem Reaktionsprodukt abgesogen und das Filtrat in Vakuum destilliert und danach rektifiziert, wobei Butandiol 1.4

<sup>1)</sup> Am. Chem. Soc. 1931, 53, 1096.

001530

III - 255 -

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

Darauf haben wir Hexandiol 1.6 nach der im Septemberbericht 1943, Seite III - 157, beschriebenen Methode bereitet.

Wie bereits erwähnt, wollten wir einen Polyester bereiten, dessen Enden mit einer  $\text{COOC}_2\text{H}_5$ -Gruppe versehen waren. Der angegebene Weg war also (siehe Einleitung) Reaktion des Polyalkohols mit dem Diäthylester der Adipinsäure, welcher letzter Stoff in Übermass anzuwenden war.

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

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

\*) J. Am. Chem. Soc. 1929, 51, 2560.



001532

III - 257 -

SCHLUSSFOLGERUNG:

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

001533

III - 258 -

Juni 1944.

III. KONSTITUTION VON SCHMIERÖLEN.

(Dr. G. W. Nederbragt).

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

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

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

ZUSAMMENFASSUNG DER UNTERSUCHUNG:

Dichten und Viskositäten von zwei hydrierten synthetischen Ölen wurden gemessen. Die Dichten wurden mit Hilfe eines Pyknometers von etwa 1 cm<sup>3</sup> mit langem kalibriertem Stiel bestimmt; die Viskositäten wurden mit dem Fallkörperviskosimeter gemessen. Die Eichkonstante betrug 0.0275.

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

Temperatur	Dichte	Dyn. Viskosität	Kin. Viskosität
50.0° C	0.8529 g/cm <sup>3</sup>	112.7 c.p.	132.1 c.S.
80.0	0.8349	34.0	40.8
130.0	0.8038	9.01	11.21
180.0	0.7731	3.81	4.93
240.0	0.7368	1.863	2.528
300.0	0.6993	1.083	1.557

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

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

001534

III - 259 -

Mit Hilfe von Abb. 5826-3-B<sub>2</sub> aus dem Augustbericht 1943 wurden die Molekulargewichte der gleich viskosen Paraffine ermittelt.

Synthetisches Öl aus Dekalin  
mit langen Ketten mit kurzen Ketten

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

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

Nachstehend folgen die Dichten und Viskositäten des Ketons Palmiton. Die Dichten wurden mit Hilfe eines Pyknometers von etwa 1 cm<sup>3</sup> mit langem kalibriertem Stiel bestimmt, die Viskositäten wurden mit dem Fallkörperviskosimeter gemessen. Die Eichkonstante betrug 0.00510.

Dichte und Viskosität (Fallkörper)  
von Palmiton C<sub>31</sub>H<sub>62</sub>O.

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

Mit Hilfe von Abb. 5826-3-B<sub>2</sub> aus dem Augustbericht 1943 wurden die Molekulargewichte der gleich viskosen Paraffine ermittelt.

Palmiton  
(M = 450.5)

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

001535

III - 260 -

Schliesslich wurden noch einige Punkte der Dampfspannungslinie von Palmiton bestimmt.

Dampfspannung Palmiton.

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

' ) Durch Extrapolation erhalten.

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

SCHLUSSFOLGERUNGEN:

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

GEPLANTE WEITERE UNTERSUCHUNG:

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

001536

III - 261 -

Juni 1944.

III. KONSTITUTION VON SCHMIERÖLEN.

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

UNTERSUCHUNGSTHEMA: MESSVERFAHREN FÜR OXYDATIONS-  
BESTÄNDIGKEIT UND KORROSION.

OXYDATIONSBESTÄNDIGKEIT.

a) Die Oxydationsversuche bei 200° C wurden fortgesetzt.

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

Oxydationsversuche in gusseisernen Schalen  
bei 200° C.

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

Aus dem vorigen Monatsbericht ergab sich, dass CY 2 bei 200° C schneller zu einem sehr viskösen Produkt oxydierte als BE 3. Jetzt stellt sich heraus, dass Weissöl noch schneller oxydiert als CY 2. Zwar hat Weissöl P 36 einen etwas grösseren Verdampfungsverlust als CY 2, wodurch die kürzere Oxydationszeit teilweise erklärt wird. Es ist jedoch wohl sicher, dass Weissöl bei 200° C nicht oxydationsbeständiger ist als CY2 und dass BE 3 bei Oxydation Produkte gibt, die dem ganzen Öl weniger schnell eine sehr hohe Viskosität verleihen als dies bei CY 2 der Fall ist.

b) Oxydationsversuche in Glas bei 200° C.

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

Dabei wurden die folgenden Resultate erhalten:

001537

III - 262

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

---

Glyzerin

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

Ölsäure Methylester

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

Stearinsäure Methylester

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

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

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

KORROSION.

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

001538

VI - 30 -

Juni 1944.

VI. DIE KONTINUIERLICHE HERSTELLUNG  
VON KALKSEIFENFETTEN.

(Dipl. Ing. R. de Bruyn).

EINLEITUNG:

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

ZUSAMMENFASSUNG DER UNTERSUCHUNG:

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

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

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

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

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

001539

VI - 31 -

15 %			20 %	
	Temp. des Kühlgases	Ablasstemp. des Fettes	Temperatur des Kühlgases	Temperatur des Fettes
Kühler 1	130	140	130	135
" 2	101	102	100	96
" 3	75	88	75	88
" 4	55	70	52	65

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

#### SCHLUSSFOLGERUNG:

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

#### GEPLANTE WEITERE UNTERSUCHUNG:

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

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

001540

VI - 32 -

ANLAGE.  
EINIGE ERGEBNISSE VON VERSUCH 39.

19.6.1944 15 °C				20.6.1944 20 °C							
Zeit	optische %	Streuung grad	Penetration		Wasser %	Zeit	Fotostärke %	Streuung grad	Penetration		Wasser %
			ungeknetet	geknetet					ungeknetet	geknetet	
13	15.0	0.09	247	257	0.67	8		0.11	219	229	
14	14.9	0.08	245	256	0.65	9			212	230	
14.50	15.2	0.08	244	259	0.65	10 (1)			227	231	
14.45	15.0	0.10	241	260	0.65	11			221	232	
15	15.1	0.10	241	259	0.60	11.45	19.9	neutr.	221	233	0.86
16			244	261		12.9	20.0	0.07	206	221	0.91
17			245	265		12.15	20.0	0.09	211	225	0.88
18		0.12	240	261		13			219	225	
19			245	263		14			217	227	
20	14.8	0.11	240	260	0.68						
21	21.15	0.11	248	261	0.62						
21.50	15.0	0.11	243	262	0.64						
21.50	14.9	0.11	237	256	0.64						
21.45	14.9	0.10	242	265	0.62						
22			209	261							
23			247	263							
24		0.13	256	274							

) Um 10.15 und um 12.00 fanden Temperaturprüfungen statt.

001541

VII-A - 61 -

Juni 1944.

VII-A. ANALYSE UND KENNZEICHNUNG DER  
GRUNDSTOFFE FÜR DIE POLYMERI-  
SATION.

---

(Dr. G. Verberg).

UNTERSUCHUNGSTHEMA: DARSTELLUNG VON OKTADECEN-1.

EINLEITUNG:

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

ZUSAMMENFASSUNG DER UNTERSUCHUNG:

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

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

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

Im Februarbericht 1943, Seite III-65, beschrieben wir die Herstellung von Oktadecylalkohol durch Hydrierung von stearinsäurem Äthylester in Gegenwart von Adkins Katalysator. Dieses Produkt hatte einen Schmelzpunkt von  $57.7 - 58.0^{\circ}$  C. Das oben beschriebene Produkt, das über das Acetat gereinigt wurde, ist also wohl reiner.

