

# BRENNSTOFF-CHEMIE

Zeitschrift für Chemie

und chemische Technologie der Brennstoffe und ihrer Nebenprodukte

B.-C. Bd. 23

1. November 1942

Heft Nr. 21 (247-258)

## Über die Polymerisation chemisch reiner, ungesättigter Kohlenwasserstoffe zu schmierölartigen Körpern.

Von A. W. Schmidt und V. Schoeller.

Techn. Hochschule, München.  
Schluß von S. 240.

### 2. Polymerisation von aromatischen Kohlenwasserstoffen mit ungesättigten Seitenketten am Benzolkern.

In dieser Gruppe polymerisierten wir zwei Körper, nämlich Allylbenzol und  $\gamma$ -Butenylbenzol. Über die Darstellung und die Art der Polymerisation ist Näheres im experimentellen Teil zu finden. Die Ergebnisse der Polymerisation dieser beiden Körper sind in Tafel 10 zusammengefaßt. Die Viscositätsgeraden sind aus Abb. 7 ersichtlich.

Besonders hervorzuheben ist, daß bei dieser Polymerisationsweise sich beide Male außerordentlich zähe und stark fluoreszierende Öle ergeben haben. Die Fluoreszenz ist derartig stark, daß sie schon bei Tageslicht zu beobachten ist. Weiterhin ist auffällig, daß die Polhöhe von  $\gamma$ -Butenylbenzol-Polymerisat gegenüber der Polhöhe von Allylbenzol-Polymerisat nur die Hälfte beträgt. Für die Polymerisation dieser Gruppe ist charakteristisch, daß ihr V.-T.-Verhalten sich grund-

Tafel 10. Polymerisate aus Aromaten mit unges. Seitenketten am Benzolkern.

Ausgangs-Kohlenwasserstoff	Ausbeute	Polymerisat						Verlauf					
		$d_{4}^{20}$	$n_D^{20}$	Stockpunkt	Viscosität			VP	Ausbeute	$n_D^{20}$	Kochpunkt		
					20° cSt	50° cSt	80° cSt						
Allylbenzol . . . . .	76%	1,0665*	1,5950*	+51°	zu hoch	70 000	9211	2200	288	6,2	einige Tropfen	1,5713	120° (0,5 Torr)
$\gamma$ -Butenyl-Benzol	80%	1,1213*	1,5692*	+15°	130 000	17,105	3 000,	395	285	37,5	3,1	.. ..	100-145° (0,6 Torr)

\* Extrapoliert.

sätzlich von dem der 1-Olefine unterscheidet, insofern, als die Polymerisate viel steilere Viscositätsgeraden ergeben als die Olefine.

### 3. Polymerisation von Cyclohexan-Derivaten mit ungesättigten Seitenketten.

Von dieser Gruppe wurde nur ein Körper, nämlich das Allylcyclohexan, hergestellt. Die Polymerisation führt nicht mehr zu einem ölähnlichen Produkt, sondern es ergab sich ein harzartiger dunkler Körper, der erst beim Erwärmen erweichte. Eine Vermessung der Viscositäten ist bei diesem Endprodukt nicht möglich gewesen. Aus diesem Grunde sind Untersuchungen dieser Reihe einstweilen zurückgestellt worden.

### 4. Polymerisation von Cyclohexen-Derivaten mit gesättigten Seitenketten.

In dieser Untersuchungsreihe wurden bis jetzt Butyl-Cyclohexen und Octyl-Cyclohexen polymerisiert. Das Ergebnis dieser Untersuchungen ist in Tafel 11 sowie Abb. 8 zusammengestellt.

Bei den beiden untersuchten Körpern ist eine relativ große Menge an Destillat erhalten worden. Die Polymerisation bleibt also zum Teil bei niedrigen Polymerisationsstufen stehen. Die Eigenviscosität nimmt vom Butylcyclohexen zum Octylcyclohexen wesentlich ab; eine bemerkenswerte Verbesserung der Polhöhe ist damit jedoch nicht verbunden.

### 5. Polymerisation von Cyclopenten-Derivaten mit gesättigten Seitenketten.

Hier wurden Methyl-, Butyl-, Dodecyl-, Tetradecyl- und Hexadecyl-Cyclopenten polymerisiert. Die Gegenüberstellung der Eigenschaften der Polymerisate liefert

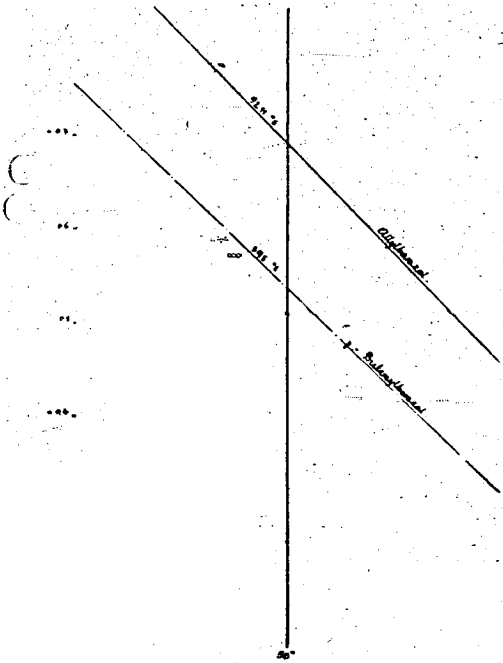


Abb. 7. Polymerisate aus substituierten Benzol-Kohlenwasserstoffen mit olefinischer Seitenkette.

Tafel II. Polymerisate aus Cyclohexen-Derivaten mit gesättigten Seitenketten.

Ausgangs-Kohlenwasserstoff	Polymerisat										
	Ausbeute	$d_4^{20}$	$n_D^{20}$	Stockpunkt	Viscosität						VP
					20°		50°		80°		
cSt	E*	cSt	E*	cSt	E*	cSt	E*				
Butylcyclohexen .....	23%	0,9275*)	1,5078	-2°	2950	309	198	26,06	36,99	4,95	4,15
Octylcyclohexen .....	58%	0,9045	1,4952	-27°	400	52,6	64,8	8,54	19,25	2,79	3,23

\*) Extrapoliert.

Tafel II (Fortsetzung).

Ausgangs-Kohlenwasserstoff	Vorlauf											
	Ausbeute	$d_4^{20}$	$n_D^{20}$	Stockpunkt	Kochpunkt	Viscosität						VP
						20°		50°		80°		
cSt	E*	cSt	E*	cSt	E*	cSt	E*					
Butylcyclohexen .....	27%	0,8964	1,4902	-51°	120—150° (0,3 Torr)	26,70	3,66	7,71	1,626	3,38	1,252	3,3
Octylcyclohexen .....	20% u. 6%	—	1,4521	-29°	95—105° (1 Torr)	—	—	—	—	—	—	—
			1,4677	-34°	110° (0,1 Torr)							



Abb. 8. Polymerisate der Cyclohexen-Reihe.

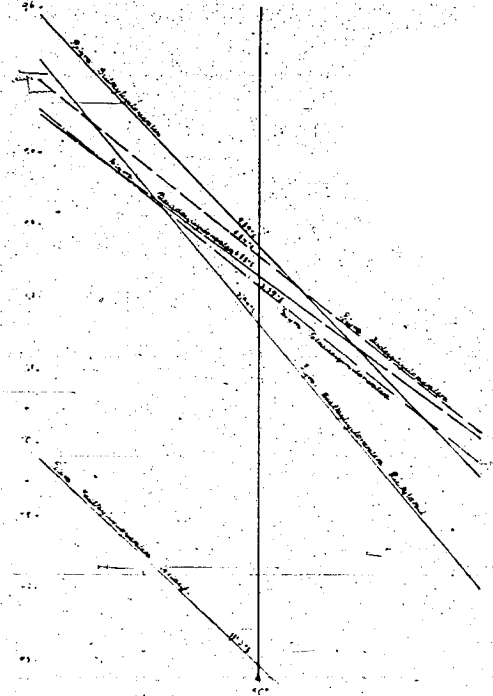


Abb. 9. Polymerisate der Cyclopenten-Reihe.

interessante Ergebnisse und ist aus Tafel 12 und 12a zu ersehen. Die Darstellung der Viscositätsgeraden zeigt Abb. 9. Besonders die Einwirkung der Zahl der C-Atome der Seitenkette auf die Polhöhe der 5-Ring-

Polymerisate ist außerordentlich interessant. Während wir bei Methyl-Cyclopenten eine Polhöhe von über 6 feststellen, fällt diese Größe bei Tetradecyl-Cyclopenten auf 1,18 und ist somit den besten Werten, die uns aus

Tafel 12. Polymerisate aus Cyclopenten-Derivaten mit gesättigten Seitenketten.

Ausgangs-Kohlenwasserstoff	Ausbeute	$d_4^{20}$	$n_D^{20}$	Stockpunkt	Viscosität						VP
					20°		50°		80°		
					cSt	E*	cSt	E*	cSt	E*	
Methylcyclopenten .....	35%	0,9683	1,5229*)	-19°	231	30,4	29	3,94	3,08	1,685	> 6
Butylcyclopenten .....	35%	0,9158	1,5029	-18°	720	94,7	75	9,89	18,5	2,70	4,07
Dodecylcyclopenten .....	n. best.	0,8820	1,4861	-22°	325	42,8	67	8,84	22,8	3,19	1,58
Tetradecylcyclopenten .....	81%	0,8710	1,4813	+3,8°	148	19,48	42	5,59	17,4	2,58	1,18
Hexadecylcyclopenten .....	76%	0,8704*)	1,4788*)	+25°	200	26,3	52	6,88	19,5	2,81	1,30

\*) Extrapoliert.

Tafel 12a. Vorlauf der Polymerisate aus Cyclopenten-Derivaten mit gesättigter Seitenkette.

Ausgangs-Kohlenwasserstoff	Ausbeute	d <sub>4</sub> <sup>20</sup>	n <sub>D</sub> <sup>20</sup>	Stockpunkt	Kochpunkt	Viscosität					
						20°		50°		80°	
						cSt	E°	cSt	E°	cSt	E°
Methylcyclopenten	33%	0,9210	1,4973	< -75°	104—120° (12 Torr)	4,34	1,336	2,33	1,153	1,47	1,060
Butylcyclopenten	35%	0,8904	1,4901	-53°	130—158 (0,6 Torr)	—	—	—	—	—	—
Dodecylcyclopenten	einige Tropfen	—	—	—	110° (0,1 Torr)	—	—	—	—	—	—

Tetradecylcyclopenten und Hexadecylcyclopenten: kein Vorlauf entstanden.

