001005 30 /HBG

44

GEHEIM.

Amsterdamer Laboratorium der N.V. De Bataafsche
Petroleum Maatschappij

Monatsbericht über Mai 1943

UNTERSUCHUNGEN ARBEITSPLAN RHENANIA OSSAG
MINERALOELWERKE A.G.

SCHLUSSEL

		Seite
IA	Analyse und Kennzeichnung von festen Paraffinkohlenwasserstoffen.	- -
B	Analyse von Spaltdestillaten, Trennung von α; β ; γ und Di-Olefinen.	70-75
C	Einfluss von Spaltbedingungen auf die Polymerisationsfähigkeit und Viskosität der Synthesegele.	- -
D	Einfluss der Polymerisationsbedingungen auf die Synthese.	39-43
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.	96-113
IV	Voltolisierung.	- -
V	Papierleimung.	56-58

Mai 1943.

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

(Ir.J.Verheus)

UNTERSUCHUNGSTHEMA: DIE OXYDATIONSGESCHWINDIGKEIT UNGESÄTTIGTER KOHLENWASSERSTOFFE MIT PERESSIGSÄURE.

Oxydationsgeschwindigkeit von reinen Kohlenwasserstoffen.

EINLEITUNG:

Im Maibericht 1942 erwähnten wir die Ergebnisse der Oxydationsgeschwindigkeitskonstantemessungen von einigen reinen Alkenen. Weil unsere Untersuchung darauf gerichtet war, eine Analysemethode für Mischungen normaler α- und β-, bzw. γ-Olefinen zu finden, wurden an erster Stelle Vertreter dieser Strukturtypen untersucht. In Übereinstimmung mit den von Stuurman [1]) erhaltenen Resultaten, führten die Ergebnisse unserer Versuche zu den nachfolgenden Folgerungen:

1. α-Olefine ohne Verzweigung an der Doppelbindung (C=C-C-) haben nur geringe Reaktivität in Bezug auf Peressigsäure: $K.10^3 \sim 5$.
2. β- und γ-Olefine ohne Verzweigung an der Doppelbindung (-C-C=C-C-) haben eine mässige Reaktivität in Bezug auf Peressigsäure: $K.10^3 \sim 100$.
3. α-Olefine mit Verzweigung an der Doppelbindung (C=C-C-) haben gleichfalls eine mässige Reaktivität in Bezug auf Peressigsäure.

Der Unterschied in Oxydationsgeschwindigkeit zwischen den unter 1. und 2. erwähnten Gruppen ist so gross, dass hierauf eine ziemlich genaue Analysemethode gegründet werden kann. Aus dem unter 3. Erwähnten geht jedoch schon hervor, dass Verbindungen von verschiedenem Skelett-Typus nahezu gleiche Reaktivität in Bezug auf Peressigsäure besitzen können. Für eine richtige Interpretation muss die Oxydationsmethodik also von Untersuchungen nach dem Skelett-Typus auf anderem Wege unterstützt werden.

Weiter kann die Reaktivität der Olefine noch gesteigert werden durch Einführung von Alkylresten an die C-Atome der Doppelbindung in β- und γ-Olefinen. Dass in den Rhenania Spaltdestillaten Bestandteile mit hoher Reaktivität vorkommen, zeigt sich aus den Oxydationskurven der Übergangsfraktionen (siehe Monatsbericht Juli 1942).

Um eine bessere Idee über die Grösse, die die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante von verzweigten Strukturtypen annehmen kann, zu erhalten, hielten wir es für nützlich einige dieser Typen zu untersuchen. Wir wählten dazu das 2-3 Dimethylbuten-2 und das Äthylcyclopenten-1. Weiter bestimmten wir noch die Oxydationsgeschwindigkeit von Cyclohexen.

---

[1]) Diss.Delft 1936.