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

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

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

<sup>1)</sup> Helv. Chim. Acta 1939, 22, 82.

001543

VII-A - 63 -

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

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

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

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

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

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

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

SCHLUSSFOLGERUNG:

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

001545

VII-C - 89 -

Juni 1944.

VII-C. POLYMERISIEREN.

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

UNTERSUCHUNGSTHEMA: DER REAKTIONSMEECHANISMUS DER OLEFIN-POLYMERISATION.

EINLEITUNG:

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

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

ZUSAMMENFASSUNG DER UNTERSUCHUNG:

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

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

Aufgefangen wurden die C<sub>9</sub>-, C<sub>10</sub>- und C<sub>11</sub>-Fraktionen, in denen sich, zu urteilen nach der Bromzahl, nur 8.7 bzw. 11.0 und 12.7 % Olefin befanden.

001546

VII-C - 90 -

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

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

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

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

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

Zusammen ergibt dies eine Umsetzung von  
96.3 % des Spaltdestillats. Das Molekulargewicht war  
1720 bei einem Polymerisationsgrad von 11.39, entsprechend  
theoretisch 97.3 % Öl. Unter Berücksichtigung der umge-  
setzten Olefinmenge kommt man dann zu einer zu erwar-  
tenden Ausbeute von 94.2 %. Gefunden wurden 89.1 %.

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

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

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

001547

VII-C - 91 -

Fraktion	Siedegrenzen bei 29 mm	Gewicht auf Spaltdestillat	Bromzahl	$n_D^{20}$	$d_4^{20}$	$r_D^{20}$	M	Durchschn. Anzahl C-Atome	Ringe pro Mol.
III	141-161°C	2,38 %	2,5	1,4498	0,8141	0,3293	207	14,8	1,2
IV	161-173°C	1,14 %	3,6	1,4560	0,8209	0,3311	235	16,8	0,8

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

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

Cyclopentanderivate mit 14,8 C	- 1,449	mit 16,8 C	- 1,457
Cyclohexanderivate " 14,8 C	- 1,455	" 16,8 C	- 1,463
Wir bestimmten Fraktion III	1,449	Fraktion IV	1,456

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

001549

VII-C - 93 -

Wir haben noch versucht bei diesen Destillationen die niedrigsten Polymere (Dimer) überzudestillieren und zu bestimmen. deren Menge erwies sich jedoch als so gering (nur einige Prozente der gebrauchten Menge Spaltdestillat) und das Dimer hatte bereits einen so hohen Siedepunkt, dass wir davon keine genügende Fraktion erhalten haben. Wir nahmen nur eine regelmäßige Steigerung des Siedepunktes am Ende der Destillation ohne deutliche Plateaus wahr. Jedenfalls kann die Menge Dimer nicht mehr als einige Prozente der Ausgangsmischung betragen. Nach einem Kettenreaktionsmechanismus würde man in diesem Fall 3.7 Gew.% Dimer erwarten, nach dem Stufenreaktionsmechanismus 36.8 %. Auch daraus geht wieder hervor, dass wir es bestimmt nicht mit einer Stufenreaktion zu tun haben, aber wahrscheinlich mit einer Art Kettenreaktion.

#### SCHLUSSFOLGERUNG:

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

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

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

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

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

001550

VII - C - 94 -

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

GEPLANTE WEITERE UNTERSUCHUNG:

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

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

001551

VII-D- 33 -

Juni 1944.

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

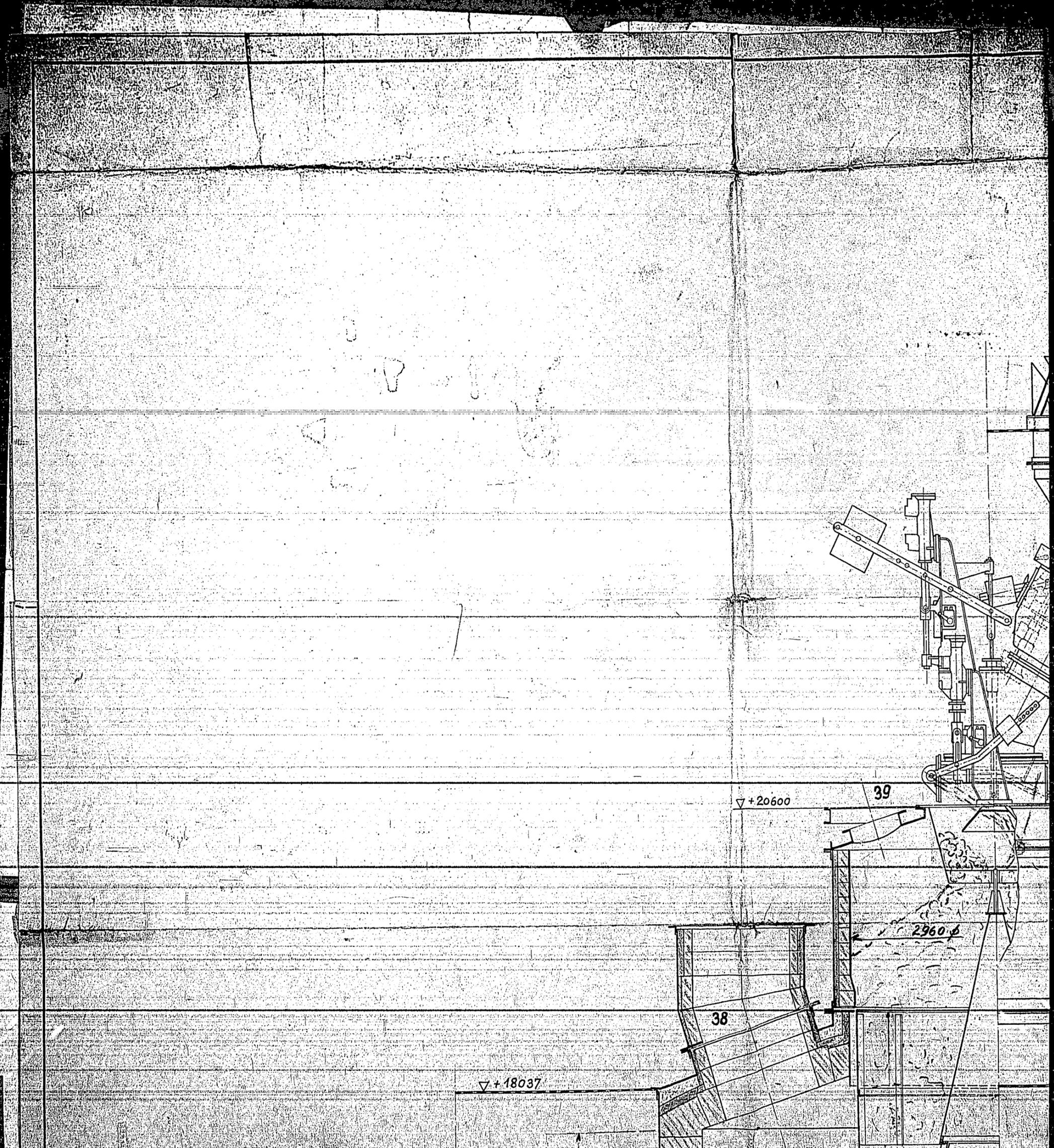
-----  
(Ir. J. Verheus).