Der Vorlauf von Butylcyclopenten zeigte das doppelte Mol.-Gew. (231,5; 251,5) des Ausgangsmaterials (124,1).

der Polymerisationsreihe der 1-Olefine bekannt sind, gleichzusetzen. Daß demgegenüber die Polhöhe beim Hexadecylcyclopenten-Polymerisat etwas größer ist, dürfte darauf zurückzuführen sein, daß das Abdestillieren der nicht oder schwächer polymerisierten Bestandteile und des Lösungsmittels nicht restlos erfolgt ist.

Allerdings ist bemerkenswert, daß die Eigenviscosität dieser Polymerisate als solche sehr klein ist. In Tafel 13 haben wir als Vergleich die Viscositäten bei 50°, die Polhöhen und die Stockpunkte der Polymerisate gleicher oder ähnlicher C-Zahl aus 1-Olefinen und Alkylcyclopenten nebeneinander gestellt. Bei großem Unterschied der Eigenviscositäten werden die Polhöhen bei den Polymerisaten aus den 1-Olefinen mit steigender C-Zahl zwar kleiner, haben aber bereits beim Anfangsglied, dem 1-Hepten, einen kleinen Wert. Die Abnahme bei den Alkylcyclopenten-Polymerisaten von einer sehr ungünstigen Anfangszahl zu einer günstigen Polhöhe bei den höheren Homologen ist wesentlich größer. Die Stockpunkte der Produkte aus den niedrigen 1-Olefinen liegen tiefer als die der Öle aus den Alkylcyclopenten. Mit steigender C-Zahl wachsen die Stockpunkte der Polymerisate aus den 1-Olefinen schneller als die aus den Alkylcyclopenten.

Tafel 13. Vergleich von Polymerisaten aus 1-Olefinen und Alkylcyclopenten entsprechend C-Zahl.

Ausgangs-Polymerisat aus Kohlenwasserstoff	Viscosität bei 50°		VP	Stockpunkt
	cSt	E°		
1-Hepten	225	29,6	1,50	-29°
Methyl-Cyclopenten	29	3,94	> 6	-19°
Nonen	180	23,08	1,35	-33°
Butyl-Cyclopenten	75	9,89	4,07	-18°
Pentadecen	208	27,4	1,24	-0,5°
Dodecyl-Cyclopenten	67	8,84	1,58	-22°
Heptadecen	251	33,1	1,21	+15°
Tetradecyl-Cyclopenten	42	5,59	1,18	+3,8°
1-Hexadecen	25,3	3,49	1,02	+33,5°
Hexadecyl-Cyclopenten	52	6,88	1,30	+25°

6. Die Polymerisation von Cyclopentan-Derivaten ist noch in Arbeit.

### 7. Polymerisation der Grundkörper.

Nachdem wir die Polymerisationseigenschaften dieser bisher behandelten Körper untersucht hatten, erscheint es uns in diesem Zusammenhang auch interessant, die Grundkörper einer Polymerisation einer Untersuchung zu unterziehen. Aus diesem Grunde haben wir Benzol, Cyclohexan, Cyclohexen, Cyclopenten sowie Dekalin und Tetralin untersucht.

Bei diesen Arbeiten hat sich herausgestellt, daß, wie zu erwarten war, Benzol, Cyclohexan und Dekalin keinerlei Polymerisationseinwirkung zeigen. Dagegen ergibt die Polymerisation von Cyclohexen eine hochviscose Flüssigkeit von außerordentlich großer Polhöhe. Auch Cyclopenten ergibt ein hochviscoses, öliges End-

produkt, dessen Polhöhe ebenfalls außerordentlich hoch ist. Bei der Polymerisation von Tetralin ergibt sich ein dunkles, stark grünlich fluoreszierendes Öl mit hoher Viscosität und großer Polhöhe. Interessant ist die Feststellung, daß beim Aufdestillieren dieses Polymerisates ein stark blau fluoreszierendes Öl erhalten wird, das im Kühler erstarrt und das beim Aufarbeiten blau

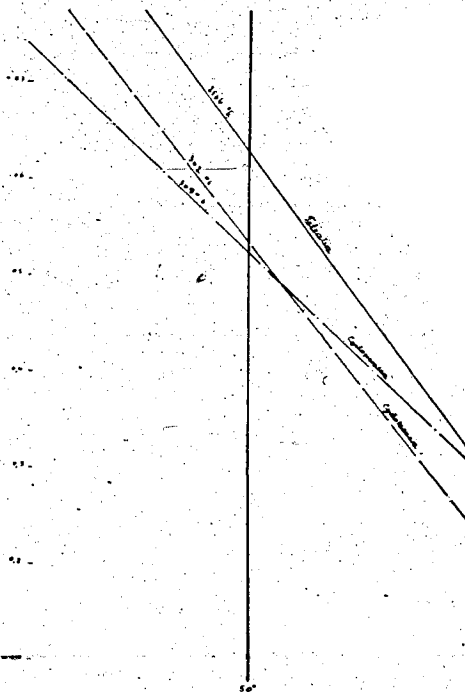


Abb. 10. Polymerisate verschiedener Ring-Kohlenwasserstoffe.

fluoreszierende farblose Krystalle ergibt, mit einem Schmelzpunkt von +80°. Die nähere Charakterisierung dieser Verbindung ist noch in Arbeit. Die physikalischen Daten der Polymerisate aus Cyclohexen, Cyclopenten und Tetralin sind in Tafel 14 aufgezeichnet; die Geraden der Viscositäten sind aus Abb. 10 ersichtlich.

### 8. Polymerisation isomerer Phenyl-Dodecane.

Bei unseren Arbeiten über die Zusammenhänge zwischen Konstitution und Schmierfähigkeit haben wir auch Körper dargestellt, bei denen wir den Einfluß der Verschiebung eines 6-Ringes an einer aliphatischen Kette untersuchten. Über diese Arbeiten ist an anderer Stelle Genaueres berichtet<sup>13)</sup>. Da auch diese Produkte kein eigentliches Schmieröl ergeben, so wurden sie ebenfalls

Tafel 14. Polymerisate aus einfachen ringförmigen Verbindungen.

	Ausbeute	$d_4^{20}$	$n_D^{20}$	Stockpunkt	Polymerisat						VP
					Viscosität						
					bei 20°		bei 50°		bei 80°		
cSt	E*	cSt	E*	cSt	E*						
Cyclohexen	30%	0,9921*)	1,5312*)	+19,5°	500 000	65 789	2 600	342	143,4	18,89	> 6
Cyclopenten	34%	1,0210*)	1,5442*)	+27°	80 000	10 526	2 350	309	245	32,3	> 3,5
Tetralin	22%	1,1136	n. b.**)	+41°	370 000†)	48 684	19 500	2 566	450	59,2	> 6

\*) extrapoliert \*\*) nicht meßbar, zu dunkel †) bei 35°

Tafel 14 (Fortsetzung).

	Ausbeute	Vorlauf				Polhöhe
		$d_4^{20}$	$n_D^{20}$	Stockpunkt	Kochpunkt	
Cyclohexen	einige Tropfen	—	—	—	60–130° (0,2 Torr)	—
Cyclopenten	17%	0,9599	1,5138	-63°	90–120° (0,2 Torr)	< 1
Tetralin	10%	—	—	+80°§)	80–120° (0,5 Torr)	—

§) kristallisiert.

der Polymerisation unterzogen, und zwar haben wir polymerisiert:

2-Phenyl-Dodecen und 6-Phenyl-Dodecen.

Tafel 15. Polymerisate aus 2-Phenyl- und 6-Phenyl-Dodecen.

	Ausbeute	$d_4^{20}$	$n_D^{20}$	Stockpunkt	Polymerisat						VP	Vorlauf	
					Viscosität							Ausbeute	Kochpunkt
					bei 20°		bei 50°		bei 80°				
cSt	E*	cSt	E*	cSt	E*	cSt	E*						
2-Phenyl-Dodecen	65%	0,9257	1,5196	-27°	317,9	45,8	55,76	7,37	17,00	2,37	2,37	90%	90° (0,5 Torr)
6-Phenyl-Dodecen	66%	0,9109	1,5149	-42°	73,5	9,60	16,7	2,50	6,1	1,513	2,70	kein Vorlauf entstanden	

Die Ergebnisse dieser Polymerisationsversuche waren ebenfalls ölige Flüssigkeiten, deren Untersuchungen die in der Tafel 15 zusammengefaßten Werte ergaben.

In Abb. 11 haben wir verschiedene Polymerisate fast gleicher Eigenviscosität gegenübergestellt. In diesem Fall können wir das Temperatur-Viscosität-Verhalten dieser Körper an Hand der Steilheiten der Geraden winkelmäßig miteinander vergleichen.

9. Weitere Versuche.

Wir haben als Ergänzung der Arbeiten über Polymerisation von ungesättigten Kohlenwasserstoffen begonnen, Mischungen herzustellen, und zwar haben wir einerseits fertige Polymerisate miteinander vermischt, andererseits

Gemische von ungesättigten Kohlenwasserstoffen zusammen der Polymerisation unterworfen.

So haben wir z. B. kombiniert:

- Olefine mit Alkyl-Benzolen,
- Olefine mit Alkyl-Cyclopenten,
- Olefine mit Alkyl-Cyclohexenen.

Diese Arbeiten sind erst im Gang.

Experimenteller Teil.

1. Olefine.

Die Darstellung der 1-Olefine erfolgte nach der Methode, die A. W. Schmidt, V. Schoeller und K. Eberlein\*) veröffentlicht haben, durch Kuppeln der Alkylmagnesiumchloride mit Allylbromid.

Zur Polymerisation wurde das Olefin mit Cyclohexan 1 : 1 verdünnt\*) und am Rührwerk mit fein pulverisiertem wasserfreiem AlCl<sub>3</sub> versetzt.

Die Olefine der Tafel 1 wurden bei 20–25° polymerisiert. Im ganzen wurde auf 1 Mol des Olefins 0,04 Mol AlCl<sub>3</sub> zugegeben, die Hälfte sofort, die andere Hälfte nach 2 Stunden Rühren. Es wurde dann noch 3 Stunden gerührt und sofort aufgearbeitet. Zur Aufarbeitung wurde mit Äther versetzt, auf Wasser gegeben und häufiger zur Entfernung der Salzsäure mit Wasser ausgeschüttelt. Nach Trocknung mit CaCl<sub>2</sub> und Abdestillieren des Äthers und Cyclohexans wurde im Vakuum bei 12 Torr bis auf 200° erhitzt. Die Polymerisate aus 1-Heptadecen und 1-Heneicosen wurden einer Destillation bis zu 0,15 Torr unterworfen, um Reste des Olefins möglichst zu entfernen.

