000878

30/HBG
41

GEHEIM.

Amsterdamer Laboratorium der N.V. De Bataafsche
Petroleum Maatschappij

Monatsbericht Februar 1943.

UNTERSUCHUNGEN ARBEITSPLAN RHENANIA OSSAG
MINERALOELWERKE A.G.

S C H L U S S E L

		Seite
IA	Analyse und Kennzeichnung von festen Paraffinkohlenwasserstoffen.	-
B	Analyse von Spaltdestillaten, Trennung von α, β, γ und Di-Olefinen.	54-60
C	Einfluss von Spaltbedingungen auf die Polymerisationsfähigkeit und Viskosität der Synthesöle.	-
D	Einfluss der Polymerisationsbedingungen auf die Synthese.	18-22
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.	60-74
IV	Voltolisierung.	-
V	Papierleimung.	43-46

Februar 1943.

000880

I B. ANALYSE VON SPALTDESTILLATEN, TRENNUNG VON α, β, γ-OLEFINEN UND DIOLEFINEN.

(Ir. J. Verheus)

UNTERSUCHUNGSTHEMA: UNTERSUCHUNG NACH DER STRUKTUR DER IN SPALTDESTILLATEN VORKOMMENDEN UNGESAETTIGTEN VERBINDUNGEN.

Nähere Untersuchung der Uebergangsfraktionen, erhalten bei Rektifikationen nach Fenske von Rhenania- und Balik Papan Spaltdestillaten.

EINLEITUNG:

Neben der Untersuchung der bei unseren Destillationen erhaltenen Plateaufraktionen, über die wir im vorigen Monat berichteten, und die noch weiter fortgesetzt wird, kam es uns erwünscht vor, auch die Uebergangsfraktionen zu prüfen. In diesen Uebergangsfraktionen konnten wir die Anwesenheit von Aromaten erwarten, deren Siedepunkte zwischen den Temperaturen der Plateaus der unverzweigten Alkene liegen. (Siehe Einleitung des Januarberichtes). Weiter können erwartet werden: Cycloolefine, aliphatische Olefine mit verzweigtem Kohlenstoffskelett, Diene, m.a.W. ungesättigte Verbindungen mit grosser Reaktivität bei der Peressigsäureoxydation. Schliesslich können noch gesättigte Kohlenwasserstoffe (Paraffine und Naphtene) anwesend sein; diese sind für unsere Untersuchung weniger wichtig.

Die obengenannten "Uebergangskomponenten" sind im Verhältnis zu den "Plateaukomponenten" in relativ kleinen Mengen vorhanden. Da die Fenske-Säule, in der wir die Destillationen der Spaltdestillate ausführten, einen ziemlich grossen Flüssigkeitsinhalt besitzt, konnten die Uebergangskomponenten nicht in einem einigermassen reinen Zustand isoliert werden. Wir entschlossen uns deshalb einige der Uebergangsfraktionen einer Redestillation in einer Säule mit viel kleinerem Flüssigkeitsinhalt zu unterwerfen.

ZUSAMMENFASSUNG DER UNTERSUCHUNG:

Die Rektifikationen wurden in Säulen mit etwa 22 theoretischen Böden und einem Flüssigkeitsinhalt von etwa 12 ml durchgeführt. Es wurde jedesmal von etwa 150 ml Flüssigkeit ausgegangen; das Volumen der Fraktionen betrug 5 ml. Die beobachtete Siedestrecke und der Brechungsindex (n_D^{20}) der Fraktionen sind in beigehenden Diagrammen dargestellt.

Umschreibung Spaltdestillat	Umschreibung Uebergangsfraktionen	Diagramm Nr.
Rhenania V 1190	C6 - C7	5729-1-B4
" V 1191	C6 - C7	5729-2-B4
Balik Papan	C6 - C7	5729-3-B4
Rhenania V 1190	C7 - C8	5729-4-B4
" V 1191	C7 - C8	5729-5-B4

Betrachten wir zunächst die Diagramme 5729-1/2-B4. In beiden Fällen finden wir im Uebergangsgebiete zwei Hinweise auf Plateaus, nämlich bei etwa 76°C und bei etwa 80°C. Dabei ist zu berücksichtigen, dass die Siedestrecke aus unkorrigierten Temperaturen, die im oberen Teil der Säule beobachtet wurden, abgeleitet worden ist. Die wirklichen Siedepunkte liegen meistens 1 bis 3° höher. Aus dem Verlauf der Kurven der Brechungsindizes geht hervor, dass diese in der Nähe der ersten Plateauhinweise ein Maximum erreichen, während auch in der Nähe der zweiten Plateauhinweise noch Verbindungen mit einem hohen Brechungsindex übergehen.

Es folgt hier eine Aufstellung der Kohlenwasserstoffe, die bei etwa 80°C sieden und einen ziemlich hohen Brechungsindex haben.

Kohlenwasserstoff	Siedepunkt °C	n_D^{20}
Benzen	80,1	1.5012
Cyclohexan	80,7	1.4264
Cyclohexen	83	1.4465
Cyclohexadien-1-3	81	1.475

Die Beurteilung der Zusammensetzung an Hand von Siedestrecke und Brechungsindex wird hier infolge des Auftretens azeotropischer Gemische sehr erschwert. So ergeben z.B. Benzen und Cyclohexan einen Minimalazeotropen, dessen Zusammensetzung etwa 50 : 50 Gew.% beträgt. (A.Bouzat, M.Schmitt[1]). Zur weiteren Orientierung bestimmten wir die Siedepunkte des Benzen-Cyclohexensystems in verschiedenen Mischverhältnissen. Aus Diagr.5729-6-B4 ist ersichtlich, dass auch in diesem Fall deutlich Minimalazeotropie vorliegt. Vielleicht kommt auch noch bei anderen, aus obengenannten Kohlenwasserstoffen zu bildenden binären Systemen Azeotropie vor, so dass sich über den Destillationsverlauf des quaternären Systems oder eines der ternären Systeme nichts im voraus sagen lässt.

Es kommt uns sehr wahrscheinlich vor, dass Benzen und Cyclohexen dazu beitragen, dass die bei etwa 80°C übergehenden Fraktionen einen hohen Brechungsindex besitzen. Die quantitative Bestimmung dieser Komponenten ist wohl möglich, aber ziemlich zeitraubend. Da aus den Diagrammen 5729-1/2-B4 keine auffallenden Unterschiede an den Tag treten, möchten wir eine nähere Untersuchung vorläufig aufschieben.

Ueber den C6 - C7-Uebergang des Balik Papan Spaltdestillates (Diagr.5729-3-B4) ist folgendes zu bemerken.

Hinweise auf Plateaus im Uebergangsgebiete können nicht mit Sicherheit festgestellt werden. Auch in diesem Falle tritt ein sehr deutliches Maximum im Brechungsindex auf, das mit dem gleichen Siedepunkt der Rhenaniaprodukten übereinstimmt. Der Fall des Brechungsindexes rechts vom Maximum ist beim Balik Papan-Produkt viel steiler als bei den Rhenania-Spaltdestillaten. Dies kann einerseits auf einen niedrigeren Gehalt an Cycloverbindungen im allgemeinen, anderseits

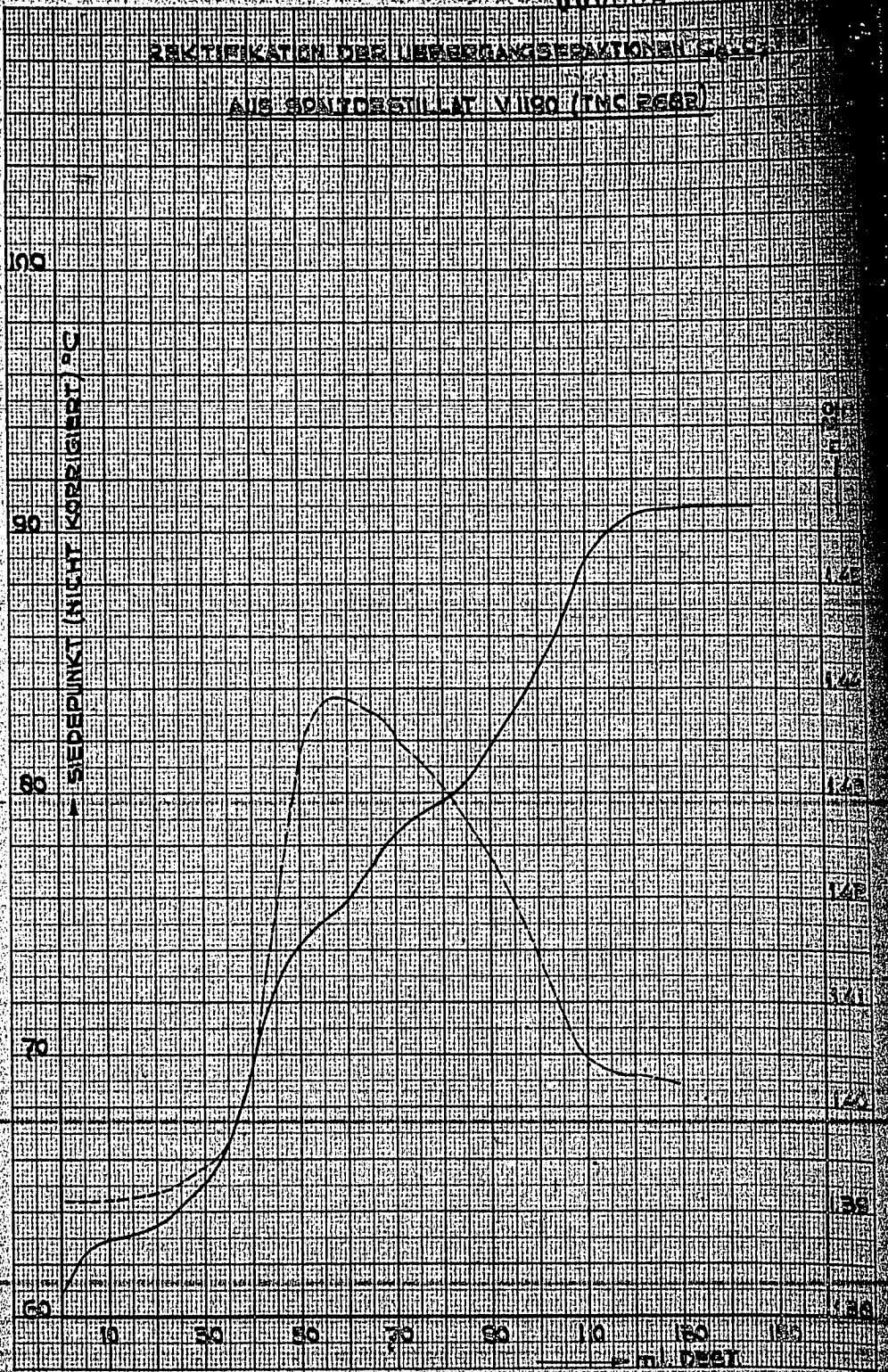
---

[1]) Compt.rend.198, 1923 (1934).

000882

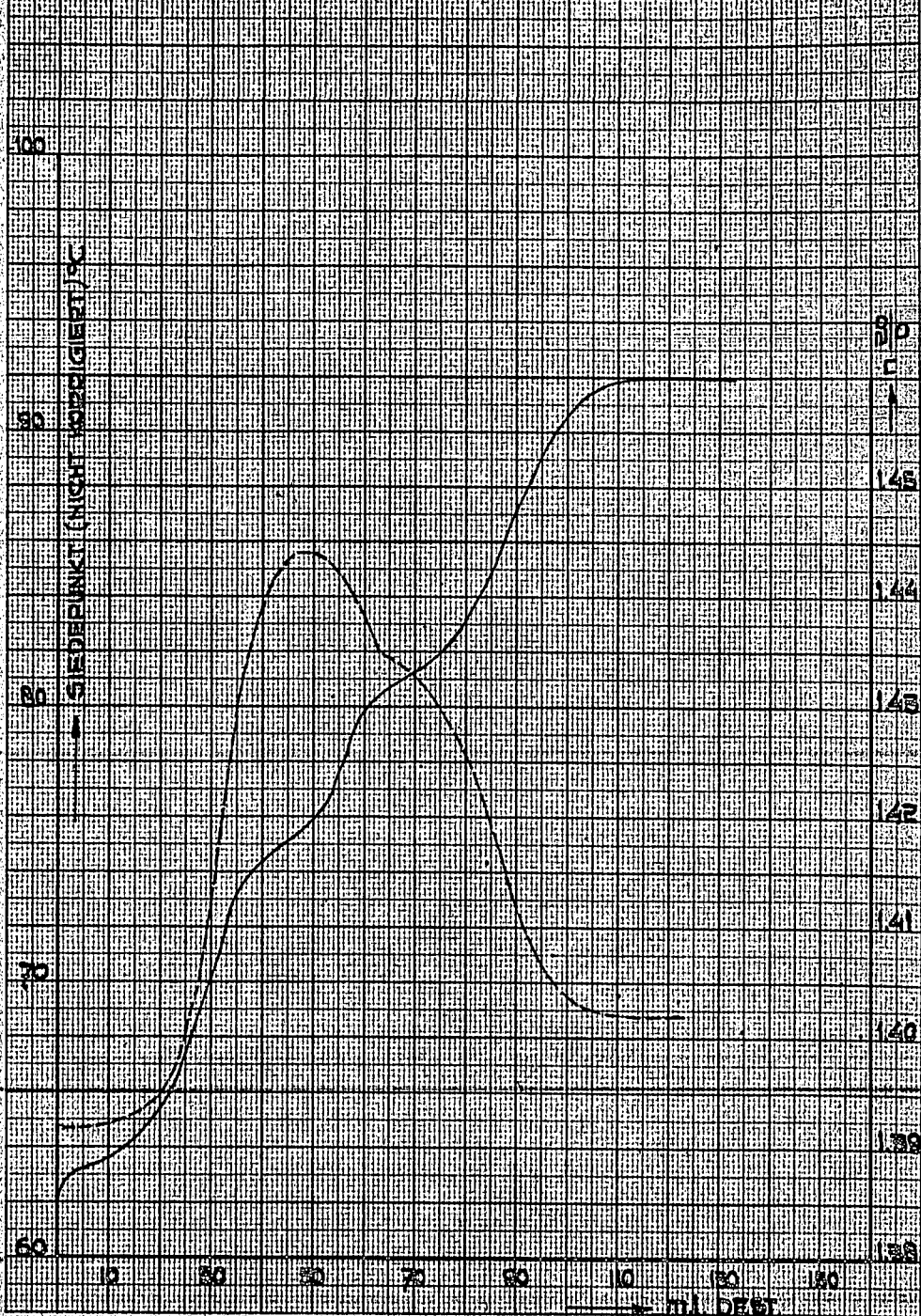
REKTIFIKATION DER ÜBERGANGSFRAKTIONEN C4-C5

AUS SPALTDESTILLAT V1190 (TNC R68R)