UNTERSUCHUNGSTHEMA: BEHANDLUNG VON SPALTDESTILLATEN  
MIT CHEMISCHEN AGENZIEN.

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

ITEM 57

ELEVATIONAL VIEW AND VERTICAL SECTION THROUGH THE PINTSCH-HILLEBRAND WATER-GAS GENERATORS AT WESSELING, GERMANY, SHOWING CONSTRUCTION AND SUPPORT OF THE GENERATOR SHELL AND THE ARRANGEMENT OF THE BRICK WORK



$\nabla +20600$

39

2960

38

$\nabla +18037$

▽ +18037

3815

8 2800

P. 3000

P. 2228

E

40  
41

▽ +11000

14

12

20

13

11

43

C

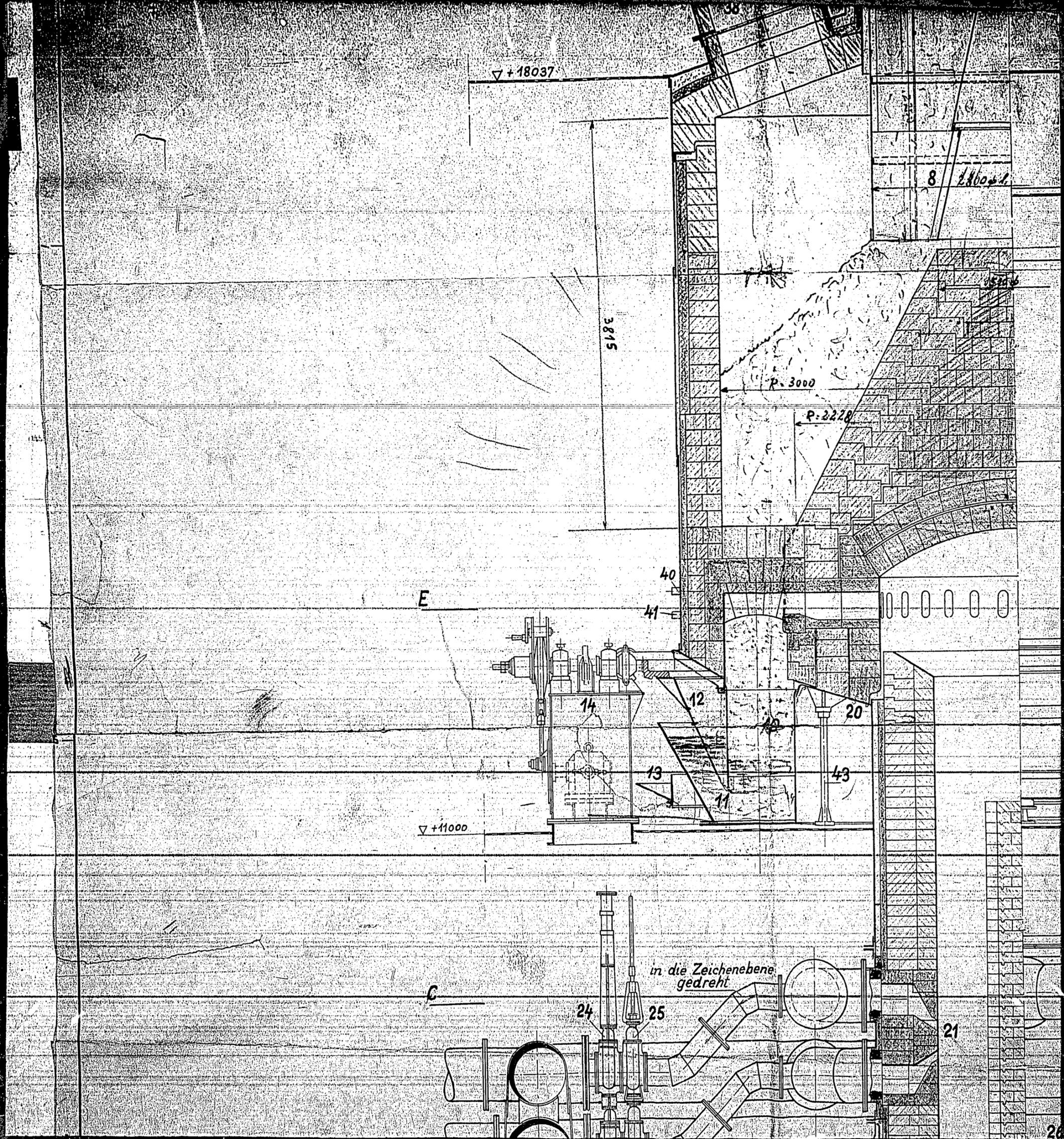
in die Zeichenebene  
gedreht

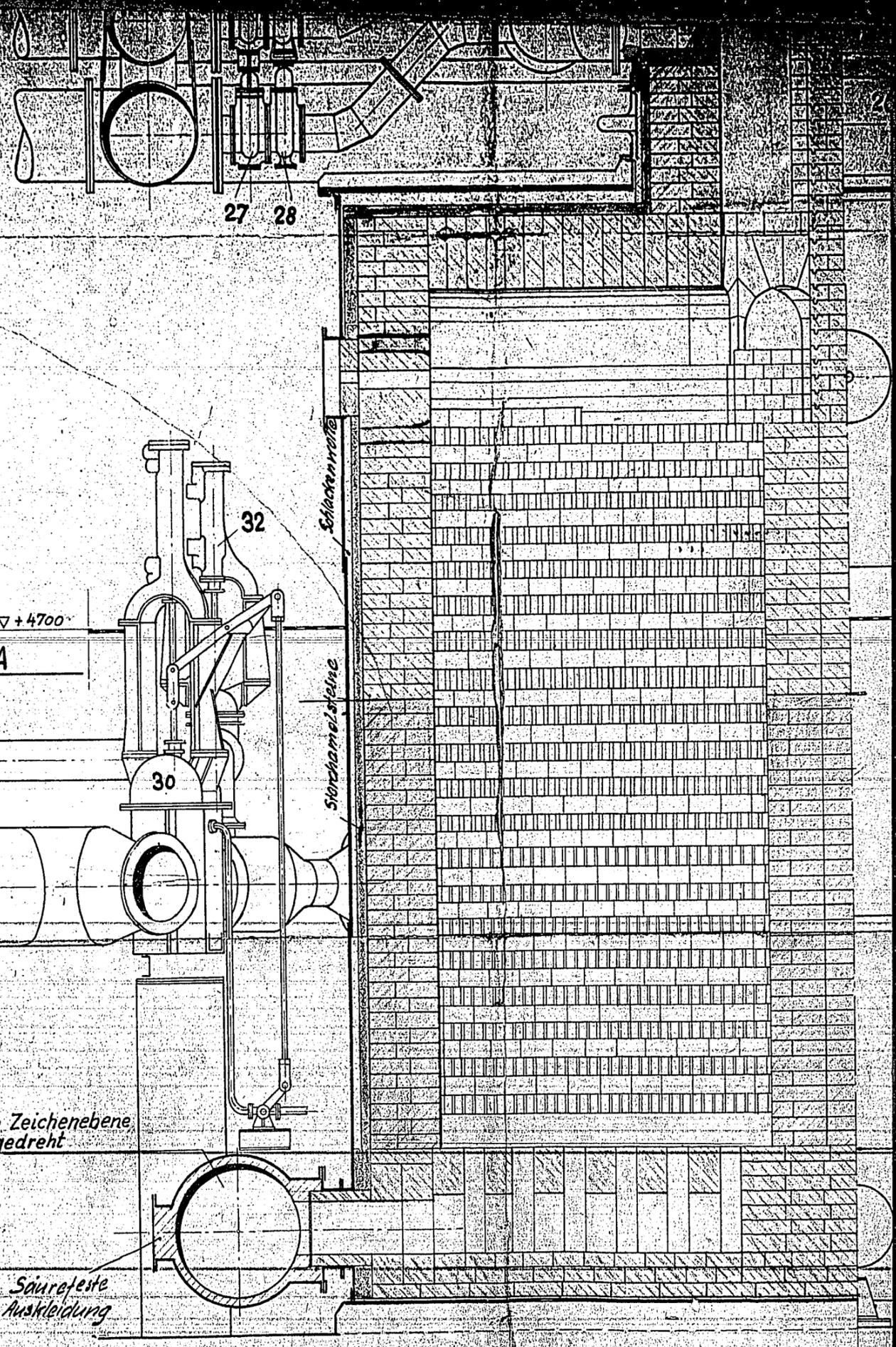
24

25

21

26





Stückliste und Querschnitte siehe Ztg BgH 0386

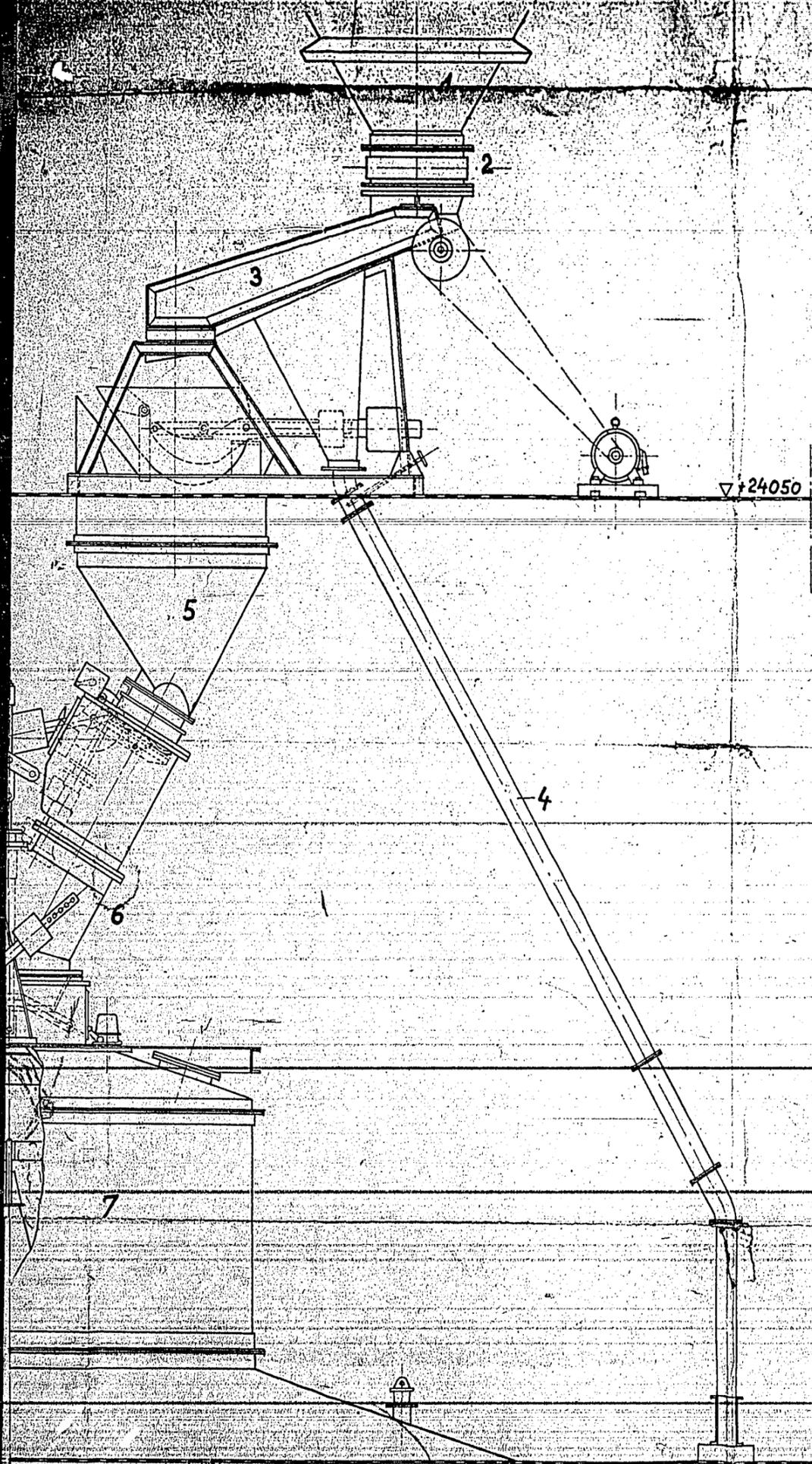
001552

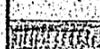
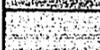
Änderungen		Name	Tag	Notz-Nr.
Opfr.	Tag			
	13.6.38	Kellner		
	28.8.38			
	1.12.38			
Mabstab: 1:25				

Proj.-Anlage Nr. 255 913 H I	Diese Zeichnung darf weder kopiert, noch drucken, fotokopiert, noch anderweitig in irgendeiner Weise verbreitet werden. Es ist ferner auf § 18 des Gew. Z. 11 v. 1. Juni 1907 hinzuwirken.	Julius Pintsch Kammgarnmaschinenfabrik Berlin
<b>Generator u. Regenerator</b> (Ansicht u. Längsschnitt)		
Verfasser	Gezeichnet	Geprüft
Wichtig		