Die Art der Polymerisation des technischen Heptens ist aus der Tafel 4 ersichtlich, die des 1-Nonens aus Tafel 6. Durch weitergehende Destillation von Polymerisaten aus niedrigeren Homologen der 1-Olefine bei 0,15 Torr ließ sich keine größere Menge Destillat erhalten, nur stiegen die absoluten Viscositäten, wie aus Tafel 8 ersichtlich ist.

2. Benzol mit ungesättigten Seitenketten.

Allylbenzol und Butenylbenzol wurden dargestellt durch Kuppeln der Grignard-Verbindungen von Chlorbenzol bzw.

\*) In Tafel 4 ist ein Druckfehler vorhanden; es muß auch dort Cyclohexan heißen.

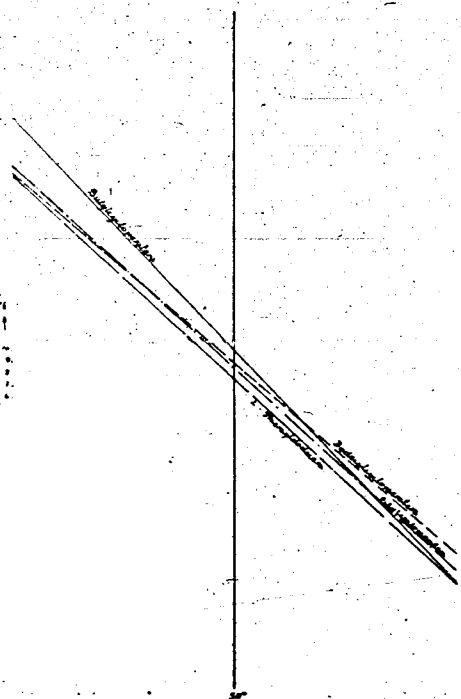


Abb. 11. Vergleich verschiedener Polymerisate ähnlicher Viscosität.

von Benzylchlorid mit Allylbromid. Durch häufiges Reinigen über Na wurden konstante Siedepunkte erreicht.

Nach dem Verdünnen des Kohlenwasserstoffes mit der gleichen Menge Cyclohexan wurde mit 0,1 Mol  $\text{AlCl}_3$  auf 1 Mol Kohlenwasserstoff polymerisiert. Weil die Reaktion sehr lebhaft verlief, wurde das  $\text{AlCl}_3$  in 5 Raten zugegeben und dabei gekühlt. Nach der Zugabe der dritten Rate erfolgte kein Erwärmen mehr. Die Gesamtührzeit betrug 8 Stunden.

### 3. Cyclohexan mit ungesättigten Seitenketten.

Allylcyclohexan wurde aus der Grignard-Verbindung des Cyclohexylchlorids durch Kuppeln mit Allylbromid hergestellt.

Nach dem Verdünnen mit der gleichen Menge Cyclohexan wurde zur Polymerisation auf 1 Mol Allylcyclohexan 0,1 Mol  $\text{AlCl}_3$  genommen. Wegen der starken Reaktion wurde das  $\text{AlCl}_3$  in 5 Raten zugegeben und dabei gekühlt. Bei der 5. Rate fand keine Erwärmung mehr statt.

### 4. Cyclohexen mit gesättigten Seitenketten.

Butyl- und Octyl-Cyclohexen wurden aus den Grignard-Verbindungen der Alkylchloride durch Kuppeln mit Cyclohexanon und Wasserabspaltung des entstandenen Alkohols mit  $\text{KHSO}_4$  hergestellt.

Für das Octyl-Cyclohexen geben wir als neu dargestellte physikalischen Daten an:

Octyl-Cyclohexen,  $\text{C}_{14}\text{H}_{24}$ : Mol.-Gew. 194,21,  $\text{Sdp}_{12}$  124°; Schmp. -52,5°;  $d_4^{20}$  0,8416;  $n_D^{20}$  1,4688; 21,14 mg Sbst.: 66,89 mg  $\text{CO}_2$ , 25,04 mg  $\text{H}_2\text{O}$ .  $\text{C}_{14}\text{H}_{24}$ , ber. C 86,50, H 13,50, gef. C 86,70, H 13,32% Viscosität bei 20° 30° 40° 50° 60° 70° cSt 4,32 3,41 2,79 2,30 1,96 1,69

Nach der Verdünnung mit der gleichen Menge Cyclohexan wurden diese Kohlenwasserstoffe zur Polymerisation mit 0,2 Mol  $\text{AlCl}_3$  auf 1 Mol Kohlenwasserstoff versetzt. Die Zugabe erfolgte in 2 Raten. Es fand nur geringe Erwärmung statt. Nach der letzten Rate wurde auf 70° erwärmt. Die Gesamtührzeit betrug 8 Stunden.

### 5. Cyclopenten mit gesättigten Seitenketten.

Dargestellt wurde die Methyl-, Butyl-, Dodecyl-, Tetradecyl- und Hexadecylverbindung. Die Darstellung erfolgte durch Kuppeln der Grignard-Verbindungen der Alkylhalogenide mit Cyclopentanon und Wasserabspaltung des Alkohols mit  $\text{KHSO}_4$ .

Nach der Verdünnung mit der gleichen Menge Cyclohexan wurde die Polymerisation mit 0,1 bis 0,3 Mol  $\text{AlCl}_3$  auf 1 Mol Kohlenwasserstoff vorgenommen. Das  $\text{AlCl}_3$  wurde in Raten zugegeben. Es fand nur geringe Erwärmung statt. Nach Zugabe der letzten Rate wurde auf 70° erwärmt. Im ganzen wurde 8 Stunden gerührt.

### 6. Cyclopentan mit ungesättigten Seitenketten.

Hier ist das Allyl-Cyclopentan vorgesehen, dessen Herstellung aus der Kuppelung der Grignard-Verbindung des Cyclopentylchlorids mit Allylbromid in Arbeit ist.

### 7. Cyclohexen, Cyclopenten und Tetralin.

Die Polymerisation dieser Körper erfolgte mit 0,1 Mol  $\text{AlCl}_3$  auf 1 Mol des Kohlenwasserstoffes. Während Cyclohexen und Cyclopenten mit der gleichen Menge Cyclohexan verdünnt wurden, wurde das Tetralin unverdünnt behandelt. Die Zugabe des  $\text{AlCl}_3$  erfolgte in Raten und unter Erwärmen auf 60–70°. Die Rührzeit betrug 8 Stunden.

### 8. 2-Phenyl-Dodecen und 6-Phenyl-Dodecen.

Die Körper wurden dargestellt durch Kuppeln der Alkylmagnesiumhalogenide mit Benzylalkylketonen und Wasserabspaltung mit  $\text{KHSO}_4$ . Durch diese Wasserabspaltung entstehen je zwei Kohlenwasserstoffe, im ersten Fall 1- und 2-Olefin, im zweiten Fall 5- und 6-Olefin. Die Polymerisation wurde nach Verdünnung mit der gleichen Menge Cyclohexan mit 0,2 Mol  $\text{AlCl}_3$  auf 1 Mol Kohlenwasserstoff vorgenommen. Das  $\text{AlCl}_3$  wurde in 2 Raten zugegeben, wobei leichte Erwärmung stattfand. Im ganzen wurde 6 Stunden gerührt,

## Zusammenfassung.

Zusammenfassend kann über die vorliegenden Versuchsreihen folgendes ausgesagt werden: Der konstitutionelle Zusammenhang zwischen dem V.-T.-Verhalten und der Konstitution scheint auf Grund unserer Versuche so interpretiert werden zu können, daß bei der synthetischen Herstellung von Schmiermitteln auf dem Wege der Polymerisation unter Verwendung von 1-Olefinen Produkte mit einem ausgezeichneten V.-T.-Verhalten erhalten werden.

Soweit bekannt, bekommt man auf diese Art und Weise Schmieröle, die das flachste V.-T.-Verhalten aufweisen. Verwendet man synthetisch reine 1-Olefine, wie in unserem Fall, so kann man das V.-T.-Verhalten sogar noch etwas verbessern gegenüber den Produkten, die aus technischen Ausgangsmaterialien hergestellt sind (s. Koch und Mitarbeiter).

Weiterhin wird die Tatsache bestätigt, daß durch Steigerung der C-Zahl in der Kette das V.-T.-Verhalten günstig beeinflußt werden kann.

Das Kälteverhalten der Polymerisate aus 1-Nonen ist sehr gut. Mit wachsender C-Zahl zeigen bei steigendem Stockpunkt selbst noch die Polymerisate aus 1-Undecen und 1-Dodecen ein ähnliches Kälteverhalten wie gute technische Schmieröle, mit weiter steigender C-Zahl wird das Kälteverhalten ungünstiger.

Ferner konnten wir feststellen, daß unter Verwendung von Aryl-Alkyl-Verbindungen ebenfalls hochviscose und schmierölähnliche Substanzen auf dem Wege der Polymerisation hergestellt werden können. Zu den einzelnen Aryl-Alkylverbindungen ist folgendes zu sagen:

Nimmt man Benzol-Derivate mit ungesättigter Seitenkette, so kommt man zu Polymerisaten mit sehr hoher Eigenviscosität, sofern die Seitenkette kurzgliedrig ist. Dagegen zeichnen sich diese Polymerisate durch eine entsprechend schlechte Polhöhe aus. Verlängert man die Seitenkette, so verbessert man das V.-T.-Verhalten und erniedrigt die Eigenviscosität. Allerdings ist diese Eigenviscosität immer noch beachtlich hoch. Sie beträgt z. B. bei Butenylbenzol 37,5°E/80. Durch die Verlängerung der Seitenkette um 1 C-Atom senkt man die Polhöhe von 6,2 auf 3,1. Bei einer weiteren Verlängerung der Seitenkette ist eine entsprechende Verbesserung der Polhöhe zu erwarten.

Das Kälteverhalten der Polymerisate aus den Benzol-Derivaten mit ungesättigten Seitenketten ist sehr ungünstig. Das niedrigste Glied, das Polymerisat aus dem Allylbenzol, zeigt einen Stockpunkt von +51°. Beim nächsthöheren Homologen sinkt er auf +15°. Es ist also denkbar, daß mit steigender C-Zahl eine Verbesserung eintreten könnte.