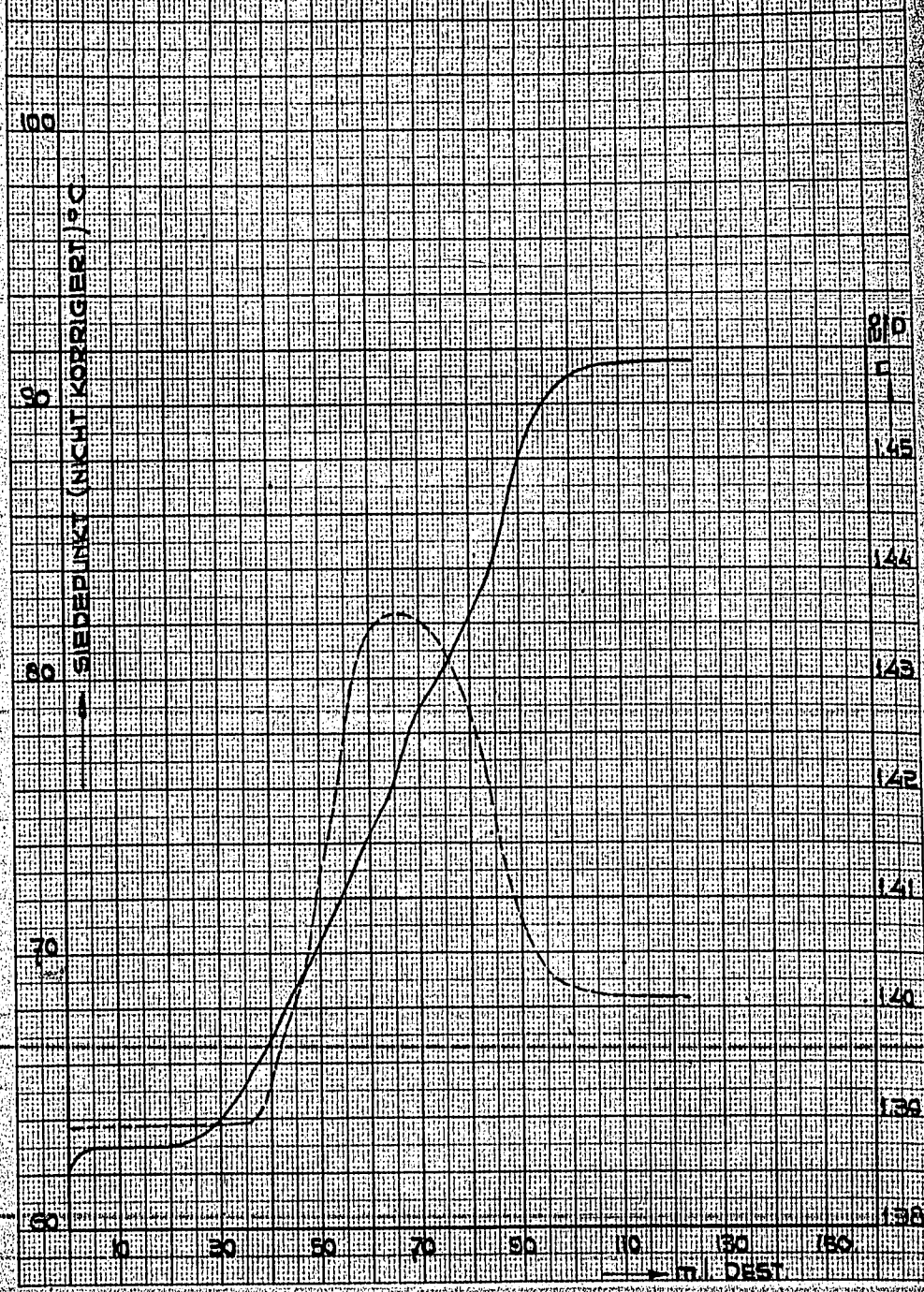
REKTIFIKATION DER ÜBERGANGSFRAKTIONEN C_6-C_7

AUS SPALTDESTILLAT V 181 (TMC PGFT)



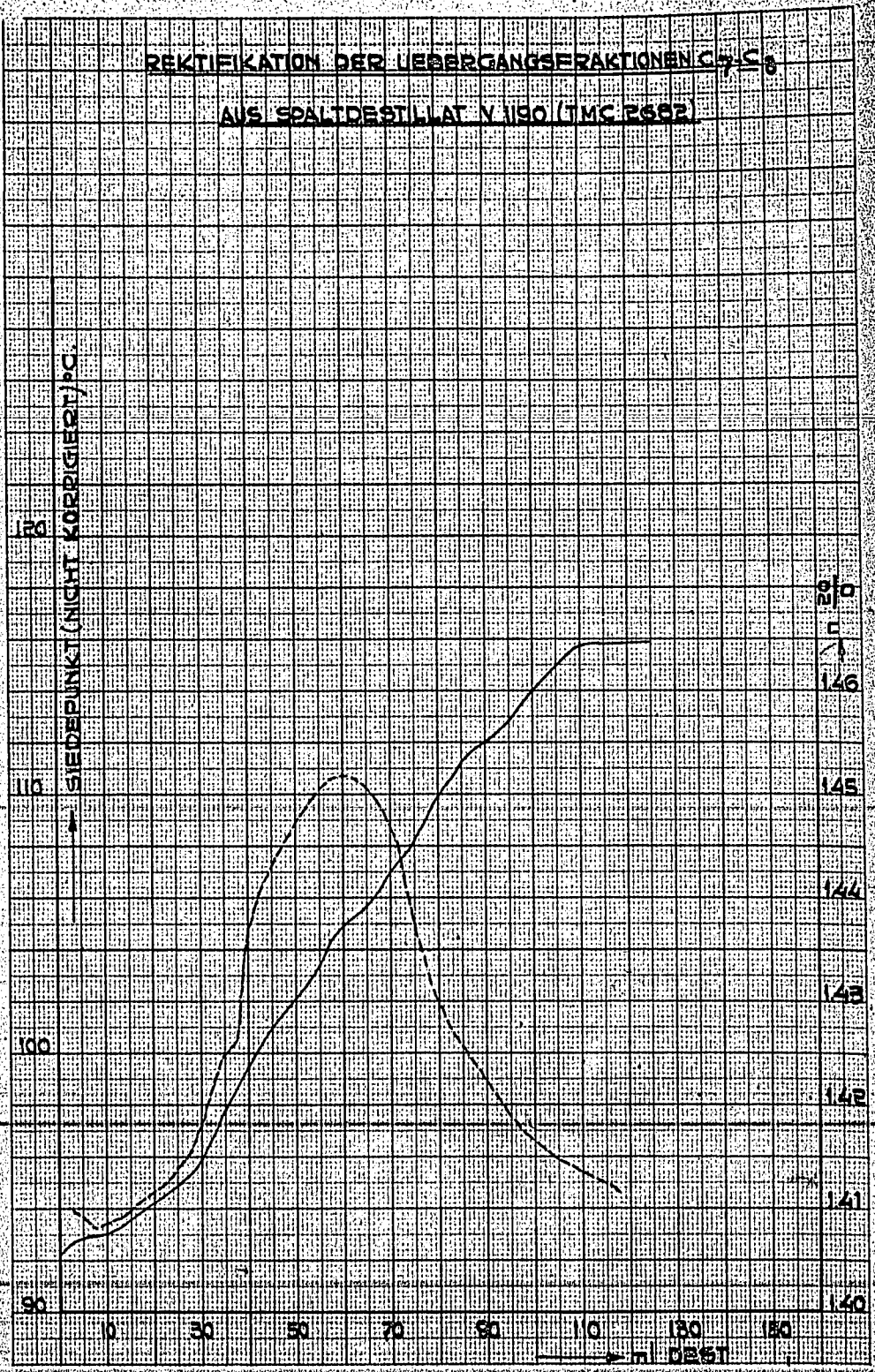
REKTIFIKATION DER UEBERGANGSFRAKTIONEN C_6-C_9

AUS SPALTDESTILLAT V 1130 (TMC 8180)



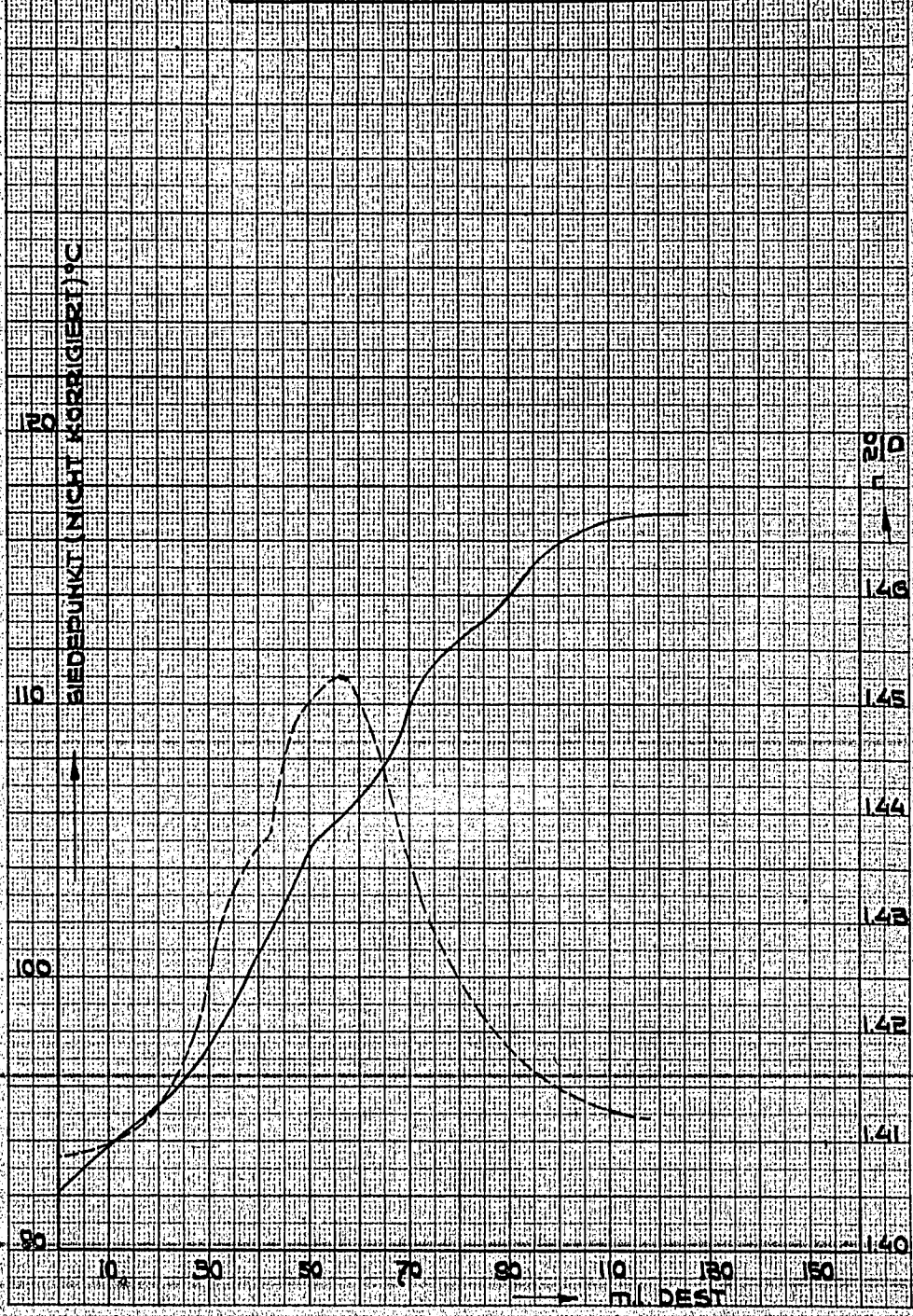
REKTIFIKATION DER UEBERGANGSFRAKTIONEN C_7-C_8

AUS SPALTDESTILLAT V 190 (TMC P582)

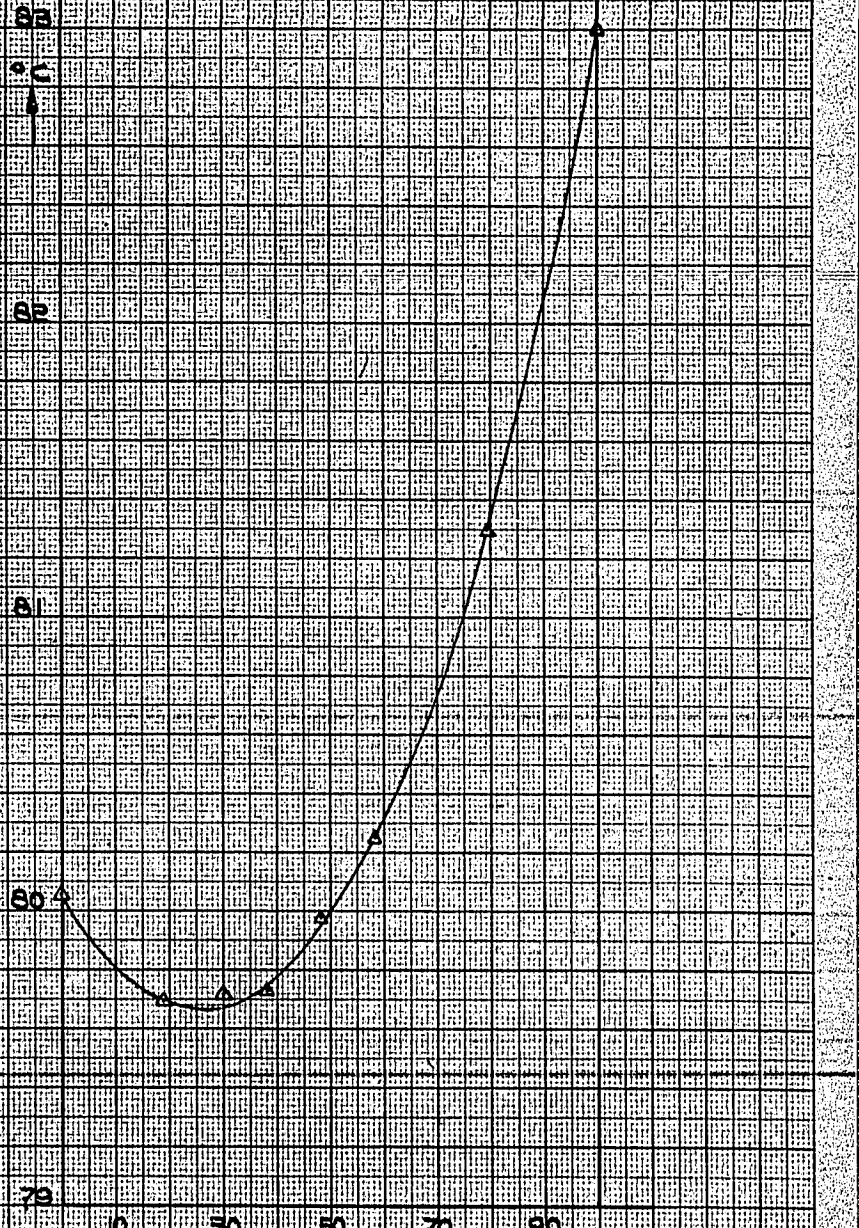


REKTIFIKATION DER ÜBERGANGSFRAKTIONEN C_7–C_8

AUS SPALTDESTILLAT V 191 (TMC 2688)



SIEDEKURVE DES BENZEN-CYCLOHEXANSYSTEMS.



auf Verschiebungen in den relativen Mengen von Benzen, Cyclohexen, u.s.w. zurückgeführt werden.