Zu den quantitativ weniger in den Vordergrund tretenden Bestandteilen der Spaltdestillaten gehören die Di-Olefine. Was die Eigenschaften der zu dieser Gruppe gehörenden Verbindungen anbelangt, diese können stark von den der Mono-Olefinen abweichen, namentlich wenn die Doppelbindungen konjugiert sind. Es ist denn auch nicht ausgeschlossen, dass der Verlauf eines katalytischen Verfahrens wie die Polymerisation mit Aluminiumchlorid stark durch verhältnismässig geringe Mengen dieser Diene beeinflusst wird. Mit Rücksicht auf die Interpretation unserer Oxydationskurven achten wir es nützlich das Verhalten einiger typischen Diene mit Bezug auf Peressigsäure zu studieren. Als erster Schritt dazu folgen untenstehend einige Versuche mit Hexadien-1-5 (Diallyl).

ZUSAMMENFASSUNG DER UNTERSUCHUNG:

A. Oxydationsversuche mit 2-3 Dimethylbuten-2.

Dieser Kohlenwasserstoff entsteht neben das 2-3 Dimethylbuten-1 bei Dehydratierung von Pinakolylalkohol über Aluminiumoxyd. Das uns zur Verfügung stehende Präparat war in dieser Weise erhalten und durch scharfe Rektifikation gereinigt worden. Vor den Oxydationsversuchen wurde es zur Entfernung von eventuell gebildeten Peroxyden mit saurer Ferrosulfatlösung behandelt und nochmals destilliert.

Zunächst wurde ein Versuch ausgeführt mit den üblichen Peressigsäure- und Alkenkonzentrationen (etwa 0,05 Mole/l). Ebenso wie in allen nachfolgenden Experimenten verwendeten wir Eisessig als Reaktionsmedium, während die Temperatur 25,0°C betrug. Die Geschwindigkeit, mit der die Oxydation des 2-3 Dimethylbuten-2 verlief, war jedoch so gross, dass das genaue Verfolgen des Reaktionsvorgangs hier nicht möglich war. Die Peressigsäurekonzentration, die beim Anfang des Versuchs 0,048 Mole/l betrug war nach gut 7 Minuten schon bis auf 0,007 Mole/l herabgesetzt. Die Oxydationskurve (siehe Diagramm 5777-B4) fällt fast mit der vertikalen Achse zusammen, wenigstens in dem uns gewöhnlich interessierenden Konzentrationsgebiet.

Um eine einigermassen genaue Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante zu ermöglichen, führten wir noch einen Oxydationsversuch aus, bei dem die Anfangskonzentrationen von Olefinen und Peressigsäure nur etwa 0,01 Mole/l betrugen. Bei Bestimmungen, die nach 17 bzw. 51 Minuten ausgeführt wurden, fanden wir für die Reaktionskonstante ($K.10^{-3}$): 10570 und 10580. Hieraus zeigt sich also, dass es Mono-Olefine gibt mit noch bedeutend grösserer Geschwindigkeitskonstante als das von Stuurman gemessene Methylcyclopenten ($K.10^{-3}$= 2220).