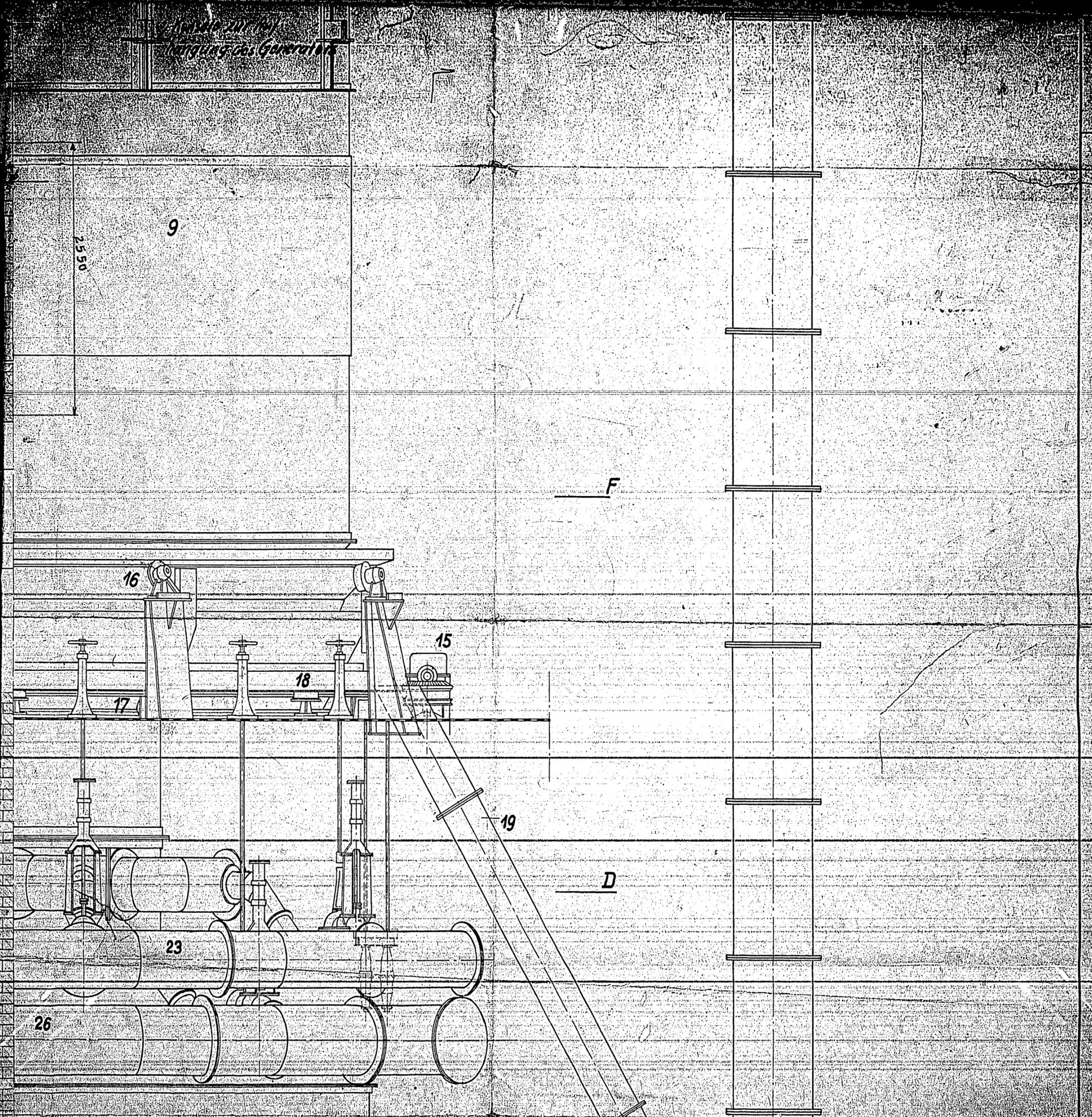
K O D A K S A F E L Y A M

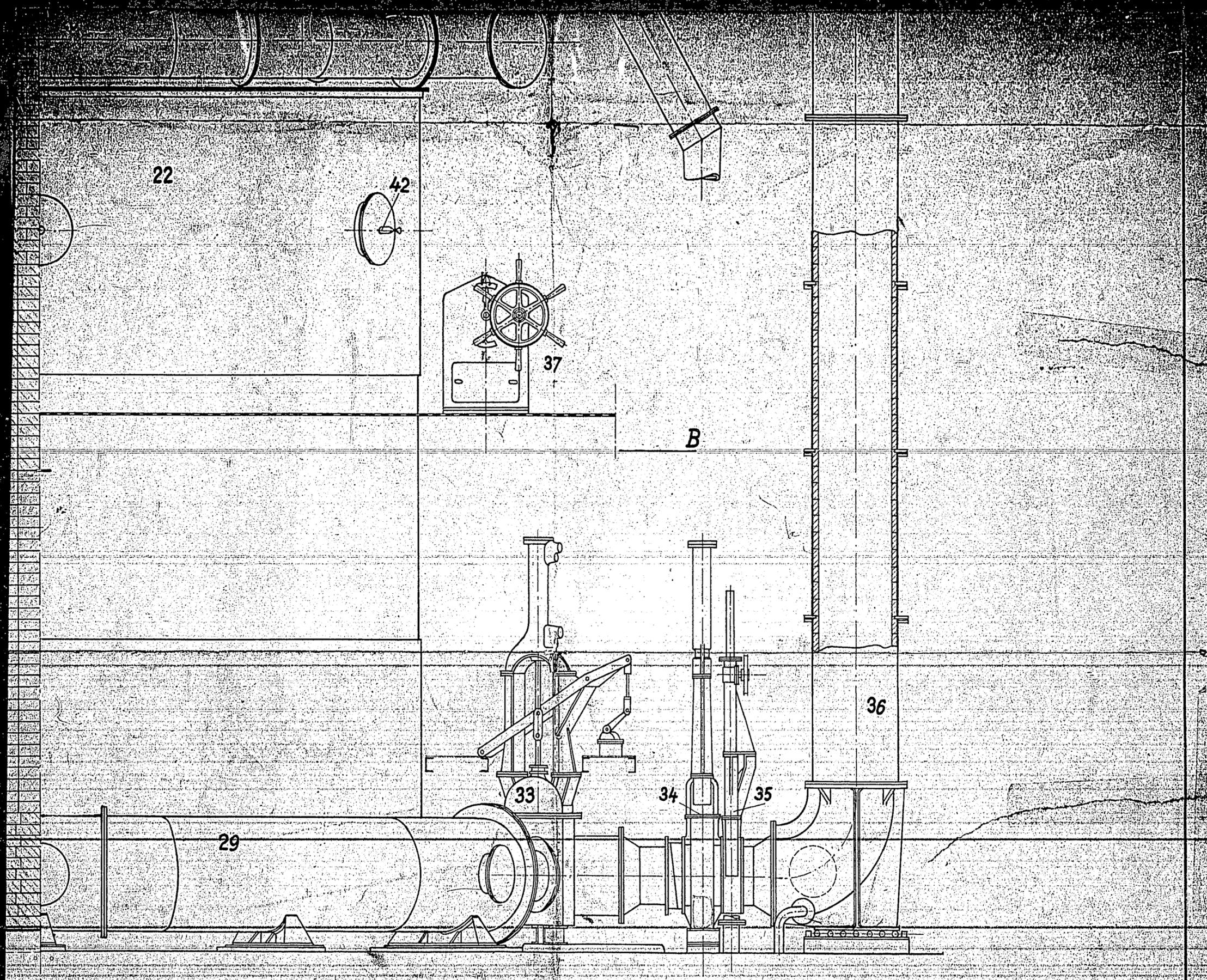


		S.K.	Rg.	D.F.B. ca. °C	D.G.B. ca. °C	
	Chamotte B4 unter 30% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	28/29	1,9	ca 1200	ca 1250	2kg/cm <sup>2</sup>
	Chamotte A5 ca. 30% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	30/31	1,9	1300	1520	2kg/cm <sup>2</sup>
	Silika ca. 94,8% SiO <sub>2</sub>	32/33	1,8	1630		2kg/cm <sup>2</sup>
	Silika Leichtstein	32	1,2	1550		1kg/cm <sup>2</sup>
	P.T. 22 ca. 90% SiO <sub>2</sub>	33	1,9	1450	1500	2kg/cm <sup>2</sup>
	Feuerschirm	29/30	1,9	1300	1450	2kg/cm <sup>2</sup>
	Sillimanit ca. 60% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	38	2,4	1650	1700	2kg/cm <sup>2</sup>
	Chamotte Leichtstein unter 30% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	30	1,0	1250	1470	2kg/cm <sup>2</sup>
	Aluminit 80% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	40	2,9	1550		2kg/cm <sup>2</sup>
	Storchamol					