In den Destillationskurven der C7 - C8 Uebergangsfraktionen der Rhenaniaprodukte (Diagr.5722-4/5-B4) sind schwache Hinweise auf Plateaus bei 105°C und 112°C vorhanden. Erstere entsprechen den Maximums der Brechungsindexkurven. Der Verlauf des Brechungsindexes der unter 105°C übergehenden Fraktionen weicht einigermassen ab. In diesem Falle ist die Interpretation noch viel schwerer als bei den C6 - C7-Uebergängen, da die Anzahl möglicherweise anwesender Cyclobestandteile hierbei viel grösser ist.

SCHLUSSFOLGERUNG:

Bei Redestillation der C6 - C7 bzw. C7 - C8 Uebergangsfraktionen eines "guten" und eines "schlechten" Rhenania-Spaltdestillates wurden für Siedepunkt und Brechungsindex Kurven erhalten, aus denen sich keine wesentlichen Unterschiede in Zusammensetzung ergaben. Wegen des Auftretens azeotropischer Systeme ist es schwierig die Kurven zu interpretieren.

GEPLANTE WEITERE UNTERSUCHUNG:

Siehe Januarbericht, Punkte 2 und 3.

I B. ANALYSE VON SPALTDESTILLATEN, TRENNUNG VON α, β, γ-OLEFINEN UND DIOLEFINEN.

(Dr.G.Verberg)

UNTERSUCHUNGSTHEMA: BEREITUNG VON HEXADIEN-2-4 UND DIALLYL.

EINLEITUNG:

Im Zusammenhang mit der Untersuchung nach der Anwesenheit von Dienen in Spaltdestillaten, ist es von grosser Wichtigkeit, dass wir über einige Muster Diene verschiedener Typen verfügen können. Dazu wollen wir zwei Diolefine, eins mit konjugierten, eins mit nicht-konjugierten Doppelbindungen synthetisieren. Als Diolefin mit einem konjugierten System wurde das Hexadien-2-4 $CH_3-CH = CH-CH = CH-CH_3$ gewählt; als Diolefin mit einem isolierten Doppelbindungssystem das Diallyl $CH_2 = CH-CH_2-CH_2-CH = CH_2$.

Wir beabsichtigen die Bereitung von Hexadien-2-4, ausgehend von Krotonaldehyd. Weil wir jedoch nicht über ein gutes Krotonaldehyd-Präparat verfügten und es sehr fraglich ist, ob dieses Produkt in kurzem zu bekommen sein wird, wurde beschlossen selbst Krotonaldehyd zu bereiten und zwar nach dem Schema:

$$2CH_3C\begin{smallmatrix}O\\H\end{smallmatrix} \longrightarrow CH_3CHOH-CH_2-C\begin{smallmatrix}O\\H\end{smallmatrix} \longrightarrow CH_3CH = CH-C\begin{smallmatrix}O\\H\end{smallmatrix}$$

Acetaldehyd — Aldol — Krotonaldehyd

Die Kondensation von Acetaldehyd in Aldol findet unter Einfluss alkalisch reagierender Stoffe statt; die Bildung von Krotonaldehyd durch Wasserabspaltung bei Erhitzung.

Ueber die Kondensation zu Aldol gibt es eine ziemlich ausgedehnte Zeitschriftliteratur, u.a. Veröffentlichungen von Seyewitz und Bardin (1), Neuberg (2), Kyriakides (3), Grignard und Reif (4), Orndorf und Newbury (5), nebst einer Anzahl Patenten (6).

Die Aldol- bzw. Krotonaldehyd-Ausbeuten sind im allgemeinen ziemlich niedrig, was dadurch verursacht wird, dass:

1. das farblose Aldol unter Einfluss des Alkalis leicht eine weitere Kondensation unter Bildung eines gelben unlöslichen Aldehydharzes erfährt, was ins besondere bei höheren Temperaturen der Fall ist. Es ist meistens unmöglich nach Ablauf der Kondensation das Alkali restlos zu entfernen, so dass bei der Aufarbeitung des Reaktionsproduktes z.B. durch Destillation sofort unter Gelbfärbung Harzbildung auftritt, wodurch die Ausbeute stark zurückgeht.

---

(1) Compt.rend. 1905, 41, 259
(2) Biochem.Z. 1918, 92, 107
(3) J.Am.Chem.Soc. 1914, 36, 352
(4) Bull.Soc.Chim.France 1907, (4), 1, 114
(5) Monatshefte 1892, 13, 517
(6) u.a. D.R.P. 50.940

000890

2. die Umsetzung von Aldol in Krotonaldehyd gleichfalls unter Bildung von Nebenprodukten verläuft, so dass auch diese Umsetzung keineswegs quantitativ ist.

Was die Entfernung des Alkalis aus dem Reaktionsgemisch anbelangt:

Seyewitz und Bardin führen diese aus, indem sie nach Ablauf der Kondensation Aether zusetzen und danach filtrieren. Es stellt sich jedoch heraus, dass nicht alles Kondensationsmittel, in diesem Falle Natriumsulfit, in dieser Weise entfernt wird. Man könnte deshalb versuchen das Natriumsulfit aus dem Filtrat, dass eine ätherische Aldollösung ist, durch Ausschütteln mit Wasser zu entfernen. Es geht dann jedoch ein wichtiger Teil des Aldols verloren, weil dies ziemlich wenig löslich in Aether, dagegen in allen Verhältnissen mit Wasser mischbar ist.

Kyriakides verwendet NaOH als Kondensationsmittel und entfernt dies nach der Aldolkondensation, durch Zusetzung einer berechneten feinverpulverten Weinsteinsäuremenge, welche nach Zusetzung von etwas Aether als Natriumtartrat abfiltriert wird.

Was die Umsetzung von Aldol in Krotonaldehyd anbelangt:

Nach Mac Leod (7) erhält man bei Erhitzung von Aldol bei atmosphärischem Druck das Krotonaldehyd nur in 37%-iger Ausbeute.

Nach Hibbert (8) steigert die Krotonaldehydausbeute sich bis auf 82%, wenn dem Aldol bei der Erhitzung eine Spur Jod zugesetzt wird.

ZUSAMMENFASSUNG DER UNTERSUCHUNG:

Bereitung von Aldol bzw. Krotonaldehyd.

Das für die Aldolbereitung benötigte Acetaldehyd haben wir bereitet, indem wir Paraldehyd ein wenig konz. Schwefelsäure zusetzten und im Wasserbad auf 55°C erhitzten.

Mit dem in dieser Weise bereiteten Acetaldehyd haben wir zuerst eine Anzahl Versuche ausgeführt mit Natriumsulfitlösung als Kondensationsmittel, in der von Seyewitz und Bardin beschriebenen Weise. Bei diesen Versuchen wurde sofort zu Krotonaldehyd aufgearbeitet, ohne das Aldol als Zwischenprodukt zu isolieren.

200 g Acetaldehyd, die auf 0°C abgekühlt waren, wurden allmählich 50 ml 15% Natriumsulfitlösung zugesetzt, während man darauf achtete, dass die Temperatur sich nicht über 2 - 3°C steigerte. Dazu muss das Sulfit sehr langsam zugesetzt werden, was zur Folge hat, dass die Krotonaldehydausbeute zurückgeht. Seyewitz und Bardin erwähnen, dass die Temperatur plötzlich anfängt zu steigen, wenn alles Sulfit zugesetzt worden ist. Wir haben jedoch davon nichts bemerkt. Nach der Kondensation muss die sehr viskös gewordene Flüssigkeit sofort aufgearbeitet werden um eine Verharzung zu verhindern. Wir haben nun der Flüssigkeit etwa 2 Volumen Aether zugesetzt und danach filtriert.

---

(7) Am.Chem.J. 1907, 37, 30
(8) J.Am.Chem.Soc.1915, 37, 1758

Das Filtrat, das sich bei Aufbewahrung ziemlich schnell gelb färbt, haben wir sofort weiter behandelt, indem wir den Aether, sowie unumgesetztes Acetaldehyd auf dem Dampfbad abdestillierten. Die Flüssigkeit färbte sich hierbei stark gelb. Danach wurde der Rückstand, welchem ein Korn J_2 zugesetzt worden war, destilliert. Das Destillat, das zwischen 70 und 105°C siedete, bestand aus einem Zweischichtensystem, die obere Schicht ist die Krotonaldehydschicht; diese wog 26,3 g; die untere Schicht ist die wässerige Schicht, aus der sich bei Sättigung mit Chlorcalcium 5 g Krotonaldehyd abtrennten. Im Kolben blieben 1,2 g eines viskösen, dunkelbraunen Rückstandes zurück.

Mit Rücksicht auf das schlechte Resultat obengenannten Versuches wurde versucht eine zu weit fortschreitende Kondensation dadurch zu verhindern, dass bei einer viel niedrigeren Temperatur gearbeitet wird, nämlich bei -17°C. Es zeigte sich bei der Aufarbeitung des Reaktionsproduktes, dass viel ungeändertes Acetaldehyd überdestillierte, während sehr wenig Krotonaldehyd und nahezu kein Destillationsrückstand erhalten wurde; es hat bei dieser niedrigen Temperatur also praktisch keine Kondensation statt gefunden.

Wurde die Kondensation bei einer höheren Temperatur als +3°C ausgeführt, so ging die Krotonaldehydausbeute auch zurück.

Es wurde noch versucht bessere Ergebnisse zu erhalten durch Aufarbeitung des Kondensationsproduktes bei niedrigerer Temperatur, nämlich durch Abdestillieren des Aethers in Vakuo und danach des Rückstandes ebenfalls in Vakuo, so dass wir statt Krotonaldehyd, das Aldol erhalten würden. Dies misslang jedoch, denn es destillierte nur ganz wenig über, während das überdestillierte Produkt kein Aldol war.

Darauf haben wir einige Versuche ausgeführt, wobei das Acetaldehyd mit einem gleichen Volumen Wasser verdünnt war, während K_2CO_3 als Kondensationsmittel verwendet wurde. Nach Ablauf der Kondensation bei maximal 30°C wurde mit Schwefelsäure genau neutralisiert. Auf diese Weise wurde das Kaliumcarbonat unschädlich gemacht; hierdurch wurde verhindert, dass das gebildete Aldol beim Aufarbeiten verharzen würde. Nach Zusetzung eines Korns Jod wurde die Flüssigkeit destilliert. Es destillierte kein Zweischichtensystem über; es war also bestimmt nicht viel Krotonaldehyd gebildet worden. Ausserdem blieb nahezu kein Destillationsrückstand zurück. Wir können also wohl annehmen, dass wenig Kondensation des Acetaldehyds statt gefunden hat.

Auch die Bereitung nach Grignard und Reif und nach Neuberg ergab keine genügenden Ausbeuten. Schliesslich haben wir mit grösserem Erfolg die Bereitungsweise von Kyriakides ausgeführt, bei welcher das Acetaldehyd mit Hilfe einer 10% NaOH-Lösung kondensiert wird. Es hat sich herausgestellt, dass hierbei tüchtig gerührt werden muss, weil sonst keine Reaktion auftritt. Weiter haben wir bedeutend mehr NaOH verwenden müssen als die von Kyriakides erwähnte Menge.

200 g Acetaldehyd wurden bei 4 à 5°C tropfenweise und unter tüchtigem Rühren 5 ml 10%-ige NaOH-Lösung zugesetzt. Bei jeder Zusetzung steigerte sich die Temperatur. Darauf wurden noch 5 ml NaOH bei 10-15°C zugesetzt. Es trat wieder eine deutliche Temperatursteigung auf, trotz der Kühlung

mit Eis. Danach wurde noch eine Stunde bei 4 - 5°C gerührt und dann 2 g feinverpulverte Weinsteinsäure zugesetzt. Die farblose Flüssigkeit war nun sehr viskös. Nach Verdünnung mit etwas Aether wurde filtriert und das Filtrat eine Nacht aufbewahrt. Am nächsten Tag wurde von der noch immer farblosen Flüssigkeit der Aether abdestilliert, indem der Kolben in einem Wasserbad von maximal 60°C gehalten würde (bei höherer Temperatur geht das Aldol in Krotonaldehyd und Wasser über). Weiter wurde der Rest in Vakuo überdestilliert. Bei 89°C/15 mm destillierten 75 g Aldol über. Dieses Produkt ist farblos und sehr viskös. Es gab nahezu kein Destillationsrückstand.

Wir hatten zwar das Aldol nun in reinem Zustand erhalten, aber die Ausbeute ist geringer als die von Kyriakides.

Bei einem folgenden Versuch verwendeten wir mehr Lauge und erhielten dann eine gleiche Ausbeute wie Kyriakides. Nachdem wir nämlich 200 g Acetaldehyd 10 ml 10%-ige Lauge bei 5-10°C zugesetzt hatten, würde bis 7°C abgekühlt, und noch 5 ml Lauge wurden zugesetzt. Aufs neue trat Wärmeentwicklung auf. Hieraus geht hervor, dass die Laugemenge beim ersten Versuch zu gering gewesen war. Nach Zusetzung der letzten Menge Lauge wurde noch während einer Stunde bei 4 à 5°C nachgerührt. Es wurde nun eine Ausbeute von 102 g erhalten.

Wir haben mit dem erhaltenen reinen Aldol einen Dehydratationsversuch ausgeführt durch Erhitzung von 100 g Aldol unter Zusetzung eines Korns Jod in einem Destillierkolben. Es destillierten nur 48 g Flüssigkeit, die aus einem Zweischichtensystem bestand, über. Im Kolben blieb eine dunkle feste Masse zurück. Die Dehydratation des Aldols ist also auch noch ein Problem.

SCHLUSSFOLGERUNG:

Aldol kann in 50%-iger Ausbeute durch Kondensation von Acetaldehyd mit 10% NaOH unter tüchtigem Rühren erhalten werden. Die Krotonaldehydbereitung aus Acetaldehyd verläuft mit einer sehr schlechten Ausbeute.

Februar 1943.

I D. EINFLUSS DER POLYMERISATIONS-BEDINGUNGEN AUF DIE SYNTHESE.