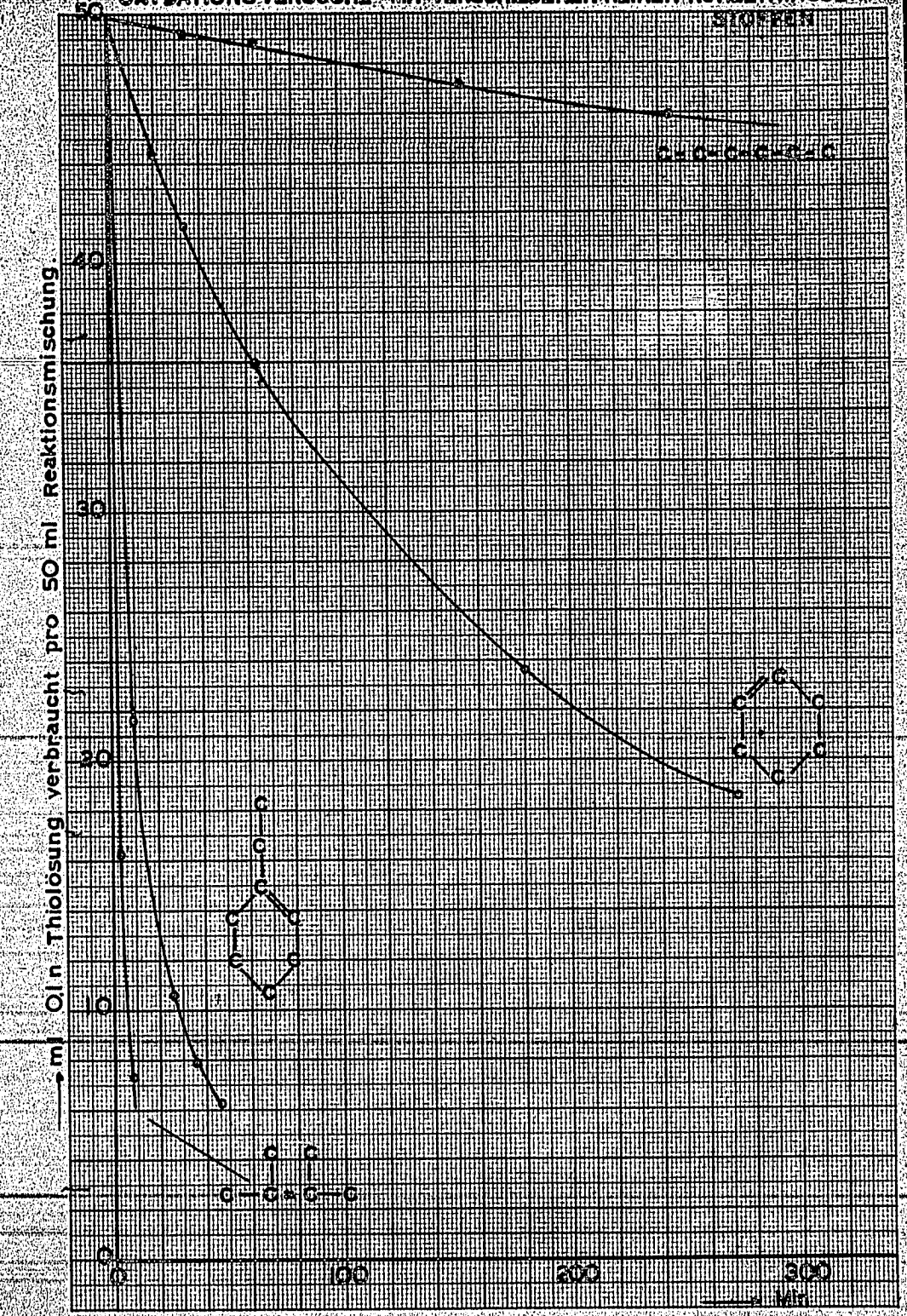
B. Oxydationsversuch mit Äthylcyclopenten-1.

Das Präparat war bereitet nach dem Schema:

C_2H_5 MgBr + Cyclopentanon ----> 1-Äthylcyclopentanol-1

dehydratieren über ----> Äthylcyclopenten-1.
p.Toluolsulfonsäure

OXYDATIONSVERSUCHE MIT VERSCHIEDENEN REINEN KOHLENWASSER STOFFEN



Das Präparat wurde vor der Verwendung peroxydfrei gemacht und rektifiziert.

Aus dem unter normalen Bedingungen ausgeführten Oxydationsversuch ging hervor, dass auch dieses Olefin eine hohe Oxydationsgeschwindigkeit besitzt. Für die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante wurden die nachfolgenden Ergebnisse erhalten:

Zeitpunkt der Analyse	$K.10^{-3}$
9,10 Min.	2953
25,23 "	3040
35, 0 "	3137
45,15 "	3157

Wie man sieht, nimmt der K-Wert bei Zunahme der Reaktionszeit zu. Dies könnte durch das Auftreten einer Folgereaktion verursacht werden. Es soll jedoch berücksichtigt werden, dass alle Wahrnehmungen bei verhältnismässig geringen Reaktionszeiten stattfanden, so dass die Zunahme der K-Werte auch durch Ungenauigkeiten in der Bestimmungstechnik verursacht sein könnte. Wir hoffen seinerzeit den Oxydationsversuch mit geringen Konzentrationen zu wiederholen; wir begnügen uns jedoch vorläufig mit dem Resultat, dass die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante ($K.10^{-3}$) von Äthylcyclopenten-1 gut 3000 beträgt. Auch in diesem Fall zeigt die Oxydationskurve ein sehr steiles Gefälle (siehe Diagramm 5777-B4).