Allylcyclohexan, als Beispiel einer Verbindung mit hydrierten Sechsring und ungesättigter Seitenkette, liefert ein derartig hochpolymerisiertes Produkt, daß Viscositätsmessungen nicht mehr durchführbar sind. Wie hier die Länge der Seitenkette sich auswirkt, muß noch untersucht werden, ehe nähere Aussagen darüber gemacht werden können.

Wählt man als Ringstruktur Cyclohexen und gesättigte Seitenketten als Substituenten, dann bekommt man aus solchen Verbindungen Polymerisate, deren Eigenviscosität weitaus nicht mehr so hoch liegt wie bei den vorhergegangenen Beispielen. Das V.-T.-Verhalten ist als ungünstig zu bezeichnen. Zu bemerken ist weiter-

hin, daß der prozentuale Anteil des Vorlaufs verhältnismäßig hoch ist.

Das Kälteverhalten dieser Polymerisate ist in dem Bereich der niederen Kettenlänge nicht sehr günstig, wird jedoch durch Verlängerung der Seitenkette nach den bisherigen Versuchen günstig beeinflusst. Auch in diesem Falle ist noch festzustellen, ob die Länge der Seitenkette die Güte der Polhöhe beeinflusst. Eine Verlängerung der Kette von 4 auf 8 C-Atome bringt eine Senkung der Polhöhe von 4,1 auf 3,2 zustande.

Verwendet man an Stelle der 6-Ringe 5-Ringe, so ergibt sich folgendes Bild: Die Polymerisate aus Verbindungen mit ungesättigten 5-Ringen und gesättigten Seitenketten zeigen im Bereich der kleinen Seitenketten ein schlechtes V.-T.-Verhalten. Die Eigenviskosität dieser Produkte ist nicht sehr hoch, das Kälteverhalten dagegen befriedigend. Steigert man die Kettenlänge, dann erreicht man eine derartige Verbesserung der Polhöhe bzw. des V.-T.-Verhaltens der Polymerisate dieser Kernketten-Verbindungen, daß es dem der Polymerisate aus reinen Olefinen gleichkommt. Das Kälteverhalten wird allerdings ungünstig verändert. Auch in diesem Falle ähneln die Produkte in ihrem Verhalten den Olefin-Polymerisaten. Allerdings wird durch die Verlängerung der Seitenkette die Eigenviskosität dieser Produkte nicht wesentlich beeinflusst.

Die Verschiebung des Phenylkerns an einer  $C_{12}$ -Kette hat in bezug auf das V.-T.-Verhalten der aus solchen Verbindungen hergestellten Polymerisate einen verhältnismäßig geringen Einfluß, dagegen werden Kälteverhalten und Eigenviskosität stark beeinflusst, und zwar dergestalt, daß mit Verschiebung des Phenylkerns nach der Mitte zu die Eigenviskosität und der Stockpunkt sinken. Während wir bei 2-Phenyl-Dodecane eine Eigenviskosität von rund  $7,4^\circ E/50$  messen können, weist das 6-Phenyl-Dodecane nur eine solche von 2,5 auf.

Im Zusammenhang mit diesen Fragen mußte es auch

interessieren, festzustellen, welche cyclischen Körper als solche der Polymerisation unterworfen werden können. Hierbei ergeben sich positive Resultate bei Cyclohexen, Cyclopenten und Tetralin. Polhöhe und Kälteverhalten dieser Polymerisationsprodukte sind ungünstig. Dagegen zeigt es sich, daß die Eigenviskositäten dieser Körper abnorm hoch liegen. Durch entsprechende Arbeiten, diese Körper mit Seitenketten verschiedener Länge zu versehen, ist schon nachgewiesen worden, daß man die Polhöhe durch Anfügen entsprechender Seitenketten günstig beeinflussen kann. Die abnorm hohe Eigenviskosität des Tetralin-Polymerisats reizt, auch hier den Versuch zu machen, durch Anfügen von Seitenketten das V.-T.-Verhalten zu verbessern, ohne dabei die Eigenviskosität zu sehr zu verringern.

#### Nachtrag (Berichtigungen).

In Tafel 8 sind mit Nonen-2 bzw. Nonen-6 Polymerisate aus 1-Nonen bezeichnet, die nach Versuch Nr. 2 bzw. 6 der Tafel 6 erhalten wurden.

Auf S. 240 I. Sp. 14. Z. v. u. steht in einem Teil der Auflage versehentlich Heptan statt richtig Hepten.

#### Schrifttum:

- 1) A. W. Schmidt, G. Hopp u. V. Schoeller, Ber. dtsh. chem. Ges. **72**, 1893 (1939).
- 2) A. W. Schmidt u. L. Gemauer, Ber. dtsh. chem. Ges. **73**, 359 (1940).
- 3) A. W. Schmidt u. A. Grosser, Ber. dtsh. chem. Ges. **73**, 930 (1940).
- 4) A. W. Schmidt u. V. Schoeller, Ber. dtsh. chem. Ges. **74**, 258 (1941).
- 5) A. W. Schmidt, V. Schoeller u. K. Eberlein, Ber. dtsh. chem. Ges. **74**, 1313 (1941).
- 6) A. W. Schmidt u. K. Hartmann, Ber. dtsh. chem. Ges. **74**, 1325 (1941).
- 7) Mikeska, Ind. Engng. Chem. **28**, 970 (1936).
- 8) Franz Fischer u. H. Koch, Brennstoff-Chem. **14**, 463 (1933).
- 9) Franz Fischer, H. Koch u. Wiedeking, Brennstoff-Chem. **15**, 229 (1934).
- 10) H. Koch, Brennstoff-Chem. **19**, 337 (1938).
- 11) H. Koch u. W. Giffert, Brennstoff-Chem. **20**, 413 (1939).
- 12) H. Koch u. W. Giffert, Brennstoff-Chem. **21**, 1 (1940).
- 13) H. Koch u. E. H. Berath, Brennstoff-Chem. **23**, 67 (1942).
- 14) Sullivan, The Science of Petroleum Bd. IV, S. 294.
- 15) A. W. Schmidt u. A. Grosser, Ber. dtsh. chem. Ges. **75**, 829 (1942).

## Brennstoffchemische Umschau.

### Die Rückgewinnung einiger Abfallstoffe in Kokerbetrieben.

Referat nach C. Kneppel, Glückauf **78**, 533 36 (1942) [Sept.]

Es mehren sich im Schrifttum in erfreulicher Weise die Abhandlungen, in denen zur Sparsamkeit mit dem wertvollen Rohstoff Kohle aufgefordert wird, in denen Wege zu diesem Ziele, z. B. bei der Streckung der Kokskohlendecke, gewiesen werden und, wie in vorliegendem Falle, die Gewinnung von Abfallstoffen behandelt wird. Es handelt sich um folgende 4 Erzeugnisse:

1. **Dickteer.** Auf den meisten neuzeitlichen Anlagen entfällt kein Dickteer mehr, auf anderen aber in solchen Mengen, daß die Beseitigung schwierig ist. Dickteer besteht aus 70–80% teerlöslichen Bestandteilen, der unlösliche Rest ist etwa zur Hälfte Ammoniumchlorid. Ihn in die Öfen wieder einzubringen ist umständlich und wirkt koksverschlechternd. Er wird am besten mit dem heißen Pfannenrückstand einer Waschläubereianlage in einem Rührwerkbehälter vermischt, in ihm größtenteils aufgelöst und dann in den Teersammelbehälter gespült. Auch das oft lästige Ausdampfnaphthalin kann auf diese Weise wenigstens als Teer und zum Teerpreise verwertet werden.

2. **Sättigerschlamm.** Der Schlamm entsteht aus dem im Sättiger niederschlagenden Teernebel des Gases und dem auf manchen Kokerien zur Beseitigung von Schaum üblichen Zusatz von Waschl in den Sättiger. Auch aus der aufbereiteten Abfallsäure der Benzolreinigung bildet sich Schlamm. Er saugt oft bis zur Hälfte seines Gewichts Ammonsulfatlauge auf. Unter Zusatz von 1–10% aufgebrauchtem Waschl wird er mit Wasser im Verhältnis

1:1 aufgekocht und gibt nach dem Absetzen eine klare Sulfatlösung, die in den Sättiger zurückgeht, und einen teerigen Rückstand, der mit dem Dickteer zu 1. aufgearbeitet wird. Geringe Mengen Kresole und Xylenole (soll wohl heißen: Abfälle aus deren Gewinnung) fördern die Trennung.

3. **Phenole.** Die Phenolnatronlauge aus Entphenolungsanlagen darf nicht mehr als 5–7% an Schwefel gebundenes Alkali enthalten. Das Phenolbenzol wird daher entschwefelt, und zwar mit Phenolnatronlauge in einem Vorwascher vor dem Laugenwascher. Die dann in das Abwasser gehende Entschwefelungslauge enthält aber noch 5–6% Phenole. Phenol ist ferner ein unerwünschter Begleiter des Benzolwaschöls, es ist z. B. im handelsüblichen Solvayöl zu 2–4% enthalten. Man wäscht es mit Natronlauge aus dem frisch zugesetzten Waschl aus. Zusammen mit der Entschwefelungslauge wird sie dem Abdampfen in einem Klardampfer unterworfen, wodurch Ölrreste, Pyridinbasen u. a. entfernt werden, und in einem Kohlensäurewäscher aufgespalten. Die Kohlensäure stammt aus entschwefeltem Koks- oder Hochfengas. In einer Scheidelflasche werden die abgespaltenen Phenole von der Sodälösung getrennt und dann der Weiterverarbeitung zugeführt, während die Sodälösung zu Natronlauge kausifiziert und in den Kreislauf zurückgegeben wird. Das entphenolte Waschl hat den Vorzug, nicht zu verdicken, so daß auf einer Anlage des Ruhrgebiets das Waschl schon seit 3½ Jahren nicht ausgewechselt worden ist.

4. **Naphthalin** aus dem Schlußkühler-Kühlwasser. Es setzt sich als Schlamm im Becken des Kühlwasserturms ab, das, um Betriebsstörungen zu vermeiden, von Zeit zu Zeit gereinigt werden muß. Schaltet

# BRENNSTOFF-CHEMIE

3/

Zeitschrift für Chemie

und chemische Technologie der Brennstoffe und ihrer Nebenprodukte

B.-C. Bd. 23

15. Oktober 1942

Heft Nr. 20 (235-246)

## Über die Polymerisation chemisch reiner, ungesättigter Kohlenwasserstoffe zu schmierartigen Körpern.

Von A. W. Schmidt und V. Schoeller.