(Dr.H.A.van Westen)

UNTERSUCHUNGSTHEMA: EINFLUSS VERSCHIEDENER AUFARBEITUNGS-METHODEN AUF DIE EIGENSCHAFTEN DES SYNTHETISCHEN OELES.

EINLEITUNG:

Im Januarbericht 1943 (S. I D - 14) wurde eine Untersuchung beschrieben, in der der Einfluss der Vorbehandlung einer Polymerisationsoberschicht auf die Viskosität des erhaltenen synthetischen Oeles untersucht wurde. Die betreffende Oberschicht war zuerst mit Wasser gewaschen und darauf in 3 Teile, die auf verschiedene Weise aufgearbeitet wurden, geteilt worden. Ein Teil wurde mit konzentrierter Lauge behandelt, ein zweiter Teil mit Kalk, während der Dritte ohne Vorbehandlung konzentriert wurde. Die Konzentration fand in allen drei Fällen in zwei Stufen, nämlich bei etwa 250°C bzw. 280°C statt, während die erste Konzentration in Anwesenheit von 4 Gew.% Terrana geschah. Der Erfolg war, dass in allen drei Fällen ein Oel mit hoher Viskosität in nahezu gleicher Ausbeute erhalten wurde. Das Oel aus dem nicht vorbehandelten Teil der Oberschicht hatte sogar eine höhere Viskosität; es konnte hier also von stärkerer Spaltung unter Einfluss des noch anwesenden gebundenen Chlors nicht die Rede sein. Uebrigens hatte die ursprüngliche Oberschicht (nach Wasserwaschung) nur eine Verseifungszahl 0,3, während dies durch die Behandlung mit Lauge, bzw. Kalk, wenig geändert wurde, m.a.W., wenn die Verseifungszahl als Masstab für das gebundene Chlor zu betrachten ist, so ist diese Menge Chlor in allen drei Fällen während der Konzentrierung mit Terrana sehr gering und ungefähr gleich gewesen.[1])

ZUSAMMENFASSUNG DER UNTERSUCHUNG:

Wir haben jetzt analoge Versuche mit einem anderen (nämlich einem von uns aus sogenannten ABC-Kuchen von Balik Papan bereiteten) Spaltdestillat, ausgeführt. Die Eigenschaften dieses Spaltdestillates sind schon im Januarbericht 1943, S. I D - 12 erwähnt worden. Die erhaltene Oberschicht wurde in 4 Teile, die in nachfolgender Weise aufgearbeitet wurden, geteilt:

a. keine Vorbehandlung
b. Waschen mit Wasser
c. Behandeln mit 20%-iger Lauge (Zimmertemperatur)
d. " " 19%-igem Kalkmilch (")

Die Konzentration fand wieder in zwei Stufen unter Zusetzung von 4 Gew.% Terrana bei der ersten Konzentration, statt.

[1]) Es stellte sich heraus, dass der Chlorgehalt der drei erhaltenen synthetischen Oele (nach der zweiten Konzentration) tatsächlich sehr gering war (siehe Februarbericht Dr.Leendertse (S. III-70 u.f.).

Die Daten und Ergebnisse sind in Tabelle 1 gesammelt worden. In dieser Tabelle stehen ausser den Eigenschaften der endlich erhaltenen Oele, auch Daten über Chlorabspaltung, Verluste und Ausbeuten.

Da es sich heraus stellt, dass die Verluste infolge der Waschungen mit Wasser, Lauge oder Kalkmilch nicht unbedeutend und sehr verschieden sind, wurden die Ausbeuten des Konzentrates 1 und 2 auf die behandelte Oberschicht berechnet, was eine bessere Vergleichung ermöglichte. Für den Verlust an Konzentrat 1 im Filterkuchen (Terrana) gilt dieselbe Erwägung, so dass die Ausbeuten berechnet wurden also kein Verlust im Filterkuchen aufgetreten war.

Die unbehandelte Oberschicht hatte eine Verseifungszahl 5,8 und eine Säurezahl 5,2; die Menge des gebundenen Chlors !) war also sehr gering. Nach der Waschung mit Wasser, Lauge und Kalk waren die Verseifungszahlen 1,5 bzw. 0,8 und 1,7. Die während der ersten Konzentration abgespalteten Chlormengen waren der erwarteten Grössenordnung, obwohl sie nicht ganz mit den aus den Verseifungszahlen berechneten Mengen übereinstimmten.

Behandlung Oberschicht	nicht	Wasser	Lauge	Kalk
Verseifungszahl	5,8	1,5	0,8	1,7
Gew.% Chlor, berechnet	0,37	0,10	0,05	0,11
" , erhalten	0,40	0,07	0,06	0,05

Der Chlorgehalt der endlich erhaltenen Oele wird denn auch wahrscheinlich sehr gering sein. Das durch direkte Konzentration der Reaktionsoberschicht (Versuch 30a) erhaltene Oel wurde vom Herrn Dr. Leendertse zur Bestimmung des Chlorgehaltes, mit einem grossen Uebermass Natrium bei 240°C, behandelt. Es zeigte sich, dass der Chlorgehalt äusserst gering war, nämlich 0,005 Gew.%. Es lässt sich nicht erwarten, dass die übrigen drei Oele mehr Chlor enthalten.

Was die übrigen Eigenschaften der Oele anbelangt, fällt es auf, dass Oel 30a eine bedeutend niedrigere Viskosität besitzt als die anderen Oele, nämlich etwa 30°E statt 36 à 37°E. Auch die Ausbeute an erstgenanntem Oel ist niedriger, nämlich 63,4%, gegen 66,7, bzw. 66,6 und 66,7%. Es ist also klar, dass beim Konzentrieren der unbehandelten Oberschicht unter Einfluss der anwesenden Chlorverbindungen mehr Spaltung aufgetreten ist; dieses Chlor bestand jedoch nur für einen geringen Teil aus organisch gebundenem, nur mit alkoholischem Kali reagierendem, Chlor, dessen Menge nicht grösser als bei den drei übrigen Versuchen war.

Die obenerwähnten Ergebnisse haben wir mit Herrn Prof. Zerbe besprochen, der das Vermutan äusserte, dass bei allen vier Versuchen, 30abcd, eine merkbare Spaltung unter Einfluss der Terrana aufgetreten war, aber am schlimmsten beim Versuch 30a, weil dort eine grössere Menge Chlor anwesend war. Seiner Erfahrung nach verursacht die Anwesenheit von Terrana bei der ersten Konzentration einen merkbaren Viskositätsrück-

---

!) d.h. das organisch gebundene Chlor, das nicht mit kalter verdünnter Lauge, aber wohl mit warmem alkoholischem Kali reagiert.

gang. Er hat uns eine Oberschicht mit Terrana (bei etwa 70°C) zu raffinieren und zu konzentrieren ohne Terrana, wobei ein Oel mit einer höheren Viskosität als bei Konzentration in Anwesenheit von Terrana zu erwarten sei.

SCHLUSSFOLGERUNG:

Der Einfluss verschiedener Vorbehandlungen einer Reaktionsoberschicht auf die Eigenschaften der erhaltenen synthetischen Oele wurde untersucht.

Die nach Waschung mit Wasser, Lauge oder Kalk erhaltenen Oberschichten ergaben bei Konzentration mit Terrana nahezu identische Oele mit gleichen Ausbeuten. Eine unbehandelte Oberschicht ergab ein Oel von niedrigerer Viskosität und in einer niedrigeren Ausbeute; in diesem Fall war durch die Anwesenheit von Chlor, das jedoch hauptsächlich in mit Wasser auswäschbarem Zustand anwesend war, Spaltung aufgetreten. Der Chlorgehalt des aus der unbehandelten Oberschicht erhaltenen Oeles, war äusserst gering.

GEPLANTE WEITERE UNTERSUCHUNG:

a. Im Zusammenhang mit einer Bemerkung des Herrn Prof. Zerbe wird die Spaltwirkung von Terrana untersucht werden.

b. Im Anschluss an die Untersuchung des Herrn Ir. Verheus werden einige von ihm untersuchten Rhenania Spaltdestillate polymerisiert werden.

c. Mit einem von uns aus einem Rhenania-Gatsch bereiteten Spaltdestillat werden Polymerisationsversuche ausgeführt werden.

Alle unter a, b und c genannten Versuche sind schon im Gange.

m/Tabelle.

Tabelle 1.

AUFARBEITUNG EINER OBERSCHICHT NACH 4 METHODEN.

Polymerisationsversuch 30: 1759 g Spaltdestillat mit 4% $AlCl_3$ (Pernis) bei 20°C polymerisiert bis auf Bromzahl 2.

Menge Oberschicht abgegossen: 1574 g

Nr.	30 a	30 b	30 c	30 d
Behandlung der Oberschicht	keine	Wasser	20%-ige NaOH	18,7%-ige $Ca(OH)_2$
Menge Oberschicht, g	400	330	400	400
Verseifungszahl	5,8	5,8	5,8	5,8
Säurezahl	5,2	5,2	5,2	5,2
Menge Wasser (Lauge, Kalk), g	-	1106	60	60
" Benzin 60/80, g (25 Gew.%)	100	82,5	100	100
Dauer Rührung, St.	-	-	3	3
Menge behand. Oberschicht (+ Benzin), g	-	406	470	462
Id. (- Benzin), g	-	330	380	376
Verseifungszahl behand. Oberschicht	-	1,5	0,8	1,7
Konzentration 1.				
Menge behand. Oberschicht (+ Benzin), g	500	406	470	462
Menge Terrana (4%)	16	13	16	16
Menge Wasser, g	450	465	440	460
Chlor in Wasser, g	1,5	0,22	0,22	0,21
Chlor in Destillatöl, g	0,09	<0,002	<0,001	<0,002
Gesamtchlor in Gew.% auf Oberschicht	0,40	0,066	0,055	0,053
Dauer Dampfeinführung, Min.	110	105	100	107
Max. Temperatur, °C	253	251	253	251
Menge Konzentrat 1 (filtriert) g	251	225	260	262
Verlust in Filterkuchen, g	33	24	23	14
Verlust während Konz.[1]), g	10	9	15	21
Verseifungszahl Konzentrat 1	0	0	0	0
Säurezahl Konzentrat 1	0	0	0	0
Gew.% Konz.1 auf behand. Oberschicht[11])	71,0	75,5	74,3	73,3

---

[1]) Wahrscheinlich hauptsächlich Benzin

[11]) Benzinfrei. Die Ausbeute ist in der Annahme, dass kein Verlust im Filterkuchen aufgetreten ist, berechnet worden.

Nr.	30 a	30 b	30 c	30 d
Behandlung der Oberschicht	keine	Wasser	20%-ige NaOH	18,7%-ige $Ca(OH)_2$
Konzentration 2.				
Menge Konzentrat 1, g	251	225	260	262
Menge Wasser, g	452	451	445	450
Chlor in Wasser, g	0,01	0,0	0,0	0,0
Chlor in Destillatöl, g	0,0	0,0	0,0	0,0
Dauer Dampfeinführung, Min.	117	108	111	114
Max. Temperatur, °C	281	281	281	281
Menge Konzentrat 2, g	224,5	199	233	238,5
Ausbeute Konz.2, Gew.%	89,3	88,3	89,6	91,0
Gew.%-Konz.2 auf behand. Oberschicht	63,4	66,7	66,6	66,7
Eigenschaften Konzentrat 2.				
Verseifungszahl	0	0	0	0
Säurezahl	0	0	0	0
E 50	29,8	37,1	36,2	37,4
Viskositätsindex	114	107	109	107
Conradson Carbon	0,36	0,27	0,31	0,28
Aschengehalt	0,0	0,0	0,0	0,0
Farbe (Union)	2-	2½-	2½-	2½-
Flammpunkt, PM geschl., °C	274	271	274	271
d 20/4	0,8698	0,8714	0,8723	0,8725

Februar 1943.

III. KONSTITUTION VON SCHMIEROELEN.

(M.J.van der Zijden)

UNTERSUCHUNGSTHEMA: MESSVERFAHREN FUER OXYDATIONSBESTAENDIGKEIT, AUSBREITUNG UEBER METALLOBERFLAECHEN UND KORROSION.

AUSBREITUNG UEBER HEISSE METALLOBERFLAECHEN.

Es zeigte sich, dass die Duplizierbarkeit der im Januarbericht erwähnten Messungen im allgemeinen bedeutend verbesserte, wenn im Temperaturbereich von 200°C bis 120°C gemessen wurde.

Die Länge des Stabstückes, über das diese Temperaturabnahme auftritt, ist etwa 95 mm.

Wir haben jetzt also die nachfolgenden Versuchsverhältnisse:

Zwei Tropfen Oel (etwa 40 mg) werden schnell hinter einander in die sich genau in der Horizontalstellung befindende Rille gebracht, an die Stelle wo die Temperatur 200°C ist. Die Zeit welche das Oel braucht um den Punkt wo die Temperatur 120°C beträgt, zu erreichen, wird gemessen. Nach jedem Versuch wird der Stab mit Benzin und danach mit Alkohol-Benzol gereinigt.

Wir haben jetzt die Vergleichung einiger Oele unter obenstehenden Verhältnissen in Angriff genommen und erhielten die nachfolgenden Ergebnisse:

		Anzahl Sekunden benötigt für Ausbreitung von 200°C nach 120°C.
Spindelöl J2	16, 16, 16, 17, 15	durchschn. 16"
BD 1	21, 22, 24, 22, 25	" 23"
B 2	32, 34, 30, 34, 32	" 32"
Double Shell	40, 44, 48, 45, 42	" 44"

GEPLANTE WEITERE UNTERSUCHUNG:

Wir werden alle bis jetzt mit den anderen Ausbreitungsapparaten untersuchten Oele auch auf diesem Apparat vergleichen.

Februar 1943.

III. KONSTITUTION VON SCHMIEROELEN.

(Dr.G.Verberg)

UNTERSUCHUNGSTHEMA: SYNTHESE VON REINEN KOHLENWASSERSTOFFEN.

Bereitung von Stearinsäure.

a. Aufarbeitung des festen Teiles der aus dem ölsäurehaltigen Palmitin-Stearinsäuregemisch erhaltenen Ester.

Im Oktober/Novemberbericht 1942 wurde beschrieben, wie aus einem Gemisch der Methylester von Palmitinsäure, Stearinsäure und Oelsäure reine Palmitinsäure und reine Stearinsäure erhalten werden kann. Es wurde erwähnt, dass der Methylestergemisch, wie dieser durch Esterifizierung eines technische Oelsäure enthaltenden Palmitinsäure-Stearinsäuregemisches mit Methylalkohol, in einen festen und einen flüssigen Teil getrennt werden kann, und dass ein Muster des festen Teiles in Vakuo rektifiziert wurde. Aus den hierbei erhaltenen palmitinsaure- und stearinsaure Esterfraktionen konnten wir reine Palmitinsäure und reine Stearinsäure bereiten.