C. Oxydationsversuch mit Cyclohexen.

Das Präparat wurde erhalten durch Dehydratierung von Cyclohexanol mit Hilfe von konzentrierter Schwefelsäure. Es wurde gereinigt durch Behandlung mit saurer Ferrosulfatlösung und scharfe Rektifikation. Als Durchschnitt von 5 Wahrnehmungen fanden wir für die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante ($K.10^{-3}$): 128,6. Dieser Wert stimmt mit dem von Stuurman erwähnten (129) gut überein. Das Cyclohexen schliesst sich also was seine Oxydationsgeschwindigkeit mit Peressigsäure anbelangt, den unverzweigten aliphatischen β- und γ-Olefinen dicht an.

D. Oxydationsversuch mit n.Hexadien-1-5.

Für die von Herrn Dr.Verberg ausgeführte Bereitung des Präparates siehe Märzbericht 1943 (Seite I B, 63). Durch Rektifikation erhielten wir ein Produkt mit den nachfolgenden Konstanten:

Siedepunkt °C 760 mm: 59,5 (59,57)

n_D^{20} : 1,4041 (1,4034)

d_4^{20} : 0,6918 (0,6899)

Die eingeklammerten Werte rühren von Egloff[1]) her und sind Durchschnitte von ziemlich auseinanderlaufenden Literaturwerten. Betrachten wir für die Oxydation mit Peressigsäure die auftretende Reaktion wie eine einfache bimolekulare Reaktion, so finden wir einen nahezu konstanten K-Wert, der durchschnittlich 8 betrug, was mit dem von Stuurman gefundenen übereinstimmt. Hieraus zeigt sich genügend, dass die endständigen Doppelbindungen einander nicht oder nur sehr wenig beeinflussen. Um einen Eindruck des Einflusses der Molekülstruktur auf die Geschwindigkeit des Oxydationsverfahrens zu erhalten, ist das Oxydationskurvediagramm zu betrachten. Hierbei fällt am meisten der Unterschied zwischen den Kurven des n.Hexadien-1-5 und des 2-3 Dimethylbuten-2 auf, wobei zu erwägen ist, dass die Konzentration der Doppelbindungen beim Versuch mit dem erstgenannten Kohlenwasserstoff noch 2x so gross war als die beim letztgenannten!

SCHLUSSFOLGERUNG:

Die Oxydationsgeschwindigkeit von ungesättigten Kohlenwasserstoffen mit Peressigsäure variiert sehr stark mit der Struktur des Moleküls. Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante ($K.10^{-3}$) betrug für einige reinen Kohlenwasserstoffe:

2-3 Dimethylbuten-2	:	10500
Äthylcyclopenten-1	:	gut 3000
Cyclohexen	:	129
n.Hexadien 1-5	:	8

GEPLANTE WEITERE UNTERSUCHUNG:

1. Studierung des Oxydationsverlaufes bei Dienen mit konjugierten Doppelbindungen.
2. Studierung des Oxydationsverlaufes von Mischungen von schnell und langsam oxydierenden Komponenten; dies im Zusammenhang mit der Charakterisierung und Interpretation der Oxydationskurven von Spaltbenzinfraktionen.

---

[1]) Physical Constants of Hydrocarbons I, Seite 308.

Mai 1943.

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

(Dr.G.Verberg)

UNTERSUCHUNGSTHEMA: BEREITUNG VON HEXADIEN-2-4.
(Fortsetzung von Seite I B -69)

EINLEITUNG:

Weil wir vermuteten, dass die bisher unbefriedigende Ausbeute an Hexen-2-ol-4 nachteilig durch Änderungen, die das Krotonaldehyd durch die Aufbewahrung nach der Destillation erleidet, beeinflusst werde, haben wir nun Versuche mit frisch destilliertem Krotonaldehyd ausgeführt.