Techn. Hochschule München.

Eingegangen am 19. September 1942.

Seit längerer Zeit befassen wir uns mit der Reindarstellung von Kohlenwasserstoffen, von denen wir annehmen, daß sie konstitutionell in irgendeiner Beziehung zum Schmieröl stehen. Die Ergebnisse dieser Arbeiten sind veröffentlicht in den Berichten der Deutschen Chemischen Gesellschaft<sup>1-6</sup>). Bisher liegen Arbeiten

or über  
 Alkylbenzole,  
 p-Alkyl-Toluole,  
 Monoalkyl-cyclopentene und -pentane,  
 Alkylcyclohexane,  
 1-Olefine und n-Paraffine,  
 die verschiedenen isomeren Phenyl-dodecene,  
 1,1-Diphenylalkene und -alkane,  
 1,1-*o*-Tetraphenylalkene,  
 1,1-Diphenylalkene und -alkane.

Da diesen Arbeiten der Gedanke zugrunde lag, die interessierenden Körper in möglichst reiner Form darzustellen, haben wir uns bemüht, die Darstellungsweisen unserer synthetischen Produkte so zu wählen, daß wir die Garantie dafür hatten, als Endprodukt die von uns gewünschten Körper zu erhalten.

Die Tatsache, daß die von uns dargestellten Körper in der Mehrzahl schwer rein herzustellen waren, erschwerte die Kritik unserer Endprodukte außerordentlich. Erst durch die Einführung der vergleichenden Kontrolle über die Darstellung der homologen Reihen konnten wir zu einer kritischen Einstellung über den Reinheitsgrad der von uns hergestellten Körper kommen.

Als Endergebnis aller dieser Untersuchungen schwebte uns ursprünglich vor, schon auf diese Art und Weise zu reinen Körpern kommen zu können, die schmierölähnlichen Charakter besitzen. Wir kamen jedoch zu der Feststellung, daß ein derartiger einfacher synthetischer Aufbau von reinen Schmierölbestandteilen nicht ohne weiteres durchführbar ist. Wenigstens haben wir bis heute keine solchen Körper erhalten können. Ähnliche Resultate teilt übrigens auch Mikeska<sup>7</sup>) in seiner Veröffentlichung über die chemische Struktur von Schmierölen mit, in der er über 52 Körper mit verschiedenem Ring- und Kettensystem berichtet. Auf der anderen Seite zeigt die Herstellung von synthetischen Schmiermitteln aus verhältnismäßig einfachen Bausteinen die Möglichkeit, über den Weg der Polymerisation zu schmierölähnlichen Körpern zu gelangen. Hier sind besonders die Arbeiten von Fritz Hoffmann, der I. G., der Ruhrchemie, Rheinpreußen und Mitteilungen aus dem Kohlenforschungsinstitut Mülheim von Franz Fischer u. Mitarb.<sup>8-12</sup>) zu erwähnen.

Während man bei den früheren Versuchen die Polymerisation zu schmierölähnlichen Körpern dergestalt

durchführte, daß man Kohlenwasserstoffe mit kurzen Ketten und Ringsystem unter Zuhilfenahme eines Polymerisationsmittels, wie Bor-Trifluorid oder Aluminiumchlorid, verwendete, ist man in neuerer Zeit dazu übergegangen, Olefine als solche zu polymerisieren und auf diese Weise ebenfalls synthetische Schmieröle zu erzeugen. Schon vor längeren Jahren hat Fritz Hoffmann in Breslau Äthylen und Aromaten unter Anwendung von Bor-Trifluorid zu synthetischen Schmierölen polymerisiert. Auch späterhin hat man aus Kogasin-Derivaten unter Verwendung von Aromaten synthetische Schmiermittel hergestellt. Die Veröffentlichungen von Franz Fischer, Koch und Mitarb.<sup>8-12</sup>) befassen sich unter dem Gesichtswinkel der Herstellung von synthetischen Schmiermitteln mit der Polymerisation von Olefinen.

Es lag deshalb der Gedanke nahe, daß auch wir versuchten, aus der Reihe unserer synthetisch hergestellten Körper die auszuwählen, die sich auf dem Wege der Polymerisation in synthetische Schmiermittel umwandeln lassen.

Die Voraussetzung für die Durchführung des Polymerisationsvorganges ist das Vorhandensein einer aktiven Gruppe, die den Polymerisationsvorgang auslöst. Aus diesem Grunde konnten wir nur bestimmte der von uns dargestellten homologen Reihen für diese Arbeitsweise in Aussicht nehmen.

Die Voraussetzung für die Durchführung der Polymerisation wird bei reinen Kohlenwasserstoffen dann am besten erfüllt, wenn an ihrem Molekülaufbau ungesättigte Gruppen beteiligt sind. Diese Voraussetzung war bei manchen unserer Arbeitsweisen insofern von vornherein gegeben, als wir bei der Darstellung der reinen Körper über die entsprechenden ungesättigten Verbindungen gehen mußten. Weiterhin haben wir bei der Durchführung der Polymerisationsarbeiten zu berücksichtigen, daß die Polymerisationsweise vorwiegend zu einer Kettenpolymerisation führt und die Netzpolymerisation möglichst vermieden oder zurückgedrängt wird.

Bei unseren Polymerisationsarbeiten strebten wir an, daß durch die Polymerisation selbst möglichst keine Ringschlüsse zustande kommen, um damit den Grundcharakter, den das Ausgangsmaterial hatte, nicht zu verändern. Auf diese Weise konnten wir hoffen, Endpolymerisate zu erhalten, denen wir im großen und ganzen den Grundaufbau unseres Ausgangsmaterials zuschreiben konnten. Wenn dieses Vorhaben glückte, dann bekämen wir gewissermaßen synthetische Schmiermittel von einheitlicher Beschaffenheit, die uns in ihrem Verhalten

Aufschlüsse vermitteln müßten über die verschiedenen Grundtypen von Schmierölen.

Als Ausgangsmaterial für diesen Teil unserer Arbeiten sahen wir infolgedessen vor

- gerade, unverzweigte Olefinverbindungen,
- Benzol mit ungesättigten Seitenketten,
- Verbindungen von Cyclohexan mit ungesättigten Seitenketten,
- Verbindungen von Cyclohexan mit gesättigten Seitenketten,
- Verbindungen von Cyclopentan mit ungesättigten Seitenketten,
- Verbindungen von Cyclopentan mit gesättigten Seitenketten.

Die Arbeiten über Cyclohexen und Cyclopenten mit ungesättigten Seitenketten sind noch im Gange.

Als Polymerisationsmittel verwendeten wir bis jetzt Aluminiumchlorid. Bei der Durchführung der Polymerisation wäre es außerordentlich interessant gewesen, den Grad der Polymerisation in irgendeiner Form zu beeinflussen. Damit wäre eine Möglichkeit gegeben, über den Polymerisationsverlauf selbst einige wertvolle Angaben zu machen. Leider ist es uns bis jetzt nicht gelungen, den Ablauf der Polymerisation in der von uns gewünschten Weise steuernd zu beeinflussen. Es hat sich bei unseren Arbeiten über Olefine ergeben, daß bei Verwendung von Aluminiumchlorid die Art der Polymerisation, also Kalt- oder Warmpolymerisation, die Polymerisationsdauer und auch die Menge des zugesetzten Aluminiumchlorids das V.T.-Verhalten der Polymerisate nicht beeinflussen. Die Variationsmöglichkeiten, die wir anwandten, wirkten sich bei unseren Versuchen so aus, daß durch sie die Menge des Endpolymerisats beeinflusst wurde, das nach unseren bisherigen Ermittlungen immer ein ähnliches V.T.-Verhalten hatte.

Zu diesen Ausführungen ist zu bemerken, daß der absolute experimentelle Nachweis dieser Behauptung sehr schwierig ist, und daß wir diese Tatsache einstellen nur als sehr wahrscheinlich darstellen können. Der Grund dafür liegt darin, daß man gezwungen ist, nach der Durchführung der Polymerisation das Endprodukt auf destillativem Wege zu isolieren. Das Abtrennen des bei der Polymerisation verwendeten Lösungsmittels oder der nicht polymerisierten Bestandteile ist besonders dann, wenn das Ausgangsmaterial an und für sich schon ein höher molekularer Körper ist, sehr schwierig und in vielen Fällen selbst bei Hochvakuum nicht mehr einwandfrei und vollständig durchzuführen. Diese geringen Restbestandteile, die man nicht abdestillieren kann, beeinflussen natürlich die chemisch-physikalischen Konstanten und besonders die Viscositäten.

Andere Arbeiten, die in dieser Richtung von uns durchgeführt wurden, beschäftigten sich mit der Verwendung anderer Katalysatoren. Auf diese Weise hofften wir, Aufschluß darüber zu bekommen, ob sich durch diese Maßnahme der Polymerisationsvorgang als solcher beeinflussen ließ. Wir verwendeten an Stelle von Aluminiumchlorid wasserfreies Eisenchlorid, wasserfreies Zinkchlorid und wasserfreies Zinnchlorid. Diese Veränderung unserer Arbeitsweise führte bis jetzt leider zu keinem Erfolg. Wir konnten feststellen, daß unter solchen Arbeitsbedingungen bei den Olefinen die Polymerisation nur in ganz geringem Maße ansprang.

Wenn uns bisher auf diesem Gebiet ein Erfolg nicht beschieden war, so ist das für den gesamten Fragenkomplex des Polymerisationsvorganges auf unserem Arbeitsgebiet um so bedauerlicher, als ein anderes Hilfsmittel, nämlich die Ermittlung des Molekulargewichts, keineswegs zu befriedigenden Ergebnissen führt, da sämtliche von uns angewendeten Methoden der Mole-

kulargewichtsbestimmungen nicht die gewünschten Resultate ergaben. Damit ist einstweilen auch dieser Weg, den Polymerisationsgrad unserer Endprodukte zu ermitteln, nicht gangbar. Die näheren Unterlagen über diese Arbeiten sind im experimentellen Teil dieses Berichtes mitgeteilt. Wir haben unser Arbeitsvorhaben, durch die Polymerisation von chemisch reinen Körpern zu synthetischen Schmiermitteln zu kommen, um so lieber durchgeführt, als wir damit einen Beweis für eine schon früher geäußerte Behauptung, daß die Schmieröle vorwiegend aus Polymerisaten bestehen, erhärteten und die zu jener Zeit ausgesprochenen Angriffe experimentell widerlegen konnten.