Da jetzt die Rektifikation des ganzen Vorrates fester Ester beendigt ist, wird in diesem Bericht eine kurze Zusammenfassung der Ergebnisse gegeben werden.

Die Rektifikation wurde in Vigreux-Säulen von 3 m Länge ausgeführt. Druck 10 mm. Anfänglich wurde auf den Plateaux destilliert mit einer Geschwindigkeit von 100 ml pro Stunde, und in den Uebergangsgebieten 35 ml pro Stunde. Im Oktober/Novemberbericht 1942 wurde schon auf die grosse Zwischenfraktion zwischen der palmitinsaure Esterfraktion und der stearinsaure Esterfraktion hingewiesen. Es wurden nämlich 1600 ml palmitinsaure Esterfraktion, 500 ml Zwischenfraktion und 800 ml stearinsaure Esterfraktion erhalten. Es erhob sich nun die Frage woraus diese grosse Zwischenfraktion sich zusammensetze. Es wurde angenommen, dass sie aus nicht-esterifizierter Palmitinsäure nebst Oelsäure und ölsaurem Ester bestehe. Darum wurden von dieser Fraktion die Säurezahl und die Jodadditionszahl bestimmt. Die Säurezahl von Palmitinsäure ist 219. Das Produkt enthält also ungefähr 5% nicht-esterifizierter Säure. Die Jodadditionszahl war 7,0. Die Jodadditionszahl von Oelsäure ist 90,1. Es ist daher auch nicht viel Oelsäure oder ölsaure Ester anwesend. Die grosse Zwischenfraktion war also wahrscheinlich durch eine zu schnelle Rektifikation verursacht. Darum wurde die Zwischenfraktion aufs neue rektifiziert; es wurde jedoch jetzt viel langsamer destilliert, nl. 60 ml pro Stunde auf den Plateaux, wobei sich herausstellte, dass 53% der Zwischenfraktion aus palmitinsaurem Ester und 28% aus stearinsaurem Ester bestand, während sich eine neue Zwischenfraktion von 12% (berechnet auf Gesamtausbeute) ergab.

Die langsame Rektifikation der Zwischenfraktion hat also gezeigt, dass man bei der vorhergehenden Rektifikation viel zu schnell gearbeitet hatte. Aus diesem Grunde wurde bei den folgenden Rektifikationen auf den Plateaux 60 ml pro Stunde und im Uebergangsgebiet 20 ml pro Stunde destilliert.

Im stearinsauren Esterplateau konnte man die Destillation viel schneller vornehmen. Im übrigen wurde bei der Rektifikation vór Abzapfung des palmitinsauren Esters stets einen kleinen Vorlauf, nach Abdestillieren des stearinsauren Esters einen kleinen Nachlauf erhalten. Der Rückstand war sehr gering. Der Siedepunkt des palmitinsauren Methylesters ist 171°/10 mm. Der Siedepunkt des stearinsauren Methylesters ist 192°/10 mm.

b. Aufarbeitung des flüssigen Teiles der aus dem ölsäurehaltigen Palmitinsäure-Stearinsäuregemische erhaltenen Ester.

Im Oktober/Novemberbericht 1942 wurde vorausgesetzt, dass der flüssige Teil der bei der Esterifizierung des ölsäurehaltigen Palmitinsäure-Stearinsäuregemisches erhaltenen Ester, zu einem erheblichen Teil aus ölsaurem Ester bestehe. Bei näherer Untersuchung stellte sich heraus, dass dieses Produkt eine erhebliche Jodzahl hatte, nämlich 18,1 (Jodadditionszahl für Oelsäure ist 90,1).

Die flüssige Estermasse wurde nun hydriert durch Erhitzung von 9107 g Ester, mit 5% Nickel auf Kieselguhr als Katalysator, in einem rotierenden Autoklav mit Wasserstoff auf 100-110°C. Diese Temperatur wurde innerhalb einer halben Stunde erreicht, wobei es sich heraus stellte, dass praktisch aller benötigte Wasserstoff aufgenommen war. Der maximum Arbeitsdruck betrug 245 Atü.

Nach Abkühlung wurde das aufgeschmolzene Reaktionsprodukt zur Entfernung des Katalysators auf einen Dampfbüchner abgesogen. Das Filtrat war eine nahezu farblose Flüssigkeit, die bei der Abkühlung in einen einigermassen grün gefärbten festen Stoff überging. Vielleicht ist die grüne Farbe einer kleinen Menge gebildeter Nickelseife zu verdanken.

Wie in unserem Oktober/Novemberbericht 1942 erwähnt, haben wir damals ein durch Hydrierung eines ölsäurehaltigen Palmitinsäure-Stearinsäure-Gemisches erhaltenes Fettsäuregemisch rektifiziert. Dabei zeigte es sich, dass während der Rektifikation des Hydrierungsproduktes Zersetzung auftrat und dass dies bei Rektifikation eines nicht-hydrierten Säuregemisches nicht der Fall war. Wir haben dies damals der Anwesenheit von Spuren Nickel in den hydrierten Säuren zugeschrieben.

Als wir nun sahen, dass das durch Hydrierung der flüssigen Methylester erhaltene Produkt einigermassen grün gefärbt war, wagten wir es nicht dieses Produkt zu rektifizieren; wir haben es zuerst in Vakuo schnell überdestilliert um in dieser Weise das Hydrierungsprodukt von Spuren Nickel zu befreien. Wir erhielten hierdurch ein farbloses Destillat, dass bei Abkühlung zu einer nicht mehr grün gefärbten festen Masse erstarrte. Dieses Destillat wurde nun rektifiziert.

Ergebnisse der Rektifikation der hydrierten Ester.

Einlass	: 7740 g	
Vorlauf	: 360 ml	
palmitinsaure Esterfraktion	: 4470 ml	Erstarrungspunkt 26,5 - 28,0°C.

Zwischenfraktion : 300 ml
stearinsaure Esterfraktion : 3250 ml Erst.pkt.35 - 38°C.
Nachlauf : 50 ml

Wir haben die Rektifikation wieder in Säulen mit einer Länge von 3 m ausgeführt; Druck 10 mm. Während der Rektifikation trat keine Zersetzung auf. Abzapfgeschwindigkeit: 60 ml pro Stunde auf den Plateaux und 20 ml pro Stunde im Uebergangsgebiet.

Aus dem Ergebnis der Rektifikation lässt sich folgendes schliessen:

Die jetzt hydrierten Methylester sind reicher an Stearinsäure und ärmer an Palmitinsäure als die sogenannten festen Methylester.

Die Zwischenfraktion ist viel kleiner als bei den sogenannten festen Methylestern.

Der Erstarrungspunkt der palmitinsauren Esterfraktion ist niedriger als der des aus den sogenannten festen Methylestern erhaltenen palmitinsauren Esters.

Der Erstarrungspunkt der stearinsauren Esterfraktion ist höher als der des aus den sogenannten festen Methylestern erhaltenen stearinsauren Esters.

Uebrigens kann aus den sämtlichen Ergebnissen der Rektifikationen der Methylester eines ölsäurehaltigen Palmitinsäure-Stearinsäure-Gemisches gefolgert werden, dass es für die Bereitung reiner Palmitinsäure und reiner Stearinsäure nicht notwendig ist die Methylester in einen festen und einen flüssigen Teil zu trennen; es ist viel einfacher wenn man das ganze Estergemisch hydriert; danach in Vakuo überdestilliert und darauf rektifiziert.

Bereitung von Oktadecylalkohol aus stearinsaurem Aethylester nach der Methode von Adkins.

Im Dezemberbericht 1942 wurde u.a. die Bereitung von Cetylalkohol aus palmitinsaurem Aethylester nach der Methode von Adkins beschrieben. Diese Methode wurde nun auch auf dieselbe Weise angewandt auf den stearinsauren Aethylester, womit wir zwei Versuche ausgeführt haben; einer wurde mit 10% Katalysator nach Adkins ausgeführt, genau so wie wir auch mit dem palmitinsauren Ester gemacht haben. Beim anderen Versuch haben wir 5% Katalysator nach Adkins gebraucht.

Im ersten Fall, wobei wir von 100 g stearinsaurem Ester ausgingen, wurden 68 g Oktadecylalkohol und im zweiten Fall 70 g (theoretisch 86,5 g) gewonnen. Weil es sich herausgestellt hat, dass die Umsetzung der palmitin- und stearinsauren Ester in den C16 und C18 Alkohol nahezu quantitativ verläuft, wurde bei der Aufarbeitung des C18-Alkohols einer viel einfacheren Methode befolgt als bei der Bereitung Cetylalkohols beschrieben wurde. Das Reaktionsprodukt wurde nämlich mit Methyläthylketon aufgekocht und danach filtriert. Auf dem Filter blieb der Katalysator zurück, während aus dem Filtrat der C18 Alkohol in prachtvoll glänzenden weissen Blättchen auskristallisierte. Aus der Mutterlauge dieses Alkohols konnte nach Abdampfung eines Teiles des Methyläthylketons noch etwas Oktadecylalkohol gewonnen werden.

Februar 1943.

III. KONSTITUTION VON SCHMIEROELEN.

(Dr.G.W.Nederbragt)

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

EINLEITUNG:

Die Untersuchung der Viskosität reiner Stoffe wurde in Angriff genommen. Die ersten Messungen wurden mit n.Hexadekan ausgeführt, nachdem wurde p.Dicetylbenzen untersucht. Beide Stoffe wurden vom Herrn Prof.Wibaut zu unserer Verfügung gestellt.

Die Bereitung des n.Hexadekan ist im Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas 58, 329 (1939) beschrieben worden. Der darin angegebene Wert für die Dichte d_4^{20} = 0,77387 liegt zwischen dem Wert von Evans d_4^{20} = 0,7752 und dem von Deansley d_4^{20} = 0,77335.

Das Muster p.Dicetylbenzen wurde vom Herrn Ir.J.Verheus auf Reinheit geprüft, wozu eine Abkühlungskurve bestimmt wurde. Es stellte sich heraus, dass die Temperaturabnahme zwischen den Erstarrungsgrenzen nur etwa 0,2°C betrug. Wenn man die Möglichkeit einer Mischkristallbildung mit einem Isomere, das nahezu denselben Erstarrungspunkt besitzt, der Unwahrscheinlichkeit wegen, ablehnt, lässt sich hieraus schliessen, dass das Präparat eine Reinheit > 99% besitzt. Der Erstarrungspunkt beträgt 53,0°C.

ZUSAMMENFASSUNG DER UNTERSUCHUNG:

Zuerst wurde von n.Hexadekan mit Hilfe eines Pyknometers von etwa 5 cm3 mit langem kalibrierten Stiel die Dichte bestimmt. Zwei Füllungen wurden gebraucht, so dass zwei Mess-serien erhalten wurden.

Dichte von n.Hexadekan.

100°F.	.7621 g/cm3	79,9°C.	.7326 g/cm3
80,2°C.	.7321	131,5	.6959
131,8	.6965	183,3	.6577
183,7	.6577	244,2	.611

Für die Bestimmung der Viskosität von n.Hexadekan wurde ein Viskosimeter mit einer so engen Ausströmkapillare verwendet, dass die Hagenbach Korrektur bei der höchsten Temperatur nicht mehr als 0,1% betrug. Durch Eichung mit Wasser und Oel wurde festgestellt, dass die Ausströmzeit in Sekunden mit dem Faktor 0,000291 zu multiplizieren ist um die kinematische Viskosität in cS zu erhalten.

Viskosität von n.Hexadekan
(Ausströmkapillare)

25,0°C.	4,01 cS	3,09 cp
80,2	1,588	1,163
131,8	0,917	0,638
183,7	0,612	0,402
244,8	0,416	0,254

Bei ungefähr denselben Temperaturen wurde n.Hexadekan mit dem Viskosimeter mit Fallkörper untersucht. Es wurde ein Fallkörper verwendet, wofür durch Eichung mit Wasser festgestellt war, dass die Fallzeit in Sekunden nicht nur mit dem Dichteunterschied von Glas und Flüssigkeit, sondern auch mit dem Faktor 0,00484 multipliziert werden muss, um die dynamische Viskosität in cp zu erhalten. Eichung mit einem Oel ergab für den Faktor genau denselben Wert.

Viskosität von n.Hexadekan
(Fallkörper)

25,0°C	3,07 cp
79,9	1,161
131,5	0,638
183,3	0,399
244,2	0,252

In der Literatur findet man einige Werte für Viskositäten von n.Hexadekan bei Temperaturen niedriger als 100°C. Nach Evans[1]) fanden Ubbelohde und Aghte im Jahre 1913 für die Viskosität bei 80°C 1,136 cp, während Evans selbst 1,172 cp fand. Der neue Wert liegt dazwischen.

In der Literatur wird manchmal empfohlen die Viskositäten verschiedener, z.B. homologer Stoffe bei gleicher Dichte zu vergleichen. Ein einziges Mal ist auch von einer Vergleichung bei gleicher Flüchtigkeit die Rede.