ZUSAMMENFASSUNG DER UNTERSUCHUNG:

Es wurde von denselben Mengen Äthylbromid, Krotonaldehyd und Magnesium ausgegangen wie bei vorigen Versuchen. Das Krotonaldehyd war jedoch gerade vor dem Zusatz ans Äthylmagnesiumbromid nochmals destilliert worden. Hierbei wurde Krotonaldehyd verwendet, das bei der vorigen Destillation zwischen 101 und 104°C überdestillierte. Bei der erneuten Destillation entstand ziemlich viel Vorlauf, während ein ziemlich grosser Destillationsrückstand zurückblieb. Es stellt sich also heraus, dass das Krotonaldehyd sich nach einigen Wochen stark geändert hat.

Das erhaltene Reaktionsprodukt wurde in derselben Weise wie vorigen Mal aufgearbeitet und danach rektifiziert.

Ergebnisse der Rektifikation:

17 ml	Siedepunkt	38°C/31 bis zu 60°C/32	n_D^{20}	1,4354
25 ml	"	60°C/32 " " 61°C/32		1,4342
20 ml	"	61°C/32		1,4344
15 ml	"	61°C/32 " " 96°C/32		1,4373
6 ml	Rückstand			

Die Fraktionen 2 und 3 (insgesamt 38 g) wurden als reines Hexen-2-ol-4 betrachtet; hieraus geht also hervor, dass es noch ein bedeutender Vorlauf und Nachlauf gibt. Dieser grosse Vorlauf wird vielleicht dadurch verursacht, dass das Präparat, - obwohl es mit Natriumsulfat behandelt worden war - nicht ganz trocken war. Wir konnten nämlich beim Anfang der Rektifikation Wassertropfen im Rückflusskühler konstatieren. Wenn wir besser trocknen, wird die Ausbeute an reines Hexen-2-ol-4 vielleicht grösser sein.

Wir haben noch einen Versuch ausgeführt mit frisch destilliertem Krotonaldehyd; die aus dem Äthylmagnesiumbromid und dem Krotonaldehyd entstandene Grignardverbindung wurde hierbei nicht - wie bei allen vorhergehenden Versuchen - mit verdünnter Salzsäure, sondern mit einer Lösung von 100 g Ammoniumchlorid in 150 ml Wasser, zerlegt. Es entstand eine dicke Magnesiumhydroxydmasse, deren Atherschicht nicht abgetrennt werden konnte, auch nicht nach Zusatz von 250 ml Wasser; das

Präzipitat wurde mit verdünnter Schwefelsäure in Lösung gebracht.

Bei der Aufarbeitung des Reaktionsproduktes wurde nach Abdestillieren des Äthers aufs neue auf Natriumsulfat getrocknet, um keine Schwierigkeiten bei der Rektifikation zu haben.

Ergebnisse der Rektifikation:

			n_D^{20}
11 ml			1,4308
5 ml	Siedepunkt/30	= 59°C	1,4348
11 ml	"	= 59-60	1,4344
11 ml	"	= 60	1,4342
21 ml	"	= 60	1,4342
10 ml	"	= 60	1,4350
6 ml	"	höher	1,4390

Es zeigte sich, dass die erste Fraktion trotz der Trocknung doch noch Wasser enthielt. Die Fraktionen 3, 4 und 5 wurden als reines Hexen-2-ol-4 betrachtet. Die Ausbeute ist nahezu ebenso gross wie beim vorigen Versuch.

SCHLUSSFOLGERUNG:

Hexen-2-ol-4 kann in etwa 40%-iger Ausbeute durch Einwirkung von frisch destilliertem Krotonaldehyd auf Äthylmagnesiumbromid bereitet werden.

Mai 1943.

I D. EINFLUSS DER POLYMERISATIONSBEDINGUNGEN AUF DIE SYNTHESE.