Neben unseren Arbeiten weist die einschlägige Fachliteratur schon grundsätzliche Arbeiten dieser Art, die von anderen Autoren durchgeführt sind, nach. Es sind hier besonders die von Sullivan in der *Science of Petroleum* Bd. IV, S. 2664 zusammengestellten Arbeiten<sup>1)</sup> zu erwähnen. In Deutschland liegen vorwiegend die Veröffentlichungen von Franz Fischer, Koch und Mitarbeitern aus dem Kohlenforschungsinstitut Mülheim vor. Die verschiedenen Autoren befassen sich mit dem Einfluß der Lage der Doppelbindung, den Verzweigungen der Ketten, der Herstellungsart und den Polymerisationsbedingungen. Im großen und ganzen beharren sie ähnliche Fragen, wie wir sie bei unseren Arbeiten ebenfalls zu lösen versuchten. Allerdings verwendeten sie für die Durchführung der Polymerisation in den wenigsten Fällen synthetisch dargestellte reine Kohlenwasserstoffe, sondern mehr oder minder rein technische Ausgangsmaterialien. Besonders die Arbeiten von Koch sind wohl aus technischer Erwägung heraus vorwiegend mit Olefinen vorgenommen worden, die aus Kogasinfraktionen hergestellt wurden. Trotzdem auf diesem Arbeitsgebiet, besonders was die Verwertung von Olefinen anbelangt, schon eine Reihe wertvoller Arbeiten vorliegt, haben wir uns dennoch entschlossen, auch unsere Ergebnisse dieser Art zu veröffentlichen, weil wir glauben, durch unsere Arbeitsweise und durch die Verwendung chemisch reiner Produkte das eine oder andere Wissenswerte auf diesem Arbeitsgebiet noch mitteilen zu können.

Als Kriterium, ob die erhaltenen Polymerisate als Schmieröle anzusprechen sind oder nicht, haben wir neben der Festlegung der üblichen physikalisch-chemischen Konstanten, wie Dichte, Schmelzpunkt bzw. Stockpunkt und Brechung; vor allen Dingen das Temperatur-Viscosität-Verhalten der erzielten Endprodukte ermittelt, das nach den bisherigen Anschauungen die beste Kritik über die Güte und Verwendbarkeit des untersuchten Stoffes als Schmieröl gestattet. Sehr interessant war auch die gleichzeitige Ermittlung des Einflusses der Konstitution des betreffenden Körpers auf diese so aufschlußreiche Kennziffer.

#### 1. Polymerisation von unverzweigten Olefinen.

Als Ausgangsmaterial für diese Untersuchungsreihe verwendeten wir 1-Hepten, 1-Nonen, 1-Undecen, 1-Dodecen, 1-Pendacen, 1-Heptadecen und 1-Heneicosen. Die hierbei erzielten Polymerisate haben die in Tafel I wiedergegebenen Eigenschaften; ihr Temperatur-Viscosität-Verhalten ist in Abb. 1 dargestellt.

Diese Abb. und die Abb. 3 bis 11 geben einen Ausschnitt aus dem Viscosität-Temperatur-Blatt nach Ubbelohde wieder. Als Ordinate sind die W-Verte der Walther'schen Viscositätsformel aufgetragen ( $W = \log \log [\eta + 0,8]$ ;  $\eta$  in cSt); als Abszisse dient die abs. Temperatur im logarithm. Maßstab. In den Abb. ist lediglich das Gebiet um die 50°C-Linie enthalten, die Werte für 20 und 80°C liegen bereits außerhalb der wiedergegebenen Ausschnitte.

Diese Versuche zeigten, daß wir bei der Polymerisation von 1-Olefinen Öle von einem sehr guten V.T.-Verhalten bekommen. Es wird die von Koch bereits mitgeteilte Beobachtung bestätigt und erhärtet, daß Polymerisate aus Olefinen mit längeren Ketten eine



Tafel 1. Polymerisate aus unverzweigten Olefinen.

Ausgangsmaterial	d <sub>4</sub> <sup>20</sup>	n <sub>D</sub> <sup>20</sup>	Viscosität						VP
			bei 20°		bei 50°		bei 80°		
			cSt	E°	cSt	E°	cSt	E°	
1-Hepten	0,8501	1,4719	1430	188,2	225	29,6	64	8,45	1,50
1-Nonen	0,8477	1,4710	890	117,1	180	23,69	57	9,89	1,35
1-Undecen	0,8444	1,4701	419	55,2	100	13,17	36,2	4,85	1,25
1-Dodecen	0,8465	1,4711	755	99,3	163	21,45	54,9	8,27	1,29
1-Pentadecen	0,8479	1,4719	975	128,3	208	27,4	68,5	9,06	1,24
1-Heptadecen	0,8495	1,4728	1200	157,9	251	33,1	84,9	11,19	1,21
1-Heneicosen	0,8606	1,4614	73	9,63	25,3	3,49	11,6	1,981	1,02

Während die Schmelzpunkte der 1-Olefine einen schnellen Aufstieg von den sehr tiefen Temperaturen der Anfangsglieder zeigen, verläuft die Kurve der Stockpunkte der Polymerisate zunächst sehr flach, sogar etwas absteigend, um nachher steiler anzusteigen. Die absoluten Höhen bei den Polymerisaten liegen über denen der Olefine.

Bei der Polymerisation einiger Produkte haben wir gleichzeitig versucht, durch Bestimmung des Mol.-Gewichts einen Einblick in den Polymerisationsverlauf zu bekommen. Wie bereits erwähnt und wie aus den beigefügten Zahlen der Tafel 3 sich ergibt, schwanken einestells die bestimmten Werte, besonders beim Heptadecen-Polymerisat, derart, daß man sie nicht als reproduzierbar bezeichnen kann; andernteils sind die ermittelten Größen so unwahrscheinlich, daß sie ebenfalls keinen Anspruch auf wissenschaftliche Verwertung erheben können.

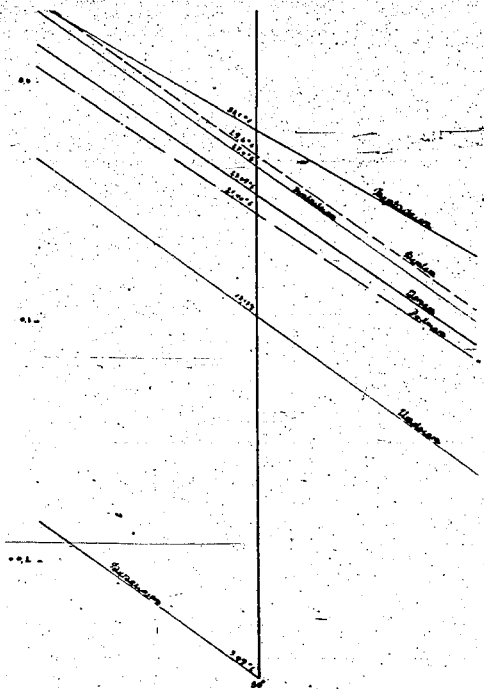


Abb. 1. Polymerisate aus unverzweigten 1-Olefinen.

flachere V.-T.-Abhängigkeit zeigen, oder anders ausgedrückt, daß mit steigender Kettenlänge die Polhöhe sinkt. Gleichzeitig ist mitzuteilen, daß, wie schon früher erwähnt wurde, die destillative Aufbereitung der Polymerisate als Ausgangsprodukt mit größerer Kettenlänge sehr schwierig ist und daß demzufolge die Viscositätseigenschaften bei vollkommener Destillationsweise auch verbessert werden können.

Interessant ist die Gegenüberstellung der Schmelzpunkte der 1-Olefine und der Stockpunkte ihrer Polymerisate, die folgendes Bild ergibt (Tafel 2):

Tafel 2. Schmelzpunkt der Olefine und Stockpunkt ihrer Polymerisate.

1-Olefin	Schmelzpunkt des Ausgangsmaterials	Stockpunkt des Polymerisates
1-Hepten	unter -100°	-29°
1-Nonen	-88°	-33°
1-Undecen	-49,5°	-30°
1-Dodecen	-33,6°	-23°
1-Pentadecen	-4°	-0,5°
1-Heptadecen	+11°	+15°
1-Heneicosen	+35,5°	+33,9°

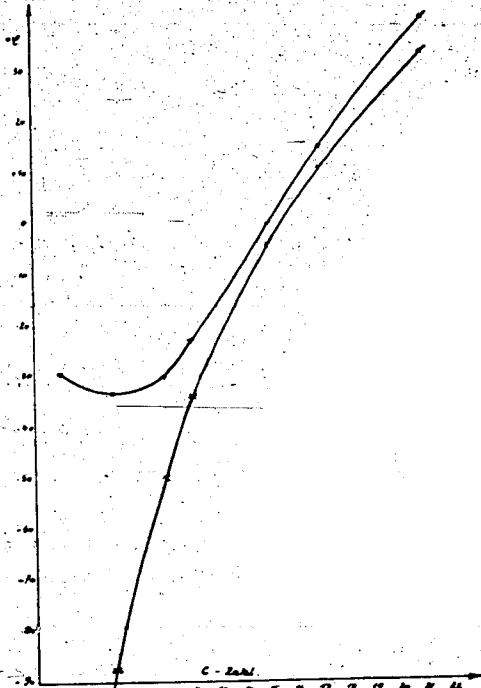


Abb. 2. Schmelzpunkte der Olefine und ihrer Polymerisate.

Tafel 3. Versuche zur Mol.-Gew.-Bestimmung.