Konsole zur Auf-  
hängung des Generators

Abbildung 211 (1/2)  
Lagerung des Generators





001552

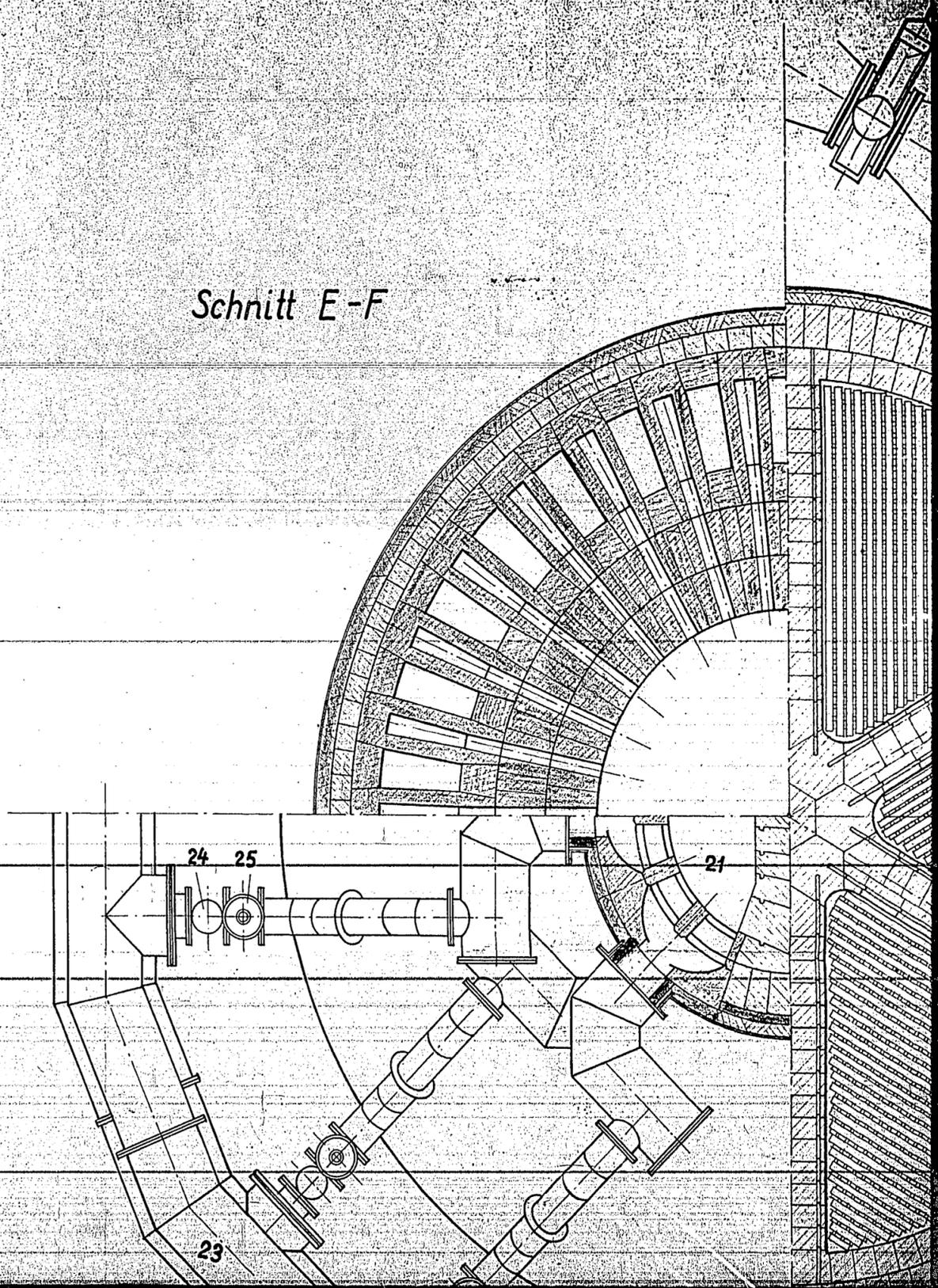
ITEM 58

PLAN VIEW OF TOP OF  
REGENERATORS AND GAS-  
PIPING AND HORIZONTAL  
SECTIONS THROUGH THE RE-  
GENERATOR BRICK-WORK OF  
THE PINTSCH-HILLEBRAND  
WATER-GAS GENERATORS  
AT WESSELING, GERMANY.