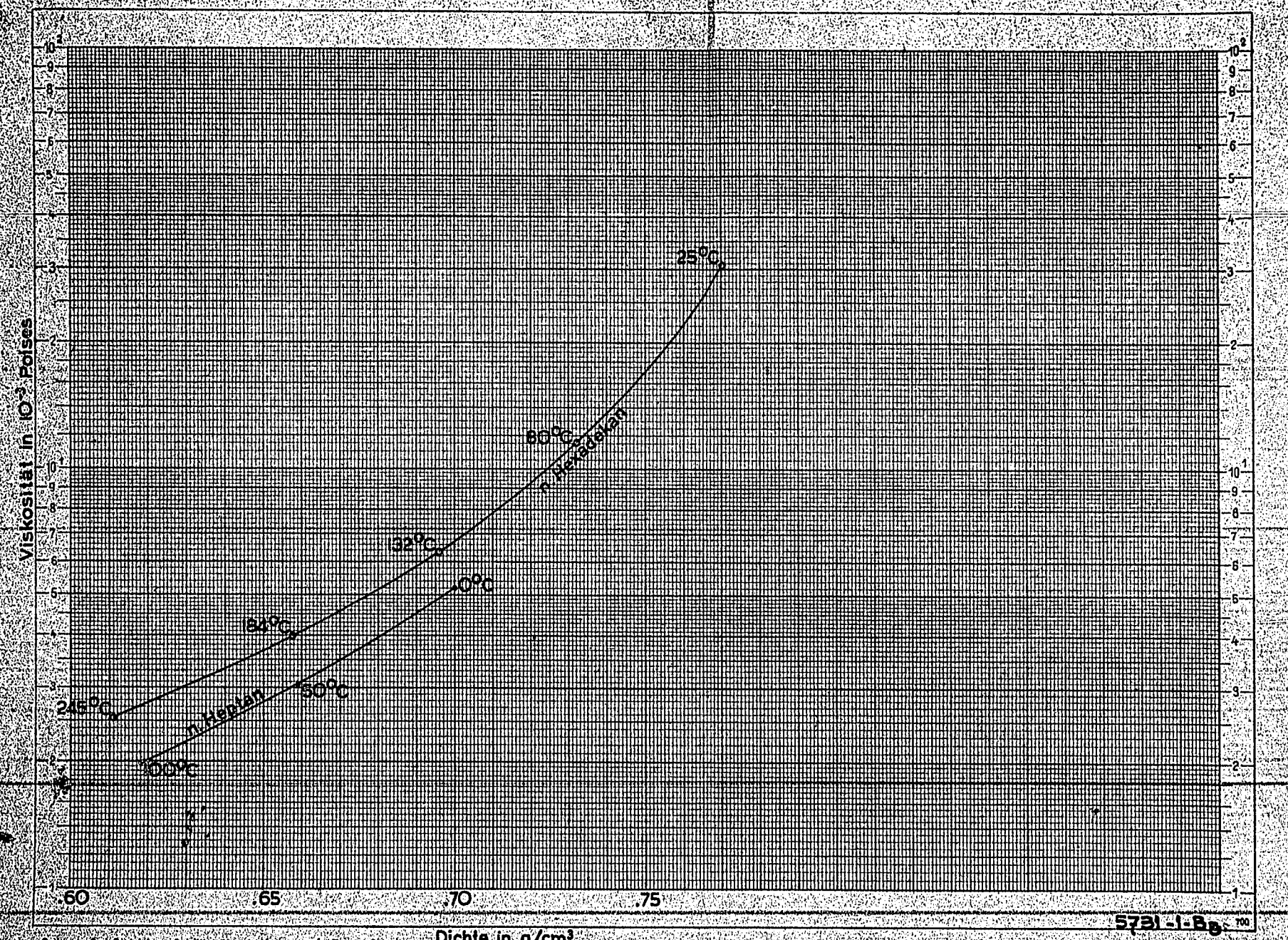
Weil Viskositäten fast immer zwischen 0 und 100°C bestimmt werden, mussten derartige Betrachtungen auf naheliegende Homologen beschränkt bleiben. Dies verändert nun durch die Messungen an n.Hexadekan bei hoher Temperatur. In den beigehenden Diagrammen ist die Viskosität von n. Hexadekan als Funktion der Dichte, bzw. der Dampfspannung, aufgetragen.

Im Viskosität-Dichte Diagramm (5731-1-B3) ist auch die Viskosität von n.Heptan aufgetragen, wozu die Werte, die Evans[1])für 0, 50 und 100°C aus den Messungen von Thorpe und Rodger berechnet hat, verwendet worden sind. Bei gleichen Dichten sind die Viskositäten von n.Hexadekan und n.Heptan noch weit verschieden.

Im Viskosität-Dampfspannung Diagramm (5731-2-B3) sind zugleich die Viskositäten von n.Pentan und n.Heptan aufgetragen worden, wozu einige Messungen von Thorpe und Rodger[11]) verwendet wurden. Bei gleicher Dampfspannung sind die dynamischen Viskositäten von so weit auseinander liegenden Homologen wie n.Pentan, n.Heptan und n.Hexadekan nur wenig verschieden.

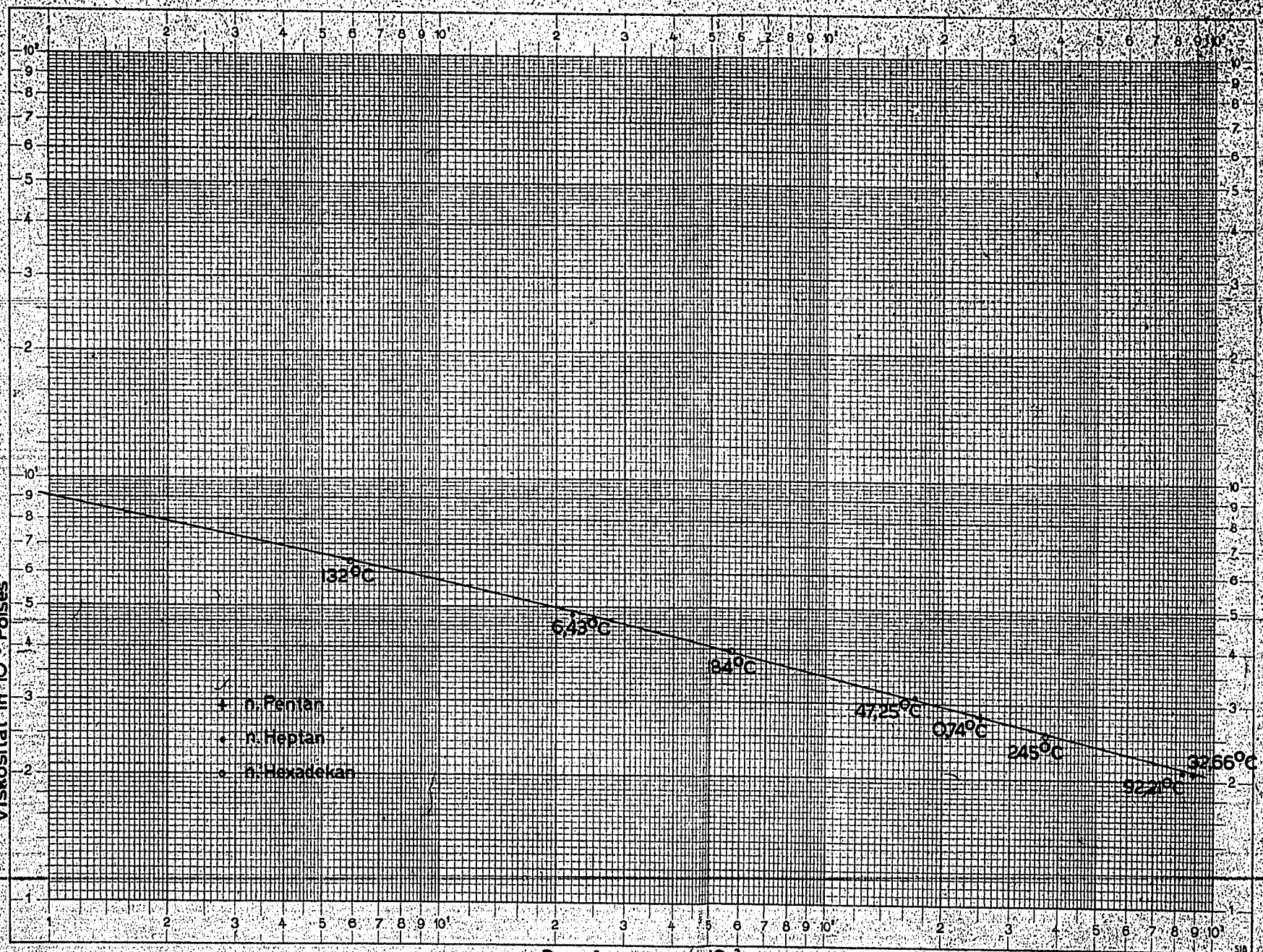
---

[1]) J.Inst.Petr.Techn.1938, 24, 38.
[11]) Phil.Trans.A 1895, 186, 397.



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

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



COPYRIGHT CARL SCHLEICHER & SCHÜLL · DÜREN/ML. NR. 365 1/2 P.

Beide Achsen logar. geteilt, eine von 1 bis 100, die andere bis 1000. Einheit 10⁻³

5781-2-B3

Nach n.Hexadekan wurde p.Dicetylbenzen untersucht. Mit obengenanntem Pyknometer von etwa 5 cm3 mit langem kalibrierten Stiel wurden Dichten, mit dem Viskosimeter mit Fallkörper, Viskositäten bestimmt.

Die in den Tabellen als berechnet angegebenen Dichtewerte wurden mit der Formel

$$d^t = 0{,}86407 - 6{,}173 \times 10^{-4} t - 3{,}75 \times 10^{-8} t^2$$

gefunden, die mit Hilfe der Methode der kleinsten Quadrate aus den Messungen berechnet wurde.

Dichte von p.Dicetylbenzen

	gemessen	berechnet
67,3°C.	0,8225 g/cm3	0,8224 g/cm3
78,3	0,8152	0,8155
100,6	0,8017	0,8016
132,2	0,7820	0,7818
183,8	0,7492	0,7493
306,3	0,6715	0,6715

Viskosität von p.Dicetylbenzen (Fallkörper)

Temp.	Ber. Dichte	Dyn.Visk.	Kin.Visk.
80,6°C.	0,8141	8,90 cp	10,93 cS
132,2	0,7818	3,50	4,48
184,0	0,7492	1,848	2,47
245,3	0,7104	1,062	1,495
306,3	0,6715	0,676	1,007

SCHLUSSFOLGERUNG:

Die Viskosität von n.Hexadekan wurde mit einem Viskosimeter mit Ausströmkapillare und mit einem mit Fallkörper gemessen. Die Uebereinstimmung der Messungen ist befriedigend. Bei der Untersuchung von p.Dicetylbenzen mit Schmelzpunkt 53,0 ± 0,1°C. mit dem Viskosimeter mit Fallkörper, wurden keine besonderen Schwierigkeiten empfunden.

GEPLANTE WEITERE UNTERSUCHUNG:

Die Untersuchung reiner organischer Stoffe wird fortgesetzt werden. Mit dem Viskosimeter mit Fallkörper werden die kleinen Muster hauptsächlich unverzweigter Paraffine, die von der von Herrn Dr.Mazoe im Bericht 8975 beschriebenen Untersuchung übrig geblieben sind, wahrscheinlich noch untersucht werden können.

Zwischen den auf diese Weise zu bekommenden Viskosität-Temperatur-Kurven werden die Fehlenden durch Interpolation gefunden werden können. Für diese Interpolation scheint das Viskosität-Dampfspannung Diagramm ein wertvolles Hilfsmittel zu sein.

Das endlich zu erhaltende Bündel Viskosität-Temperatur-Kurven unverzweigter Paraffine wird bei der Beurteilung des Viskositätverlaufes organischer Stoffe von grossem Wert sein.

Februar 1943.

III. KONSTITUTION VON SCHMIEROELEN.

(Dr.G.W.Nederbragt)

UNTERSUCHUNGSTHEMA: DAS CHROMATOGRAPHIEREN VON MINERALOELEN.

EINLEITUNG:

Beim Chromatographieren von Mineralölen nach der Rhenania Vorschrift werden 10 g, in 20 cm3 aromatfreiem Benzin gelöstes Oel durch eine Säule von 60 g Bleicherde, worüber sich 20 g Al_2O_3 befinden, filtriert. Darauf wird mit aromatfreiem Benzin gewaschen. In den unten beschriebenen Versuchen wurde das Filtrat in kleinen Fraktionen, die eingedampft wurden, aufgefangen, wonach der Brechungsindex bestimmt wurde. In dieser Weise wurden ein Penna Bright Stock und ein synthetischer Bright Stock untersucht.

ZUSAMMENFASSUNG DER UNTERSUCHUNG:

10,02 g in 20 cm3 aromatfreiem Benzin 60/80 gelöster Penna Bright Stock (TMC 364) wurden durch eine Säule von 60 g Bleicherde, worüber sich 20 g Al_2O_3 befanden, filtriert. Darauf wurde mit etwa 500 cm3 aromatfreiem Benzin 60/80 gewaschen. Wo die unter Bestrahlung mit ultraviolettem Licht blau fluoreszierende Oellösung in die Bleicherde hineindrang, wurde auch die Säule blau fluoreszierend. Durch das Auswaschen mit aromatfreiem Benzin verschwand diese Fluoreszenz ziemlich schnell. Wenn etwa 130 cm3 Filtrat aufgefangen sind, ist die Fluoreszens fast verschwunden, die obere Schicht (± 1 cm) Bleicherde war wieder hell, darunter ist die Säule etwas grauer. Es bilden sich jedoch keine verschiedenen Ringe, wie bei einem vorhergehenden Versuch mit diesem Grundstoff.

Das Filtrat wurde in verschiedenen Fraktionen, deren Grössen in der ersten Spalte untenstehender Tabelle erwähnt sind, aufgefangen, während der Gewicht des eingedampften Oeles in der zweiten und der Brechungsindex dieses Oeles in der dritten Spalte steht.

Penna Bright Stock (TMC 364)

Filtrat	Oel	n_D^{20}
10 cm3	0,83 g	1,4891
10	1,19	1,4913
10	1,69	1,4897
20	2,81	1,4908
20	1,57	1,4940
30	1,23	1,4967
50	0,43	1,5030
100	0,026	
250	0,023	
Eluat (Chloroform-Methanol)	0,238	

Der Brechungsindex der aufeinanderfolgenden Fraktionen steigt nicht regelmässig an, sondern zeigt bei der zweiten Fraktion ein Maximum. Bei Wiederholung des Versuches wurde dieses Maximum aufs neue gefunden.

Penna Bright Stock (TMC 364)

Filtrat	Oel	n_D^{20}
10 cm3	1,14 g	1,4891
10	1,32	1,4915
10	1,58	1,4907
10	1,77	1,4909
10	1,45	1,4911
10	1,01	1,4926
20	1,10	1,4962
20	0,28	1,5001

Zur Vergleichung mit Penna Bright Stock wurde darauf synthetischer Bright Stock (TMC 8225) untersucht. Von diesem Oel wurden 10,00 g in 20 cm3 aromatfreiem Benzin 60/80 gelöst und durch 60 g Bleicherde und 20 g Al_2O_3 filtriert. Mit 500 cm3 aromatfreiem Benzin wurde nachgewaschen, wobei die Säule schon bald wieder eine helle Farbe erhielt. Die Fluoreszens war viel schwächer als bei Penna Bright Stock.