Ausgangsmaterial	Einwaage in 20 g Cyclohexan	Gefr.-Punkts-Erniedrigung	Mol.-Gew.
Nonen	0,0602 g	0,049°	1241
	0,1108 g	0,093°	1203
	0,2402 g	0,190°	1278
Undecen	0,0262 g	0,014°	1992
	0,0576 g	0,055°	1065
	0,1640 g	0,132°	1244
	0,3260 g	0,254°	1296
Heptadecen	0,0252 g	0,009°	2825
	0,04004 g	0,027°	1496
	0,0690 g	0,081°	860
	0,2220 g	0,288°	778
Heneicosen	0,8306 g	1,144°	733
	0,9780 g	2,224°	445
	0,4300 g	1,003°	432

Im Zusammenhang mit den Arbeiten über die Polymerisation von Olefinen wurde von uns noch eine Versuchsreihe durchgeführt, die als Ausgangsmaterial ein Hepten verwendete, das aus der Industrie stammte. Unter den verschiedenen Bedingungen polymerisiert, erhielten wir stets andere Werte. Vor allen Dingen zeichneten sich die Polymerisate dadurch aus, daß ihr V.-T.-Verhalten nicht den Erwartungen entsprach, die wir auf Grund der vorliegenden Arbeit dareinsetzten; die Polhöhen schwankten von 1,26 bis 2,18. Die Art der Herstellung der Polymerisate aus diesem technischen Hepten, die physikalischen Daten und die Viscositätswerte sind aus den Tafeln 4 und 5 ersichtlich. Die Darstellung der Viscositäts-Geraden zeigt A b b. 3.

Tafel 4. Polymerisation eines technischen Heptens. Versuchsbedingungen.

Lfd. Nr.	Verdünnung mit Cyclohexen	Menge AlCl <sub>3</sub> in Mol auf Hepten bez.	Temperatur °C	Zeit des Ruhrens in Std.	Aufarbeitung	Ausbeute an Polymerisat	Stockpunkt des Polymerisats
1	1:1	0,01	15-20	5	sofort	Spuren	
2	1:1	0,02	15-20	5	sofort	22%	-59°
3	1:1	0,04	15-20	5	sofort	34%	-50°
4	1:1	0,08	15-20	5	sofort	53%	-52°
5	1:1	0,01	40-45	5	sofort	Spuren	
6	1:1	0,02	40-45	5	sofort	37%	-45°
7	1:1	0,04	40-45	5	sofort	62%	-47°
8	1:1	0,08	40-45	5	sofort	75%	-56°
9	1:1	0,01	80-90	5	sofort	12%	-70°
10	1:1	0,02	80-90	5	sofort	56%	-65°
11	1:1	0,04	80-90	5	sofort	80%	-60°
12	1:1	0,08	80-90	5	sofort	80%	-62°
13	1:1	0,01	15-20	6	n. 17 St.	—	
14	1:1	0,02	15-20	6	n. 17 St.	11%	
15	1:1	0,04	15-20	6	n. 17 St.	19%	
16	1:1	0,08	15-20	6	n. 17 St.	84%	
17	1:1	0,01	80-90	6	n. 17 St.	25%	
18	1:1	0,02	80-90	6	n. 17 St.	37%	
19	1:1	0,04	80-90	6	n. 17 St.	94%	
20	1:1	0,08	80-90	6	n. 17 St.	99%	

Dichte und Brechung eines Gemisches aus diesen Polymerisaten:

$$d_{40}^{20} = 0,8327 \quad n_D^{20} = 1,4612$$

\*) Das AlCl<sub>3</sub> wurde bei jedem dieser Versuche in zwei Raten zugesetzt.

Tafel 5. Polymerisate aus techn. Hepten.

Lfd. Nr.	Viscosität						Polhöhe
	bei 20°		bei 50°		bei 80°		
	cSt	E*	cSt	E*	cSt	E*	
2	34,2	4,60	10,65	1,892	4,85	1,380	1,66
3	38,75	5,17	10,49	1,876	4,43	1,344	1,75
4	34,2	4,60	10,1	1,840	4,43	1,344	2,12
6	43	5,72	12	2,02	5,10	1,402	2,10
7	43,5	5,79	12,75	2,10	5,75	1,457	1,77
8	38,08	5,09	10,90	1,915	4,72	1,369	2,18
10	20,8	2,96	7,6	1,616	3,81	1,290	1,26
11	38,05	5,08	11,40	1,962	5,09	1,401	2,13
12	31,5	4,26	10,00	1,831	4,5	1,350	1,76
16	55	7,28	12,1	2,03	5,20	1,410	1,94

Das Polymerisat des von uns synthetisch hergestellten 1-Heptens hatte die Polhöhe 1,50. Allein die Gegenüberstellung dieser Größe zeigt, wie wichtig es ist, möglichst reine Ausgangsmaterialien zu verwenden, wenn man die Absicht hat, Polymerisate aus Olefinen zur Schmierölherstellung zu verwenden. In diesem Zusammenhang ist es besonders interessant, daß wir bei einem Versuch, das technische Hepten mit Natrium zu reinigen, ein Polymerisat mit der ganz besonders hohen Polhöhe 3,2 erhielten.

Um die Wahrscheinlichkeit unserer Behauptung, daß der Polymerisationsgrad von Katalysatormenge und Reaktionsbedingungen unbeeinflusst ist, darzutun, haben

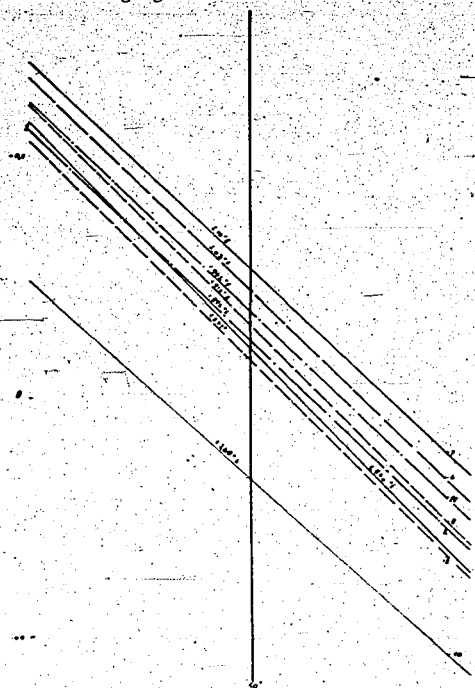


Abb. 3. Polymerisate aus techn. Hepten.

wir eine Versuchsreihe mit 1-Nonen unter den verschiedensten Reaktionsabänderungen durchgeführt. Das Endergebnis zeigt, daß die unterschiedlichen Produkte, die wir auf diese Art und Weise erhielten, in bezug auf ihr V. T.-Verhalten nur ganz geringe Abweichungen aufweisen. Lediglich die Ausbeute an Endpolymerisaten wird durch diese Maßnahme beeinflusst. Die kleinen Unterschiede, die festzustellen sind, lassen sich auf die schon erwähnte Tatsache zurückführen, daß mit unseren Destillationsmethoden die restlose Entfernung der Beimengungen nicht immer möglich ist.

Die Darstellungsweise der Polymerisate aus 1-Nonen sowie die physikalischen Daten und die Viscositäts-

Tafel 6. Polymerisationsversuch mit 1-Nonen.

Lfd. Nr.	Menge AlCl <sub>3</sub> in Mol auf Nonen bez.	Temperatur	Ausbeute an Polymerisat	Stockpunkt d. Polymerisats	d <sub>40</sub> <sup>20</sup>	n <sub>D</sub> <sup>20</sup>
1	0,01	15-20°	5%	-29°	0,8438	1,4714
2	0,02	15-20°	84%	-29°	0,8472	1,4722
3	0,04	15-20°	84%	-29°	0,8492	1,4728
4	0,08	15-20°	85%	-33°	0,8456	1,4710
5	0,01	40-45°	33%	-33°	0,8443	1,4713
6	0,02	40-45°	86%	-33°	0,8461	1,4713
7	0,04	40-45°	86%	-28°		1,4713
8	0,08	40-45°	86%	-33°		1,4715
9	0,01	80-90°	29%	-33°		1,4725
10	0,02	80-90°	86%	-34°		1,4706
11	0,04	80-90°	86%	-31°		1,4228
12	0,08	80-90°	87%	-33°		1,4730

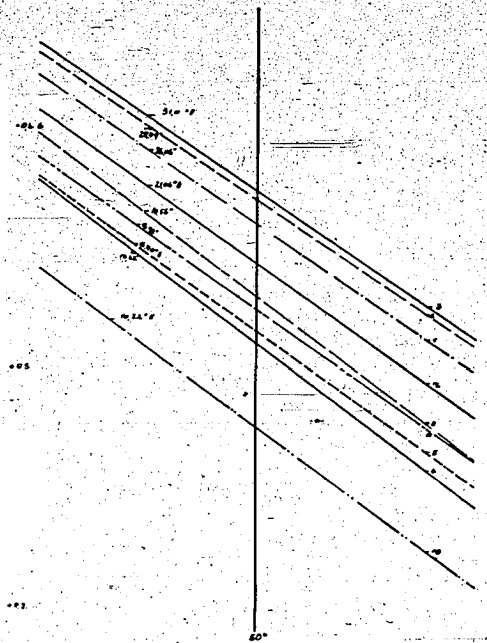


Abb. 4. Polymerisate aus 1-Nonen.

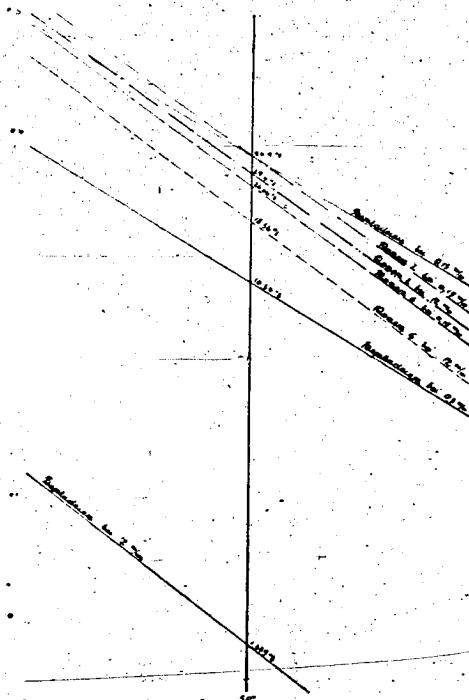


Abb. 5. Veränderung der Viscosität einiger Polymerisate beim Erwärmen unter verschiedenen Drücken.

eigenschaften sind aus den Tafeln 6 und 7 ersichtlich. Die Darstellung der Viscositäts-Geraden der Polymerisate aus 1-Nonen zeigt A b b. 4.

Das Nonen wurde in jedem Fall mit Cylohexan in Verhältnis 1 : 1 verdünnt und das Aluminiumchlorid in zwei Raten zugegeben. Nach 5stündigem Röhren wurde sofort aufgearbeitet.

Tafel 7. Polymerisation aus 1-Nonen.