Abgas-Seite

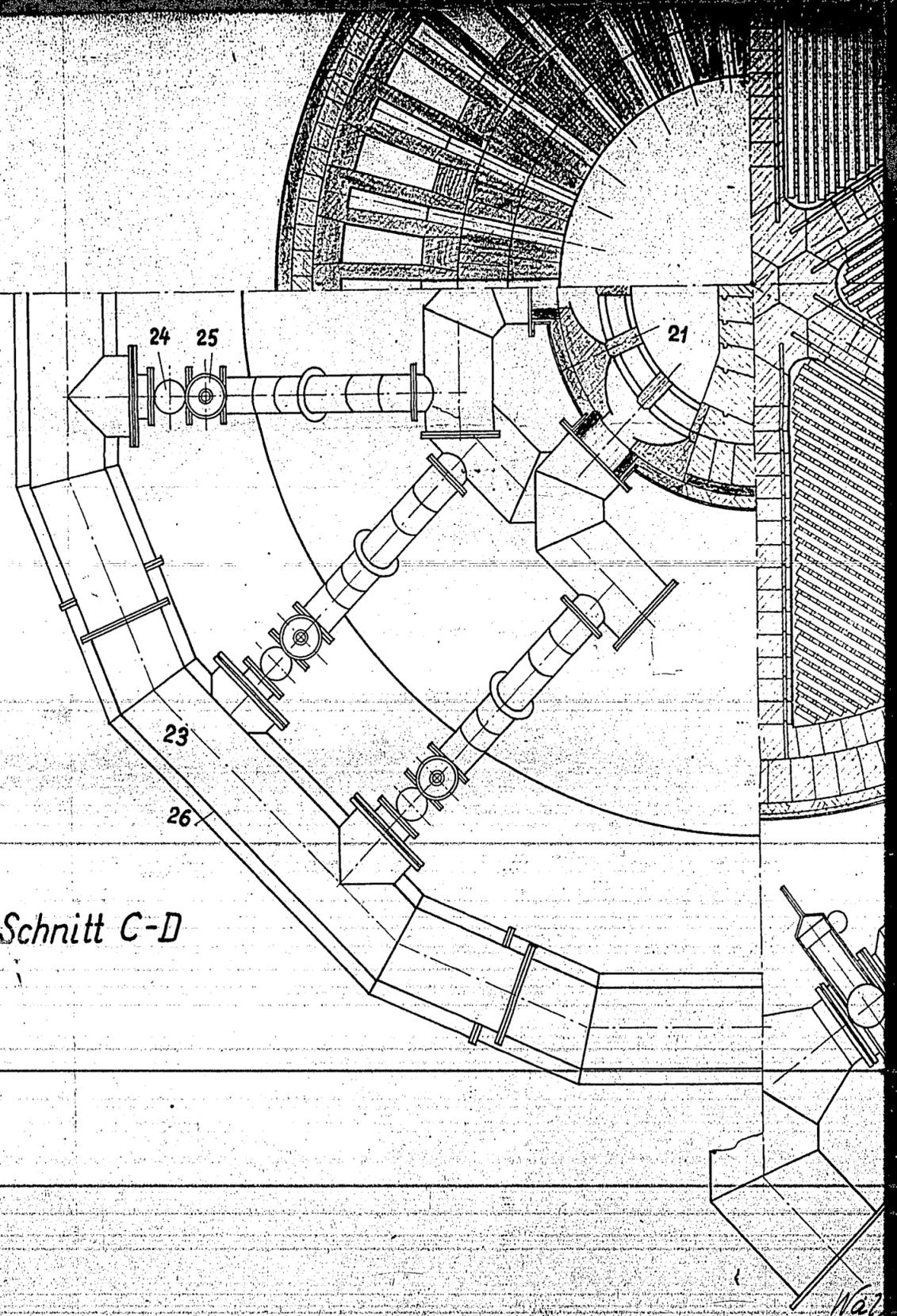
Schnitt E-F

- 1 Bunker
- 2 Notrost
- 3 Waage
- 4 Brikettstaub-Abführung
- 5 Kohlenschurre
- 6 Schüttvorrichtung
- 7 Schwelschacht
- 8 Einhänge-Schwelschacht
- 9 Generator
- 10 Tauchschürze
- 11 Aschenschüssel
- 12 Aschenschäufeltragkegel
- 13 Aschenrinne
- 14 Aschenschäufel-Antrieb
- 15 Aschenrinnen-Antrieb
- 16 Tragrolle für Aschenschäufeltragkegel
- 17 Tragrolle für Aschenrinne
- 18 Führungsrolle f. Aschenrinne
- 19 Aschenschurre
- 20 Innerer Generatorboden
- 21 Brenner
- 22 Regenerator
- 23 Heizgas-Ringleitung
- 24 Heizgas-Steuerschieber
- 25 Heizgas-Stellschieber
- 26 Wind-Ringleitung
- 27 Wind-Steuerschieber
- 28 Wind-Stellschieber
- 29 Wälzgas-Abgas-Ringleitung
- 30 Wälzgas-Steuerschieber
- 31 Dampfleitung
- 32 Dampf-Steuerschieber
- 33 Abgas-Steuerschieber
- 34 Abgas-Sicherheitsschieber
- 35 Abgas-Stellschieber
- 36 Schornstein
- 37 Umsteuerungsautomat
- 38 Klargas-Ausgang
- 39 Schwelgas-Ausgang
- 40 Meßstützen