(Dr.H.A.van Westen)

A. UNTERSUCHUNGSTHEMA: EINFLUSS VON γ-OLEFIN (n.HEPTEN-3) UND DI-OLEFIN (HEXADIEN 1-5) AUF DIE POLYMERISATION.

EINLEITUNG:

Beim Polymerisieren von 2 Rhenania Spaltdestillaten, die nach Angabe der Rhenania als gut bzw. schlecht polymerisierende Grundstoffe zu betrachten seien, fanden wir tatsächlich sehr ausgeprägte Unterschiede in Polymerisierbarkeit (siehe Märzbericht 1943, I D 25). Solche erhebliche Unterschiede würde man auf Grund der Analysendaten nicht gleich erwarten. In diesem Zusammenhang erschien es uns nützlich zu prüfen welchen Einfluss ein verhältnismässig geringer Prozentsatz eines β-, γ- oder Di-Olefins auf den Polymerisationsverlauf ausübt, wobei sich vielleicht herausstellen könnte, dass analytisch kaum nachweisbare Mengen die Polymerisation bereits sehr wesentlich hemmen würden.

ZUSAMMENFASSUNG DER UNTERSUCHUNG:

Bei unseren Versuchen haben wir bisher als Zusätze ein von Ir.Verheus bereitetes Muster Hepten-3 (siehe Aprilbericht 1942 I B 13) und ein von Dr.Verberg bereitetes Muster Hexadien 1-5 (siehe Märzbericht 1943, I B 63) angewandt.

Als Grundstoff für die Polymerisationsversuche diente das Rhenania Spaltdestillat V 1194, das als gut polymerisierender Rhenania Grundstoff zu betrachten ist. Diesem Grundstoff wurden bei vergleichenden Versuchen 4,5 Gew.% Hepten-3, bzw. 3,0 Gew.% Hexadien 1-5 zugesetzt. In nachstehender Tabelle sind die Ergebnisse dieser Versuche zusammengestellt, indem zum Vergleich ein früher ausgeführter Versuch mit Rhenania Spaltdestillat V 1194 ohne Zusatz aufgenommen ist.

Tabelle I.

Einfluss von Hepten-3 und Hexadien 1-5 auf die Polymerisation.

Versuch Nr.	34	57	58
Spaltdestill.V 1194, g	1000	930	970
Zusatz	-	44 g n. Hepten-3	30 g Hexadien 1-5
Polymerisation:			
Temperatur, °C	20°	20°	20°
$AlCl_3$ (Pernis), g	60	78	60
Wasser, g	1,3	1,2	1,2
Dauer, Stunden	10	16½	10½
Endbromzahl	2,0	2,5	2,1
Ausbeuten:			
Oberschicht, Gew.% auf Grundst.	87,7	72,2	88,7
Konzentrat 2:			
auf gelaugte Oberschicht, G.%	77,0	71,2	75,9
auf Reaktionsoberschicht, "	73,6	70,2	71,0
auf Grundstoff	64,6	50,6	62,9
Eigenschaften Konzentrat 2:			
E 50	60,3	35,2	74,3
V_k 100°F, cS	999	556,4	1276
V_k 210°F, cS	54,4	36,8	63,4
V.I.	106	107	105
Flammpunkt, PM geschl., °C	273	257	263
Farbe (Union)	2	1½+	5+
Conradson Carbon	0,42	0,26	1,46
Asche, Gew.%	0,00	0,00	0,75
d 20/4	0,877	0,873	0,889

Der hemmende Einfluss von Hepten-3 (Versuch 57) in einer Menge von nur 4,5 Gew.% stellte sich also als unerwartet gross heraus. Trotz des Zusatzes von mehr $AlCl_3$, nämlich 8% statt 6%, war die Polymerisationsdauer merklich länger als beim Spaltdestillat ohne Zusatz (Versuch 34). Die gebildete Schlammenge war abnorm gross; dieser Schlamm hatte jedoch die normale Konsistenz. Da ausserdem die Ausbeute an Konzentrat 2, berechnet auf gelaugte Oberschicht, verhältnismässig gering war, betrug die Gesamtausbeute nur 50,6 Gew.% des Ausgangsstoffes. Was die Eigenschaften des synthetischen Öles betrifft, fällt die niedrige Viskosität (35,2°E) bei einer übrigens guten Farbe und einer niedrigen Conradsonzahl auf.