Lfde. Nr.	Viscosität						VP
	cST			E°			
	20°	50°	80°	20°	50°	80°	
1	749	198	53,0	98,6	26,06	7,01	1,28
2	880	223	58,5	115,8	29,4	7,73	1,32
3	1210	235	72,0	159,2	31,0	9,50	1,37
4	520	108	36,0	68,4	14,22	1,341	1,40
5	545	117	39,5	71,7	15,40	5,27	1,34
6	749	141	44,94	98,6	18,56	5,97	1,44
7	700	138	44,50	92,1	18,16	5,92	1,42
8	625	129	42,23	82,2	16,98	5,63	1,38
10	347	77,5	27,1	45,7	10,22	3,71	1,40
11	625	129	42,23	82,2	16,98	5,62	1,38
12	801	160	51,5	105,4	21,06	6,82	1,40

Um den Einfluß kennenzulernen, den eine Abdestillation bei verschiedenen Drücken auf die Polymerisate hat, haben wir zwei Nonen-Polymerisate und ein Heptadecen-Polymerisat nach der Gewinnung bei 12 mm Druck einer weiteren Destillation bei 0,15 mm unterworfen, wobei bis 220° erhitzt wurde. Beim Heptadecen,

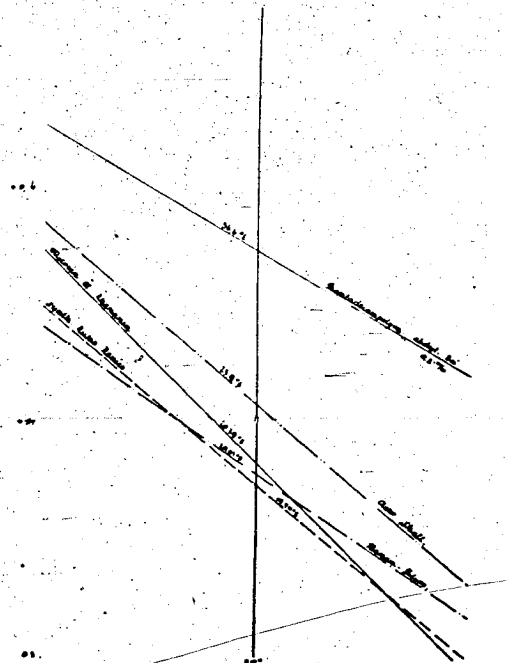


Abb. 6. Vergleich einiger Öle des Handels mit Nonen- und Heptadecen-Polymerisat.

wurde außerdem eine Destillation bei 0,3 mm vorgenommen. Es destillierten nur kleine Mengen ab. Die Viscositäten stiegen beim Heptadecen sehr an. Die Polhöhe wurde bei dem einen Nonen-Polymerisat, das

ursprünglich eine relativ hohe Polhöhe hatte, ziemlich verbessert; bei den anderen blieb sie fast konstant. Die der Heptadecen-Polymerisate änderten sich nur wenig. Die Resultate sind aus Tafel 8 ersichtlich. Die Viscositätsgeraden dieser Destillate sind in Abb. 5 dargestellt.

Wie bereits erwähnt, haben wir beabsichtigt, die Polymerisation so zu leiten, daß bei dem Reaktionsverlauf keine Ringschlüsse oder ähnliche Nebenreaktionen auftreten. Nach den bisherigen Vorstellungen, die wir uns von dem Gang einer Ketten-Polymerisation machen, müssen bei vollständiger Durchpolymerisation die Doppelbindungen verschwinden sein, d. h. mit anderen Worten: Bei einer mit diesen Polymerisaten durchgeführten Hydrierung dürfte keine Wasserstoffaufnahme stattfinden. Wir haben zu diesem Zweck ein Polymerisat aus 1-Nonen mit Palladiumchlorid-Bariumsulfat als Katalysator hydriert. Es fand keinerlei merkbare Wasserstoffaufnahme statt. Auch das V.-T.-Verhalten des nach dem Hydrierungsversuch wiedergewonnenen Öles ergab nur unbedeutende Veränderungen. Auch der Hydrierungsversuch mit einem Polymerisat aus technischem Heptan hatte keinen Erfolg. Die Überprüfung sämtlicher Polymerisate mit Tetranitromethan auf Doppelbindungen hatte negative Ergebnisse. Lediglich das Polymerisat aus dem technischen Hepten zeigte eine starke Gelbfärbung. Aus diesem Grunde darf angenommen werden, daß die aus synthetischen Olefinen hergestellten Polymerisate mit großer Wahrscheinlichkeit weder Doppelbindungen noch Ringe enthalten.

Um einen Einblick zu gewinnen, wie unsere Polymerisation gegenüber guten handelsüblichen Schmiermitteln zu beurteilen ist, wurden die Polymerisate von 1-Nonen und 1-Heptadecen mit einem synthetischen Schmieröl aus dem Ruhrrevier, einem Motorenöl der Rhenania-Ossag und einem Aero-Shell-Öl verglichen.

Tafel 8. Einfluß des Destillationsdrucks.

Polymerisat aus	Destillationsdruck in Torr (Dest.-End-Temp. 220°)	Viscosität						VP
		cSt			E°			
		20°	50°	80°	20°	50°	80°	
Nonen-2....	12	880	223	58,5	115,8	29,4	7,73	1,32
Nonen-2....	0,15	1180	265	64,36	155,3	34,9	8,49	1,44
Nonen-6....	12	749	141	44,94	98,6	15,56	5,97	1,44
Nonen-6....	0,15	795	198	50,1	104,6	26,06	6,63	1,38
Heptadecen.	12	18,50	8,25	4,60	2,70	1,673	1,359	unter 1
Heptadecen.	0,3	260	80	33,11	34,2	10,54	4,46	1,03
Heptadecen.	0,15	1200	278	88	157,9	36,6	11,59	1,19

Die Ergebnisse dieser Untersuchung sind in Tafel 9 und Abb. 6 zusammengestellt und zeigen, daß die synthetischen Polymerisate von Nonen und Heptadecen weitaus das beste V.-T.-Verhalten zeigen. Auch hinsichtlich des Flammpunktes, des Stockpunktes und der

Tafel 9. Vergleich mit handelsüblichen Schmierölen.

Ölorte	Viscosität						VP	Stockpunkt	d <sub>4</sub> <sup>20</sup>	Flammpunkt
	cSt			E						
	20°	50°	80°	20°	50°	80°				
Nonen-Polymerisat	740	152	48,4	97,4	20,01	6,42	1,37	33	0,8477	225
Heptadecen-Polymerisat	1200	278	88	157,9	36,6	11,59	1,19	15	0,8495	nicht gemessen
synthetisch (Ruhr-Revier)	1100	150	40	144,7	19,74	5,33	1,6	30	0,862	265
Motorenöl	1750	158	34,2	230,3	20,79	4,60	3,15	10	0,933	240
Rhenania	1400	182	48	184,2	23,95	6,37	2,0	18	0,915	235
Aero-Shell										

Dichte liegt das Polymerisat aus 1-Nonen außerordentlich günstig.

(Schluß folgt.)

## Brennstoffchemische Umschau.

### Tagung der American Chemical Society in St. Louis, Mo. (7.—11. April 1941).

Fachgruppe: Division of Industrial and Engineering Chemistry.

Neue Bauart einer völlig adiabatischen Fraktionierkolonne mit Präzisions-Drahtpackung für Kapillarfilm-Arbeitsweise für einen Temperaturbereich von —180 bis 300° C.

Die neue Kolonne dient für einen Arbeitsbereich von —180 bis 300° C und besteht aus einem Vakuummantel, der die Kolonne umgibt, mit Kolben, Rückflaufsatz und anderem Zubehör und ist mit Vorrichtungen zum Ausgleich des restlichen Wärmeaustausches durch den Mantel versehen. Neue Schlifffonusverbindungen mit Vakuummantel machen eine 4-Teile-Verbindung möglich und bleiben bei hohen Temperaturen dicht. Nachgiebige Faltenbälge aus Glas dienen als Ausdehnungsstücke.

Eine neue Präzisions-Drahtspiral-Packung zur völligen Ausnutzung der kapillaren Rückfluffilmbildung wird beschrieben. Sie ergab 45 Platten bei 36 cm Höhe bei der Prüfung mit n-Heptan-Methylcyclohexan-Mischung, und zwar wurde diese Wirksamkeit bis zu einem Durchmesser von mindestens 13 mm beibehalten.

Die Bestimmung der Verbrennungswärme von Benzinen. W. H. Jones und C. E. Starr.

Die zunehmende Wichtigkeit der Heizwertmessungen bei der Untersuchung von Erdöl hat eine kritische Unter-

suchung des Verfahrens mit der adiabatischen Calorimeterbombe auf ihre Anwendungsfähigkeit auf Benzinproben wünschenswert gemacht. Zahlreiche Fehler können bei dieser Art von Proben vorkommen, die bei weniger flüchtigen, flüssigen oder festen Proben nicht auftreten. Es zeigt sich, daß bei strenger Überwachung mehrerer Faktoren die übliche Genauigkeit von  $\pm 55$  kcal/kg auf  $\pm 17$  verbessert werden kann.

Temperatur-Koeffizient der Dichte und des Brechungsindex von Kohlenwasserstoffen. M. R. Lipkin und S. S. Kurtz.

Durch Verwendung der Gleichung

$$d_t^2 = d_4^{20} + \alpha(t - 20) + \beta(t - 20)^2$$

benötigt man nur eine einzige Kurve für die Abhängigkeit von  $\alpha$  vom Molekulargewicht und eine einzige Kurve für die gleiche Abhängigkeit von  $\beta$  zur Anwendung auf alle Arten von Kohlenwasserstoffen, mit sehr wenigen Ausnahmen. Nach diesen Kurven kann der Temperatur-Koeffizient der Dichte aus dem Molekulargewicht innerhalb von  $\pm 0,00002$  g/ccm und °C vorhergesagt werden. Die einzigen bestimmten Ausnahmen von dieser Beziehung bilden Benzol, Pentaäthyl- und Hexapropylbenzol, die Koeffizienten aufweisen, die um 0,0010 g/ccm und °C höher liegen als die vorausgesagten Werte. Die genannte Beziehung gilt viel allgemeiner als irgendeine vorher für den Temperaturkoeffizient der Dichte veröffentlichte.

Da Ward und Kurtz gezeigt haben, daß für Kohlenwasserstoffe

$$\Delta n = 0,60 \cdot \Delta d$$