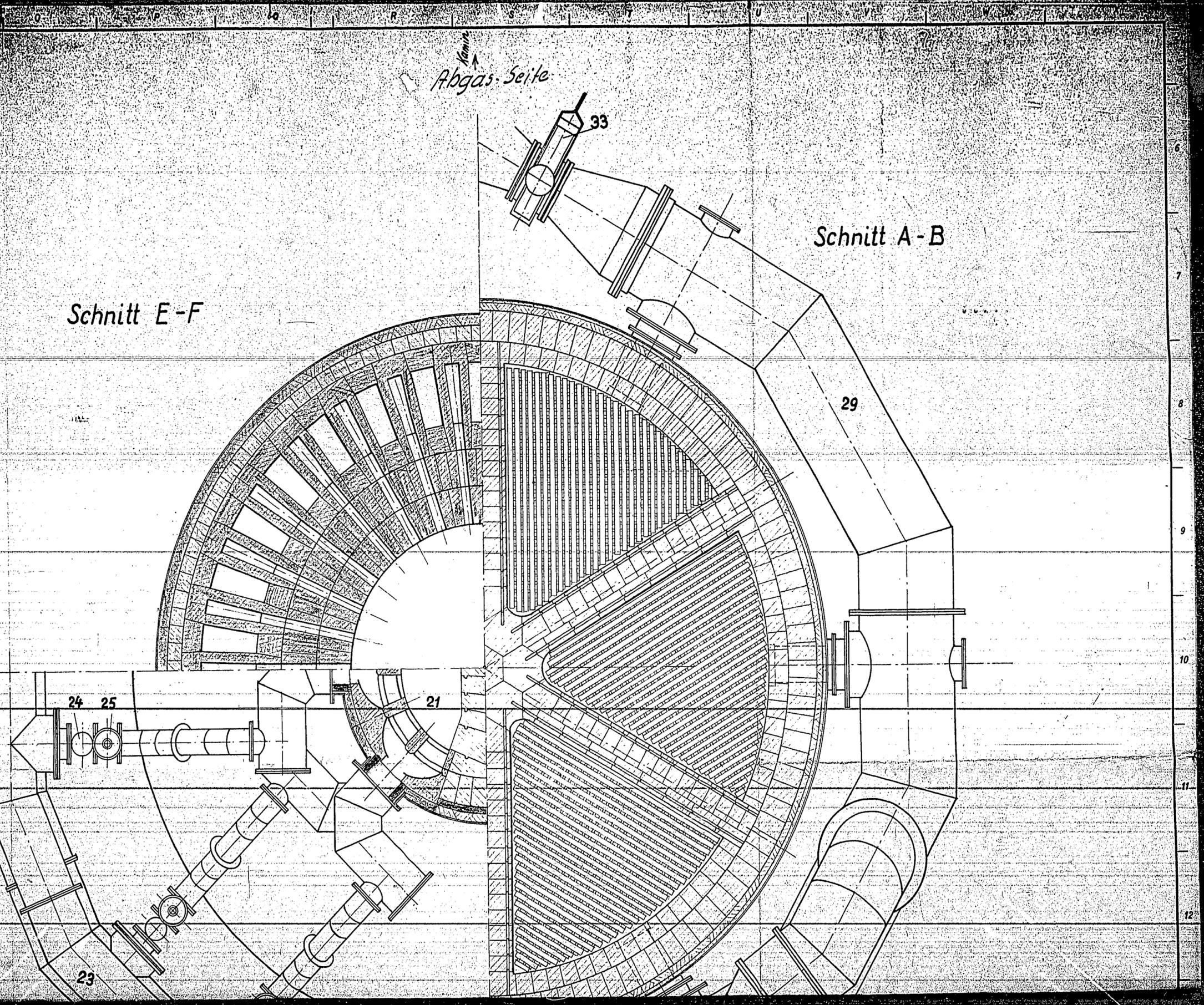


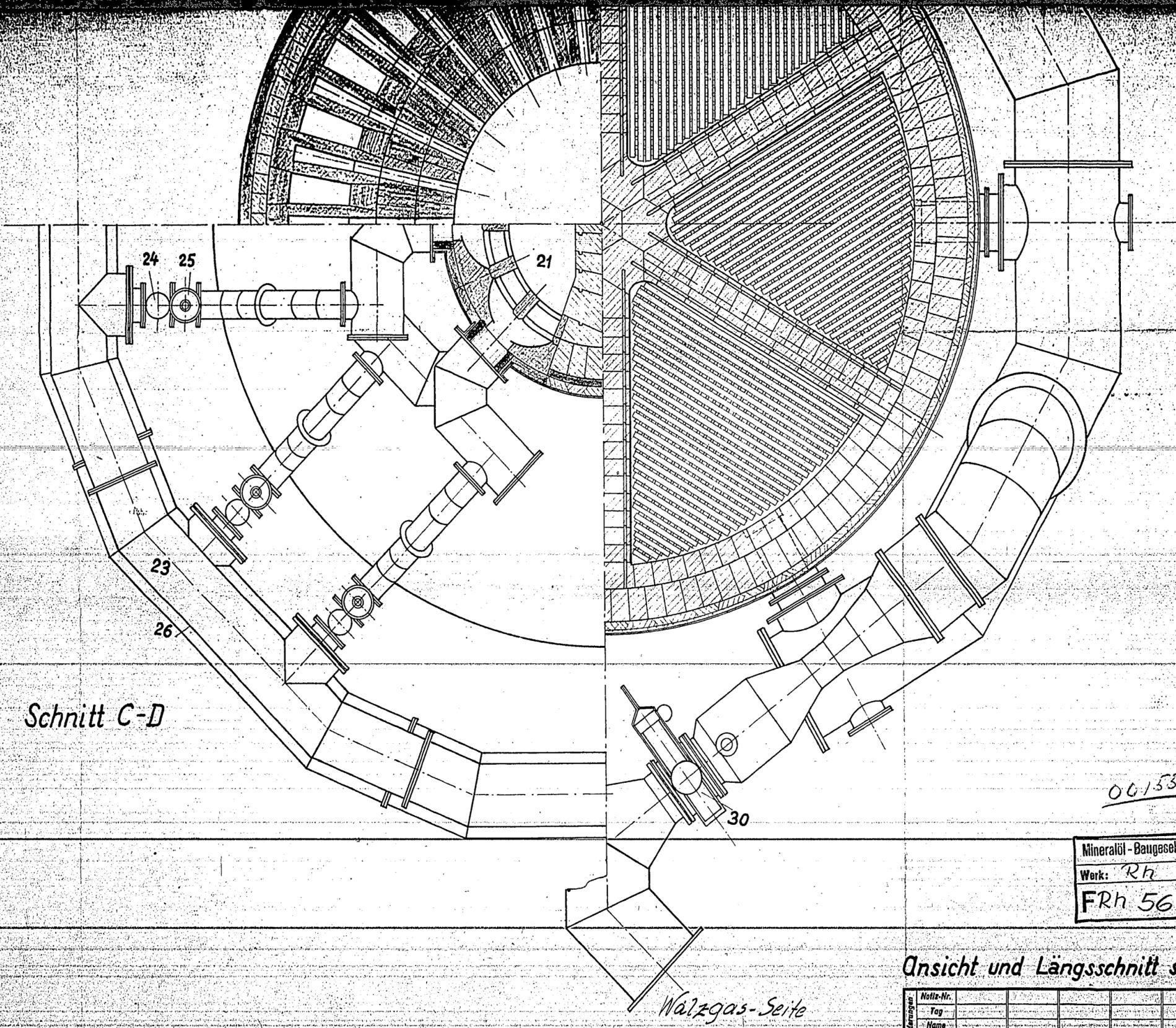
- 12 Aschenschaufeltragkegel
- 13 Aschenrinne
- 14 Aschenschaufel-Antrieb
- 15 Aschenrinnen-Antrieb
- 16 Tragrolle für Aschenschaufeltragkegel
- 17 Tragrolle für Aschenrinne
- 18 Führungsrolle f. Aschenrinne
- 19 Aschenschurre
- 20 Innerer Generatorboden
- 21 Brenner
- 22 Regenerator
- 23 Heizgas-Ringleitung
- 24 Heizgas-Steuerschieber
- 25 Heizgas-Stellschieber
- 26 Wind-Ringleitung
- 27 Wind-Steuerschieber
- 28 Wind-Stellschieber
- 29 Wälzgas-Abgas-Ringleitung
- 30 Wälzgas-Steuerschieber
- 31 Dampfleitung
- 32 Dampf-Steuerschieber
- 33 Abgas-Steuerschieber
- 34 Abgas-Sicherheitsschieber
- 35 Abgas-Stellschieber
- 36 Schornstein
- 37 Umsteuerungsautomat
- 38 Klargas-Ausgang
- 39 Schwelgas-Ausgang
- 40 Meßstutzen
- 41 Schästutzen
- 42 Meß- bzw. Schästutzen
- 43 Unterstützungssäulen für Generatorboden
- 44 Niederhalterollen

Schnitt C-D



W...





Schnitt C-D

001553

Mineralöl-Baugesellschaft m. b. H.  
 Werk: Rh Bau: 1  
 FRh 567-2

Wälzgas-Seite

Ansicht und Längsschnitt siehe BGH 0385

Notiz-Nr.				Julius Pintsch	
Tag				Kommanditgesellschaft	
Name				Berlin	
Gepr.				BGH 0386	
Gez.	28.6.31	Name	Keller	Diese Zeichnung darf weder kopiert, noch dritten Personen mitgeteilt, noch anderweitig mißbräuchlich benutzt werden. Es wird ferner auf §10 des Gesetzes v. Juni 1909 hingewiesen.	
Gepr.	7.8.31			Generator u. Regenerator	
Maßstab:				(Grundriß)	

DATA FROM HAMBURG AREA - GROUP 30

OCT. 1-12, 1945.

W.F. FARAGHER, TEAM LEADER.

SERIES G.

A. Briefing Material

1. Introduction
2. Personalities.
3. Questionnaires.
4. Samples.
5. WIFO Plants.

B. Data on German Organization of Industry.

6. Arbeitsgemeinschaft für Erdöl-Gewinnung und Verarbeitung, Berlin (AEV)
7. Arbeitsgemeinschaft Schmierstoff-Verteilung GmbH (ASV)
8. Zentralbüro für Mineralöl GmbH (ZB)
9. Report by AEV, Tentative Scheme for the Operation of the German Oil Refineries based on the Use of German Crude Oil, June 23, 1945.

C. Data from Questionnaires.

10. Mineralölwerke Albrecht Co., Hamburg (MAC)