Synthetischer Bright Stock (TMC 8225)

Filtrat	Oel	n_D^{20}
10 cm3	1,23 g	1,4788
10	1,52	1,4790
10	1,50	1,4791
10	1,25	1,4791
10	1,04	1,4793
10	0,71	1,4795
20	1,11	1,4799
20	0,37	1,4804
100	0,13	1,4876
Rest	0,08	
Eluat (Chloroform-Methanol)	0,87	1,4926

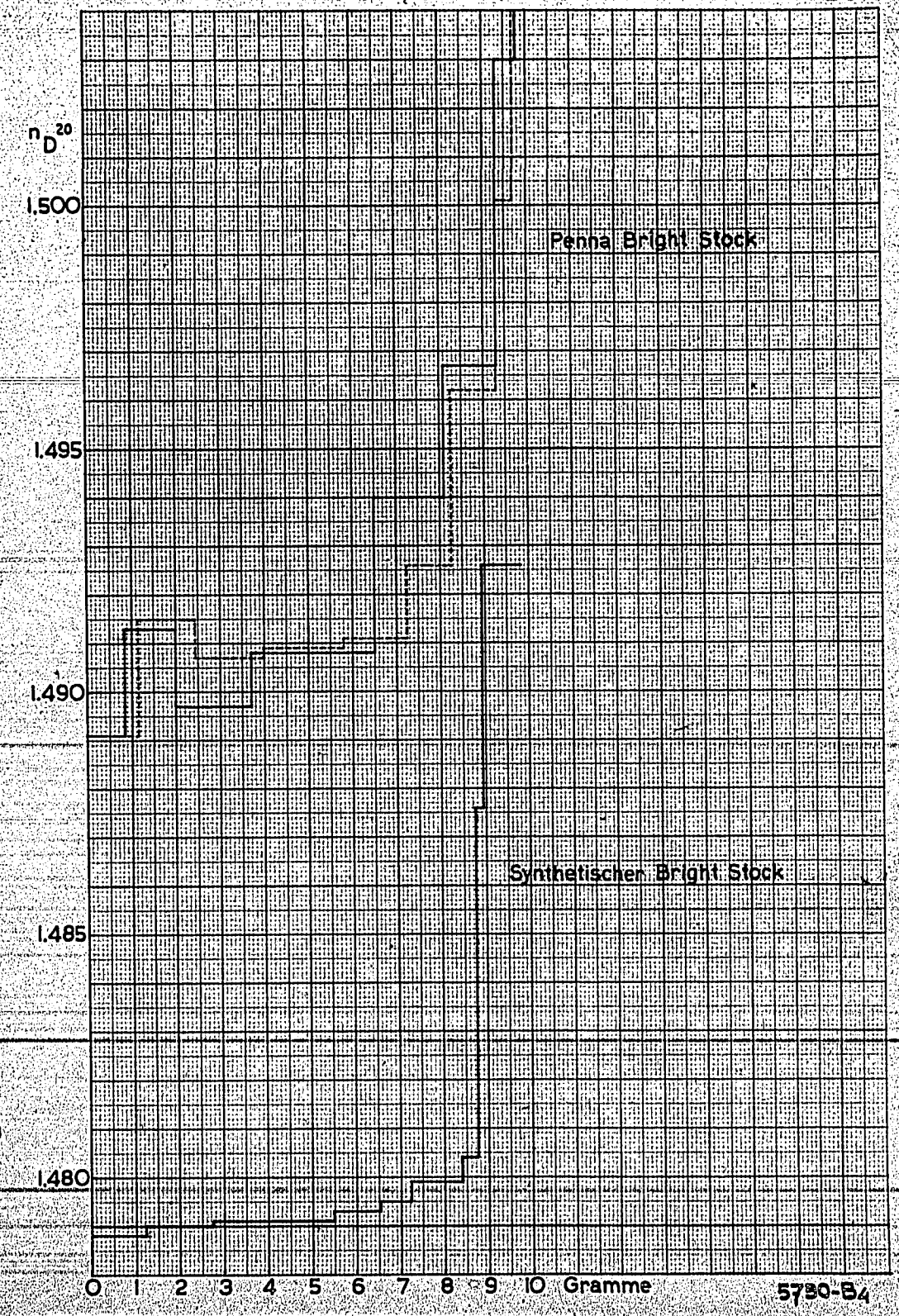
Im beigehenden Diagramm (5730-B4) ist für Penna Bright Stock und synthetischen Bright Stock der Brechungsindex des Oeles aus den nacheinander aufgefangenen Fraktionen-Filtrat als Funktion des Gewichtes aufgetragen worden. Der Brechungsindex ist bei den Fraktionen aus dem Syntheseöl viel niedriger und steigert sich viel weniger schnell als bei den Fraktionen aus Penna-Oel. Der Teil des Oeles, der nach der Waschung mit aromatfreiem Benzin noch in der Säule zurückbleibt ist beim Syntheseöl bedeutend grösser als beim Penna Bright Stock.

SCHLUSSFOLGERUNG:

Es wurde der Brechungsindex von zwei Oelen in den nacheinander aufgefangenen Fraktionen Filtrat bestimmt. Bei Penna Bright Stock hatte der Brechungsindex der zweiten Fraktion einen Maximalwert, bei synthetischem Bright Stock steigerte sich der Brechungsindex regelmässig.

GEPLANTE WEITERE UNTERSUCHUNG:

Es wird untersucht werden ob das Maximum im Brechungsindex bei Penna Bright Stock auch auftritt wenn unter anderen Umständen chromatographiert wird, z.B. mit mehr Bleicherde + Al_2O_3 oder in grösserer Verdünnung.


n_D^{20}
1.500
1.495
1.490
1.485
1.480
Penna Bright Stock
Synthetischer Bright Stock
0 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 Gramme
5730-B4

Februar 1943.

III. KONSTITUTION VON SCHMIEROELEN.

(Dr. J. J. Leendertse)

UNTERSUCHUNGSTHEMA: UNTERSUCHUNGEN UEBER UND ANALYSE-METHODEN FUER SYNTHETISCHE SCHMIER-OELE.

Die Bestimmung des Chlorgehaltes in Syntheseölen.

EINLEITUNG:

Im Januarbericht über diesen Gegenstand wurden auf Seite I D - 17 Versuche zur Bestimmung des Chlorgehaltes in Syntheseölen mit Hilfe der "Lampmethode" erwähnt. Die Untersuchung ist jetzt auf erweiterter Basis fortgesetzt worden, wobei die anfänglich auftretenden Schwierigkeiten grösstenteils überwunden werden konnten.

Herr Prof. Zerbe gab jedoch bei seinem letzten Besuch als seine Meinung zu erkennen, dass die Verbrennungsmethode für diese Spezialprodukte zu zu niedrigen Ergebnissen führt; laut den ihm zu Gebote stehenden Angaben seien die in der üblichen Weise erhaltenen Syntheseöle niemals ganz chlorfrei; es kommt sogar vor, dass es sich um relativ hohe Chlorgehalte einiger zehnten Prozente handelt.

Anlässlich dieser Meinung und der Tatsache, dass mit der Lampmethode wenig oder kein Chlor in den Produkten gefunden wurde, sind noch einige anderen intensiven Bestimmungsmethoden in die Untersuchung mit hineingezogen und deren Ergebnisse wurden mit denen der Lampmethode verglichen.

ZUSAMMENFASSUNG DER UNTERSUCHUNG:

1. Die angewandten Methoden gründen sich auf eine "Aufschliessung" des Chlors, bzw. durch
   a. Verbrennung (Lampmethode, SAM-Methode 11a/36);
   b. Dampfdestillation bei Flüssigkeitstemperatur 350°, wohl oder nicht bei Anwesenheit von Torrana;
   c. Längere Erhitzung des Oeles mit Natrium;
   d. Glühen des Oeles bei Anwesenheit eines grossen Uebermasses Calciumoxyd (Kalkmethode);
   e. Verbrennung nach der Cariusmethode.

Die auf die "Aufschliessung" folgende Chlorbestimmung wurde immer nach Volhard ausgeführt.

Anfangs stiess die regelmässige Verbrennung der Oele in den Lämpchen auf Schwierigkeiten. Der wichtigste Punkt war hierbei eine genügend regelmässige Zufuhr von Oel an die Flamme, wobei es sich herausstellte, dass die hohe Viskosität des Oeles eine grosse Beschwerde war.

Bedeutende Verbesserungen konnten jedoch durch Verdünnung des Oeles mit aromatfreiem Benzin 60/80 (Oel : Benzin 1 : 1 à 2) erreicht werden, indem zugleich die

Aufsteigung der Flüssigkeit in den Docht durch einen kleinen Ueberdruck auf dem Oel-Benzin-Gemisch im Lämpchen gefördert wurde. Für jede Bestimmung wurden Mengen von 5-10 g Oel verbrennt, was etwa 5 Stunden in Anspruch nahm; während derselben Zeit wurde ein Blind-Versuch für das als Verdünnungsmittel verwendete aromatfreie Benzin ausgeführt.

Eine Methode, die in unserem Laboratorium schon früher für Chlorbestimmungen in synthetischen Oelen angewandt war, ist das Einleiten überhitzten Dampfes in 50-100 g des Oeles, das auf 350°C erhitzt worden ist; das Chlor wird hierbei als Salzsäure ausgetrieben; letzteres wird in dem durch Kühlung der aus dem erhitzten Oel entweichenden Dämpfen erhaltenen Kondenzwasser gelöst.

In einem einzigen Fall wurden ausserdem dem Oel noch 4 g Terrana zugesetzt, was die Destruktion des Oeles sehr fördert. Dass die Terrana an sich hierbei kein Chlor abgab wurde in einem Blindversuch (mit Penna Rückstand) gezeigt.

Eine dritte Methode, wobei das Oel einer sehr intensiven Behandlung unterworfen wird und sich zugleich grosse Mengen Oel (25-100 g) leicht in Behandlung nehmen lassen, ist die Erhitzung des Oeles unter kräftigem Rühren mit etwa 10 oder 20 Gew.% Natrium auf Oel. Die Kontaktzeit mit Natrium variierte bei unseren Versuchen von 1 bis 7 Stunden, die Temperatur von 170 bis 280°C.

Durch einen Blindversuch wurde die Abwesenheit von Chlor in dem verwendeten Natrium nachgewiesen.

Nach Ablauf der Reaktionszeit wurde das Uebermass Natrium mit einem Benzol-Aethylalkohol-Gemisch (etwa 1 : 2,5) destruiert, worauf die ganze Flüssigkeit nach Ansäuern mit Salpetersäure einige Male mit Wasser extrahiert wurde. Das Chlor wurde in der Wasserschicht bestimmt.

Das Glühen des Oeles bei Anwesenheit eines grossen Uebermass Kalk wurde in an einer Seite geschlossenen Quarzröhren mit einer Länge von etwa 30 cm und 15-20 mm Diameter ausgeführt.

Unten ins Rohr wurde ein Gemisch von 5-10 g Oel mit Kalk gebracht (Füllungslänge etwa 5 cm), und darüber noch eine Schicht CaO von etwa 7 cm Länge.

Das Rohr wurde nun nahezu horizontal aufgestellt und mit einem Mehrfachbrenner tüchtig geglüht, wobei der Brenner langsam vom offenen Ende des Rohrs nach der Stelle, wo das Oel sich befand, geschoben wurde. Hierdurch fand die Destruktion des Oeles langsam statt; insgesamt wurde 1-1½ Stunde geglüht. Nach Beendigung wurde der Rohrinhalt in Salpetersäure gelöst und filtriert, und der Chlorgehalt in der bekannten Weise bestimmt.

Die Bestimmung nach Carius wurde auf die übliche Weise ausgeführt; selbstverständlich konnte bei dieser Bestimmung nur wenig Stoff gleichzeitig behandelt werden, so dass die Bestimmungen relativ ungenau sind.

2. Wir untersuchten verschiedene Muster, die alle vom Herrn Dr.van Westen erhalten und durch Polymerisation von Spaltdestillaten mit Hilfe von Aluminiumchlorid als Katalysator hergestellt wurden.

Was ihren Ursprung anbelangt, unterschieden die untersuchten Syntheseöle sich dadurch, dass die Polymerisationsgrundstoffe, die Polymerisationstemperatur und die Nachbehandlungsweise der Polymerisationsprodukte verschieden sind.

Eine Aufstellung der untersuchten Produkte und der für unsere Untersuchung wichtigsten Polymerisationseinzelheiten findet man in Tabelle 1, in der auch die Ergebnisse der Chlorbestimmungen aufgenommen worden sind. Die in dieser Tabelle erwähnte "Normalnachbehandlung" der Polymerisationsprodukte bestand in einer scharfen Abtrennung der Katalysatorschicht, einem intensiven Rühren der Oberschicht mit einer konzentrierten NaOH-Lösung (25%-ig), dem Abscheiden der Laugeschicht und der Entfernung der niedrigsiedenden Komponenten durch Dampfdestillation bei Gegenwart von 4% Terrana, wobei die Flüssigkeitstemperatur bis 250°C gesteigert wurde; darauf wurde der Rückstand filtriert und aufs neue mit Dampf behandelt bis eine Flüssigkeitstemperatur von 280°C erreicht war. Abweichungen dieses normalen Behandlungschemas sind in der Tabelle deutlich angegeben worden.

Bei der Beurteilung der Ergebnisse soll berücksichtigt werden, dass die Reproduzierbarkeit dieser Resultate schätzungsweise für die "Lampmethode" und die "Kalkmethode" nicht mehr als 0,01%, für die Dampfdestillations- und Natriummethode nicht mehr als etwa 0,005% beträgt. (Die Reproduzierbarkeit wäre vielleicht noch etwas zu verbessern).

Tabelle 1 zeigt, dass kein einziges der untersuchten Oele einen bedeutenden Chlorgehalt besitzt; mit Ausnahme des Oeles von Versuch Nr.1 betragen die Chlorgehalte immer 0, oder nur so viel höher als 0, wie mit dem Reproduzierbarkeitsfehler der Methoden übereinstimmt.

Sogar eine in einigen Fällen angewandte Erhitzung des Oeles von mehreren Stunden auf 260°-280° bei Anwesenheit von Natrium, lieferte praktisch kein Chlor. Besonders merkwürdig ist es, dass auch die Versuche mit Polymerisationsprodukten, die eine vereinfachte Nachbehandlung erfuhren (Versuche 22 C, 29 und 30 A), zu genau demselben Resultat führten wie die mit in kräftiger Weise nachbehandelten Oelen. Obwohl wir keineswegs annehmen, dass die angewandten Methoden alle ein quantitativ immer ganz richtiges Resultat für den Chlorgehalt ergeben werden, ist es höchstunwahrscheinlich, dass diese Methoden qualitativ kein einziges Anzeichen für die Anwesenheit von Chlor ergeben würden, wenn wirklich mehr als Spuren Chlor in den Produkten anwesend wären.

Eine Ausnahmestellung nehmen die Ergebnisse von Versuch Nr.1 ein; bei diesem Polymerisationsversuch, welcher das erste der ausgeführten Experimente war, ist

offenbar wohl ein wenig Chlor im Oel zurückgeblieben. Doch handelt es sich auch hier nur um relativ kleine Mengen, bedeutend weniger als 1%. Die Lampmethode und die Dampfdestillation bei 350°C ergaben hierbei zu niedrige Resultate; die Uebereinstimmung zwischen den Ergebnissen der Bestimmung nach Carius, nach der Kalkmethode und der Natriummethode geben Vertrauen in der Zuverlässigkeit der bei diesen Bestimmungen erhaltenen Ergebnisse. Auch die Tatsache, dass eine Natriumbehandlung des Oeles bei 170°C während 1 Stunde genau dasselbe Resultat ergibt wie dieselbe Behandlung während 7 Stunden, bestärkt uns in dieser Meinung. Bemerkenswert ist, dass Versuch Nr.12, der als eine Kontrollbestimmung von Nr.1 zu betrachten ist, ganz chlorfreie Produkte ergab.