Vergleichen wir hiermit die mit dem schlecht polymerisierenden Rhenania Spaltdestillat (75044-5-V 1190; TMC 2681, siehe Seite I D 25, Versuch 41) erhaltenen Ergebnisse, so

lässt sich eine grosse Analogie feststellen. Die Dauer des genannten Versuchs 41 war noch etwas länger (20 Stunden) bei Anwendung des gleichen Prozentsatzes $AlCl_3$ (8%), das gewonnene Öl war noch etwas dünner (29,6°E) und die Ausbeute noch ein wenig niedriger (47,4 Gew.%). Ein solches Resultat könnte man schätzungsweise bei Anwesenheit von 5 bis 6% n.Hepten-3 erwarten; man kann sich fragen, ob eine solche Menge eines γ-Olefins auf analytischem Wege nachweisbar ist, besonders wenn noch mit einem störenden Einfluss anderer Verunreinigungen, wie Diene und Cycloolefine, auf die Bestimmungen zu rechnen ist.

Der Einfluss von Hexadien 1-5 auf die Polymerisation des Spaltdestillates V 1194 stellte sich als sehr gering heraus (siehe Versuch 58 in Tabelle I). Die Dauer des Versuches und der $AlCl_3$-Verbrauch waren denen des ursprünglichen Spaltdestillates gleich, indem auch die Ausbeuten als normal betrachtet werden können. Die Viskosität des erhaltenen Öles war ausserordentlich hoch (74,3°E), aber auch die Farbe war schlecht und der Aschengehalt abnorm hoch (0,75%). Ob die genannten Eigenschaften wirklich mit der Anwesenheit des Diens während der Polymerisation zusammenhangen, ist jedoch nicht mit Sicherheit festzustellen, da derartige Abweichungen in Viskosität, Farbe und Aschengehalt auch wohl bei ursprünglichen Rhenania Spaltdestillaten verzeichnet wurden. Wahrscheinlich ist hier eher zu denken an eine Abweichung während der Aufarbeitung des Polymerisats, z.B. bei der Schlammabscheidung oder bei der Laugung. Jedenfalls ergibt sich, dass das Hexadien 1-5 nicht hemmend wirkt beim Polymerisationsverfahren, was vermutlich mit der isolierten Lage der Doppelbindungen zusammenhängt. Der Einfluss eines Diolefins mit konjugierten Doppelbindungen wird nocht untersucht werden.

B. UNTERSUCHUNGSTHEMA: EINFLUSS DER RÜHRGESCHWINDIGKEIT AUF DEN VERLAUF DER POLYMERISATION UND AUF DIE EIGENSCHAFTEN DES GEWONNENEN SYNTHETISCHEN ÖLS.

Die Polymerisationsversuche in Laboratoriumsmaszstab werden immer unter Normalbedingungen durchgeführt, wobei die angewandte Rührgeschwindigkeit immer 600 Umdr./Min. beträgt. Ein einziges Mal ist davon abgewichen, z.B. bei Versuch 49 (siehe Seite I D 33), bei dem mit 800 Umdr./Min. gerührt wurde um das benutzte Rhenania $AlCl_3$ gut in die Flüssigkeit zu verteilen. Es erschien uns wichtig den Einfluss höherer Rührgeschwindigkeiten auf die Dauer der Polymerisation zu prüfen. Gleichzeitig hofften wir einen möglichen Einfluss der Rührgeschwindigkeit auf den Chlorgehalt des Endproduktes feststellen zu können. In der Praxis, wo man offenbar manchmal Öle mit einem hohen Chlorgehalt erhält, wird mit Hilfe von Zentrifugalpumpen sehr intensiv gerührt.

Mit dem Rhenania Spaltdestillat V 1194 wurden 3 Versuche in Laboratoriumsmaszstab bei 20°C mit Rührgeschwindigkeiten von 600, bzw. 800 und 1000 Umdr./Min. ausgeführt. Untenstehend (Tabelle II) folgt der Verlauf der Bromzahl während dieser Versuche; die Mengen $AlCl_3$ (Pernis) und Wasser, sowie die Zusatzart waren immer gleich, indem die Temperatur so viel wie möglich auf 20°C konstant gehalten wurde.