11. Deutsche-Amerikanische Petroleum Gesellschaft, Hamburg (DAPG)
12. Deutsche Erdöl-Aktiengesellschaft, Wietze (DEA)
13. " " " Heide "
14. " " " Wilhelmsburg "
15. Deutsche Gesolin, A.G.
16. Deutsche Vacuum Oel Aktiengesellschaft, Hamburg.
17. Ebene Asphalt-Werke A.G.
18. Eurotank, Hamburg.
19. Oelwerke Julius Schindler GmbH, Hamburg.
20. Schlafhorst Chemische Werke GmbH, Hamburg.
21. Ernst Schliemann's Oelwerke,
22. Ernst-Schliemann's-Export
23. Rhenania-Ossag Mineralölwerke A.G., Hamburg.

D. Special Reports from Rhenania-Ossag.

24. Monthly Report on Operations. Harburg Refinery May, 1943.
25. Road test with Motor oil "M" in a DKW auto.
26. " " " " " " " " a Volkswagen.
27. ZEA Report No.122 - Preparation of Silica Oel Greases, Sept. 26, 1945.
28. Analysis of natural Lube Oils by Selective Adsorption, ZEA Reports No.77/43, July 23, 1943.
29. Relation of Quenching Behavior of Different Base Oils and different Additives.
30. Data on "Visco-Calculator" (Viscosity Slide Rule).

E. Data from B.P.M. Lab - Amsterdam.

31. Financial Balance 1939 to Mar. 1943 (Graph).
32. Personnel (Graph) 1940 to Feb. 1943.
33. Division of Personnel (Graph) May 1940 to Feb. 1943.
34. Work for Rhenania - Ossag Feb. 1942
35. " " " " Mar "
36. " " " " April "
37. " " " " May "
38. " " " " Oct - Nov. "
39. " " " " Dec. "
40. " " " " Jan. 1943.
41. " " " " Feb. "
42. " " " " Mar. "
43. " " " " April "
44. " " " " May "
45. " " " " June "
46. " " " " July "
47. " " " " Aug. "
48. " " " " Sept. "
49. " " " " Oct. "

50. Work for Rhenania-Ossag Nov - Dec. 1943.
51. " " " " Jan. 1944.
52. " " " " Feb. 1944.
53. " " " " Mar. "
54. " " " " April "
55. " " " " May "
56. " " " " June "
57. Elevational View and Vertical Section through the Pintsch-Hillebrand Water-Gas Generators at Wesseling, Germany, showing Construction and Support of the Generator Shell and the Arrangement of the Brick-Work.
58. Plan View of Top of Regenerators and Gas-Piping and Horizontal Sections through the Regenerator Brick-Work of the Pintsch-Hillebrand Water-Gas Generators at Wesseling, Germany.

LIQUID FUELS

+

LUBRICANTS

SERIES G-13

END OF

REEL NO.

G 13