SCHLUSSFOLGERUNG:

Durch eine Anzahl Vergleichsbestimmungen, die nach verschiedenen Methoden ausgeführt und auf verschiedenen Polymerisationsprodukten angewandt wurden, gelangten wir zu der Ueberzeugung, dass die in unserem Laboratorium bereiteten Polymerisationsprodukte im allgemeinen höchstens minimale Spuren Chlor enthalten. Dies gilt sogar auch noch für die Produkte, deren Nachbehandlung bedeutend von der Gebrauchlichen abwich, und zwar in dem Sinne, dass die Waschung der Oele mit konzentrierter Laugelösung oder Wasser ausblieb.

GEPLANTE WEITERE UNTERSUCHUNG:

Beim Besuch des Herrn Prof.Zerbe am 24. Februar 1943 wurde inzwischen verabredet, dass wir einige Syntheseölmuster der Rhenania zur Untersuchung auf Chlor erhalten werden.

TABELLE 1.

Versuch Nr.	Umschreibung des Musters				Lampmethode % Cl	Dampfdestillationsmethode					Behandlung mit Natrium				Kalkmethode	Carusmethode
	Polymerisationsgrundstoff	Polymerisationstemp.	Viskosität E^{20}_{50}	Behandlungsweise nach der Polymerisation		Ölmenge g	Terrana g	Destillationsdauer St.	Rückstand g	Resultat % Cl	% Natrium auf Öl	Reaktionstemp.	Erhitzungsdauer St.	Resultat % C		
1	Rhenania Spaltdest. TMC 2731	20°C	66	Normalbehandlung	± 0,02 0,03 0,04	100 100 50	– – –	4 ½ ¼	42,5 73 35	0,026 0,024 0,019	6 10 16	170° 170° 170°	1 1 7	0,10 0,12 0,12	0,11 0,09	± 0,15
3	id.	95°C	17,7	id.	0 0	100	–	½	31,5	0	11	170°	1	0	0	–
12	id.	20°C	69	id.	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	0,01	–
18	Balik Papen Spaltdest. TMC 8130	20°C	31,8	id.	–	100 100	– 4	1 1	55 7	0,002 0,007	16	170°	2½	0	–	–
22	id.	20°C		Oberschicht mit Wasser gewaschen und in 3 Teile, die bzw. in den folgenden Weisen nachbehandelt werden, geteilt:												
			38,3	A. Völlige normale Nachbehandlung	–	–	–	–	–	–	14	280°	5	0,005	–	–
			39,1	B. konz. NaOH-Lösung in Normalbehandlung durch $Ca(OH)_2$ Lösung (18%-ig) ersetzt.	–	–	–	–	–	–	16	270°	2	0,005	–	–
			45,8	C. konz. NaOH-Lösung in Normalbehandl. ganz ausgefallen.	–	–	–	–	–	–	20	280°	1½	0,006	0,01	–
23	Spaltdest.	20°C	30,9	Normalbehandlung	–	–	–	–	–	–	16	170°	6	0	0	0
24	aus Balik P.	"	29,6	"												
25	ABC Paraffin-Kuchen bereitet	"	34,9	"												
29	id.	20°C	33,2	Oberschicht abgetrennt und ohne irgendeine Waschung mit Lauge oder Wasser direkt mit Dampf und Terrana in üblicher Weise konzentriert	–	–	–	–	–	–	18	260°	2	0,005	0,0[illegible]	–
30A	id.	20°C	29,8	id.	–	–	–	–	–	–	22	260°	3	0,005	0,005	–

Nach Abdestillation Produkte gemischt

Februar 1943.

V. PAPIERLEIMUNG.

(Drs.H.J.Tadema).

UNTERSUCHUNGSTHEMA: ALLGEMEINE ORIENTIERUNG.

ZUSAMMENFASSUNG DER UNTERSUCHUNG:

1. Maschinenversuche.

Um die bei den letzten Versuchen auf der Papiermaschine aufgetretenen Schwierigkeiten näher studieren zu können haben wir diese Versuche nochmals wiederholt. Verwendet wurden dieselben Grundstoffe (Kraftzellulose und Firnagralkonzentrat) und dieselbe Leimung (1% Oel auf die trockne Faser). Der konzentrierte Brei wurde im Holländer geleimt, aber diesmal wurde nur 25 g Aluminiumsulfat pro kg Faser zugesetzt, so dass der Al-gehalt des Papieres nicht höher als etwa 0,25% werden konnte. Voriges Mal hatte es sich herausgestellt, dass diese Konzentration die Leimung noch nicht ungünstig beeinflusst. Der p_H des Breies, der nach Zusetzung der Emulsion 7 - 7,5 betrug, wurde mit dieser Menge Al-sulfat 5 - 5,5. Um den p_H auf den üblichen Wert von 4,5 einzustellen musste weiter ein wenig Schwefelsäure zugesetzt werden. Das Rückwasser wurde auch mit Schwefelsäure auf den erforderlichen Säuregrad gebracht.

Anfangs wurde bei einem Säuregrad 6 bis 7 im Rückwasser gearbeitet, die Leimung war jedoch schlecht; dennoch war der Al-Gehalt des Papieres nur 0,24%. Offenbar ist die Präzipitation bei diesem p_H ungenügend.

Nachdem der Säuregrad auf 4,5 bis 5 gebracht war, war die Leimung bedeutend besser. Der p_H des Rückwassers stellte sich um 0,5 Punkte höher ein als der des konzentrierten Faserbreies, der fortwährend zugesetzt wird.

Der Al-Gehalt des Papieres war nun 0,18%. Unter diesen Umständen (p_H Faserbrei = 4,4; p_H Rückwasser = 4,8 bis 5,0) wurde die Fabrikation nunmehr verschiedene Stunden fortgesetzt, ohne dass Schwierigkeiten auftraten. Es soll hier bemerkt werden, dass bei früheren Versuchen ein p_H = 4,5 das Auftreten vieler runden dünnen Stellen (Luftblasen) im Papier veranlasste; dieser Mangel wurde jetzt nicht beobachtet.

Bei diesen Maschinenversuchen wurden aus dem Rückwasser Muster analysiert, um dessen Aenderung während der Versuche feststellen zu können. Gefunden wurde (in mg/Liter):

Muster	Al	Fe	Ca %	Mg	Alkali als Na	Cl	SO_4	CO_3 als CO_2	HCO_3	In Sediment Al	In Sediment Fe
Anfang	0,030	0,08	99	12,5	24	43	252	5,0	45,1	1,7	0,57
Nach 1 Tg.	0,034	0,16	104	14,7	33	41	310	8,7	15,3	0,93	0,30
Nach 2 Tgn.	0,030	0,14	106	15,1	29	41	314	11,1	9,2	1,3	0,04

Offenbar ändert sich das Wasser nur wenig, so dass es keine Beschwerden gegen einen längeren Gebrauch des Rückwassers ohne Erfrischung gibt. Der Sulfatgehalt entspricht ungefähr dem des 1%-igen Breies der in die Maschine kommt, so dass dieser Gehalt sich demzufolge nur wenig ändern kann. Ca und Mg nehmen zu, wahrscheinlich weil diese sich ursprünglich auf der Faser befanden, aber vom Al verdrängt werden.

Die starke Aenderung der Mengen CO_3 und HCO_3 wird wohl mit dem bei diesen Versuchen variierten Säuregrad zusammenhängen. Das Wasser ist einigermassen trübe durch die Anwesenheit von durch den Sieb gegangenen feinen Fasern und Emulsionsteilchen. Darin wurde noch ein wenig Al und Fe angetroffen. Bei Fortsetzung der Fabrikation wird diese Trübung fortwährend von der Papierschicht abfiltriert, aber vom Siebe kommt immer auch wieder etwas ins Wasser zurück, so dass auf die Dauer ein Gleichgewicht erreicht wird.

Ein Vergleich des bei unseren Maschinenversuchen erhaltenen Papieres mit den auf dem Handsieb hergestellten, gibt das folgende Bild:

	Handsieb	Maschine
Kolophonium, Leimfaktor	200	171
Firnagral-Konzentrat, Leimfaktor	126	118

Diese Uebereinstimmung kann als sehr gut betrachtet werden. Die Leimung mit dem Firnagralkonzentrat ist also 2/3 der Leimung mit Kolophonium.

Von den Maschinenpapieren wurden auch die mechanischen Eigenschaften bestimmt.

Marke	Leimung	Leimfaktor	Al %	Reisslänge Länge km	Reisslänge Breite km	Dehnung Länge %	Dehnung Breite %	Falzzahl Länge	Falzzahl Breite	P_H
11/1	Nicht geleimt	-	-	9,3	7,4	2,9	4,9	1830	2180	6,5
11/2	Kolophonium	171	0,27	9,7	7,0	3,6	5,4	2140	1480	6,5
12/2	Firnagralkonz.	55	0,90	8,9	5,9	2,5	5,0	2010	1560	6/7
15/1	" "	118	0,18	9,0	6,3	3,0	5,5	2430	2170	4,5/5

Auf Grund dieser Ziffern kann man sagen, dass die Leimung mit Lubexkonzentrat die mechanischen Eigenschaften des Papieres nicht ungünstig zu beeinflussen braucht. Nur fühlt das Papier sich etwas weniger hart an und ist weniger knusperig als das mit Kolophonium geleimte (siehe die angelegten Muster der Papiere Nr. 11/1, 11/2 und 15/1).

2. Chemische Behandlung.

a. Bei Erhitzung von Firnagral mit KOH an der Luft bis 300° entsteht, vermütlich infolge Oxydation, eine harte, schwarze Masse, die nach Ansäuren und getrennt von der Wasserschicht, bei etwa 120°C weich wird. Dieses Produkt hat eine Säurezahl 54 und eine Verseifungszahl 60. Wenn das Lubex während einer gleichen Zeit, unter denselben Umständen, jedoch ohne KOH, erhitzt wird, entsteht ein Produkt mit einer Säurezahl von 3,6 und einer Verseifungszahl 37. Dieser Stoff ist noch ebenso flüssig wie das Ausgangsprodukt und lässt sich nicht mit Lauge allein emulgieren. Schmelzen mit Alkali ist offenbar wesentlich für die Umsetzung.

b. Erhitzung von Firnagral mit $KHCO_3$ oder $NaHCO_3$ wurde in einem offenen Tiegel versucht, aber bei 220° bzw. 155°C war schon alles Bicarbonat zersetzt, ohne dass eine Reaktion stattgefunden hatte. Die Versuche werden in einem Autoklav wiederholt werden.

c. Die Umsetzung von Sulfonsäuren in Carbonsäuren wurde beiläufig versucht durch Erhitzung von Na-Sulfonat mit $K_4Fe(CN)_6$, K-Formiat und KOH. Nur mit KOH findet eine Reaktion statt. Da die gebildeten Produkte schwer zu hantieren und zu analysieren sind, wurde von weiteren Versuchen mit Sulfonsäuren abgesehen.

3. Leimversuche.

a. Mit den aus Tetralin und zwei Firnagralfraktionen hergestellten Phtalsäureanhydridkondensierungsprodukten (siehe Januarbericht Seite V-39 und folgende) haben wir Leimversuche ausgeführt.

Die Ergebnisse sind wie folgt:

Sulfitzellulose mit:	Gehalt %	Leimfaktor
Ketonsäure aus Tetralin	3,4	1
reduzierte Säure "	2,1	0
Ketonsäure aus Fraktion 1	3,1	13
" " " 7	2,2	38
Fraktion 1 (20% Koloph.)	1,6	20
" 7 (" ")	2,1	53

Wenn man in Erwägung zieht, dass bei den letzten zwei Versuchen das anwesende Kolophonium allein schon einen Leimfaktor 17 geben würde, so zeigt es sich dass durch Einführung einer Säuregruppe nicht nur das Oel emulgierbar gemacht wird, sondern dass auch die Leimung besser

wird. Obwohl die Kondensierung mit Phtalsäureanhydrid wenig wirtschaftlich ist, ist doch nachgewiesen worden, dass der Prinzip: Umsetzung in Carbonsäure, richtig ist. Bei Anwendung einer billigen Methode zur Einführung der COOH-Gruppe, würde man also sowohl das Kolophonium als Emulgator weglassen wie die Leimkraft des Lubex erhöhen können.

b. Bei Mischung des mit KOH behandelten Firnagrals (siehe "Chemische Behandlung"a) mit einer gleichen Menge unbehandelten Firnagrals wurde eine Masse erhalten, die bei 80°C genügend flüssig war um emulgiert werden zu können. Mit einer äquivalenten Menge von 10%-igen KOH wurde eine Emulsion hergestellt, die auf die Dauer sedimentiert, sich jedoch leicht aufschütteln lässt (Teilchengrösse 4 μ).

Mit 3% dieser Emulsion wurde ein Sulfitzellulosepapier geleimt. Die Leimung war gut, die Farbe sehr dunkelbraun. Der Leimfaktor betrug 42. Früher war für Firnagral mit 10% Kolophonium 27 gefunden, so dass das mit KOH oxydierte Produkt eine gute Leimung besitzen muss.

SCHLUSSFOLGERUNG:

Es ist gelungen mit Firnagral-SO_2-Konzentrat ein genügend geleimtes Papier herzustellen, dessen mechanische Eigenschaften nicht schlechter sind als die von nicht, oder mit Kolophonium geleimtem Papier. Die Leimung verhält sich zu der mit Kolophonium wie 2 zu 3.

Es wurde gefunden, dass durch Einführung von Säuregruppen - mittels Kondensierung von Firnagralfraktionen mit Phtalsäureanhydrid - nicht nur das Oel emulgierbar gemacht, sondern auch die Leimung verbessert wird.

Indem man Firnagral mit KOH an der Luft erhitzt, erhält man eine harte, schwarze Masse mit einer erhöhten Säurezahl und Verseifungszahl. Eine Mischung dieses Produktes mit unbehandeltem Firnagral lässt sich gehörig emulgieren und ergibt eine gute Leimung.

Umsetzung von Firnagral mit $KHCO_3$ oder $NaHCO_3$ in einem offenen Tiegel gelang nicht, weil alles Bicarbonat sich zersetzte.

Orientierende Versuche wurden gemacht zur Umsetzung von Na-Sulfonat mit $K_4Fe(CN)_6$, K-Formiat und KOH; nur mit KOH fand einige Reaktion statt.

GEPLANTE WEITERE UNTERSUCHUNG:

1. Maschinenversuche mit höherem Leimstoffgehalt und einer anderen Art Fasern.
2. Weiteres Studium der Umsetzung von Lubex in Carbonsäuren.
3. Weitere Ausarbeitung der Oxydation mit KOH und Luft.
4. Untersuchung nach dem günstigsten Grundstoff und dessen Bearbeitung (Konzentrieren oder Destillieren, verschiedene Extraktionsmittel).

MIT 1% FIRNAGRAL-SO_2 KONZENTRAT.

GELEIMTES PAPIER.

000922

MIT 1% KOLOPHONIUM

GELEIMTES PAPIER.

000920

UNGELEIMTES PAPIER.