Tabelle II.

Versuch Nr.				61	62	63
Rührgeschwindigkeit, Umdr./Min.				600	800	1000
Zeit St.	$AlCl_3$ g (Insg.)	Wasser g (Insg.)		Bromzahl	Bromzahl	Bromzahl
0				110	110	110
½	20	0,3				
1	40	0,6				
1½	60	0,8				
2					52	51
2½				31		
3					28	26
3½				19		
4					16	21
4½				10.7		
5					12	15
6				7,5	8.6	12
7				5.7	6.5	8.0
8				4.0	3.8	4.8
9				2.5	2,8	1.2

Aus dem Verlauf der Bromzahlen geht hervor, dass die Unterschiede in Rührgeschwindigkeit praktisch keinen Einfluss auf die Geschwindigkeit der Polymerisation hatten; alle 3 Versuche wurden in 9 Stunden beendet. Die bisher angewandte Rührgeschwindigkeit von 600 Umdr./Min. ist also hoch genug und eignet sich zum gestellten Zweck.

Die Aufarbeitung der erhaltenen Produkte wurde in der normalen Weise ausgeführt, wobei jedoch festgestellt wurde, dass die 1 x konzentrierten Produkte sich sehr schwer filtrieren liessen. Eine ähnliche Abweichung wurde bereits früher in einigen Fällen beobachtet, wobei immer dunkelfarbige Öle mit einem merklichen Aschengehalt entstanden. Die Ursache dieser Abweichung wird näher untersucht werden.

SCHLUSSFOLGERUNGEN:

Die Anwesenheit eines γ-Olefins, nämlich n.Hepten-3, in einer Menge von 4,5 Gew.%, hatte eine deutliche hemmende Wirkung auf die Polymerisation eines Rhenania Spaltdestillates. Ausserdem wurde ein verhältnismässig dünnes Öl in einer geringen Ausbeute gewonnen.

Zusatz von 3,0 Gew.% Hexadien 1-5 hatte keinen Einfluss auf die Polymerisation von Rhenania Spaltdestillat, vermutlich infolge der isolierten Lage der Doppelbindung im Hexadien.

Variierung der Rührgeschwindigkeit von 600 bis zu 1000 Umdr/Min. beim Normallaboratoriumsversuch hatte praktisch keinen Einfluss auf die Polymerisationsgeschwindigkeit des Rhenania Spaltdestillates. Bei der Aufarbeitung der Oberschichten wurde festgestellt, dass die 1 x konzentrierten Produkte sich sehr schwer filtrieren lassen. Falls diese Erscheinung eintritt, entstehen in der Regel dunkelfarbige Öle mit einem merklichen Aschengehalt. Die Ursache dieser Abweichungen wird noch näher untersucht werden.

GEPLANTE WEITERE UNTERSUCHUNG:

Zu prüfen ist inwiefern die Gegenwart eines Di-Olefins mit konjugierten Doppelbindungen die Polymerisation hemmt.

Im Anschluss an die Untersuchung nach der Ursache der schwierigen Polymerisierung des Spaltdestillates V 1194, wobei sich bereits herausgestellt hat, dass die Ursache hauptsächlich in der Fraktion 50-160°C zu suchen ist, werden wir noch einige Versuche mit den Fraktionen 50-100°C und bis 50°C vornehmen.

Mai 1943.

III. KONSTITUTION VON SCHMIERÖLEN.

(M.J.van der Zijden)

UNTERSUCHUNGSTHEMA: MESSVERFAHREN FÜR OXYDATIONSBESTÄNDIGKEIT, AUSBREITUNG ÜBER METALLOBERFLÄCHEN UND KORROSION.

Ausbreitung über heisse Metalloberflächen.

ZUSAMMENFASSUNG DER UNTERSUCHUNG:

Die Ausbreitungsgeschwindigkeit einiger weiterer Schmiermittel wurde in der üblichen Weise geprüft. Nachstehend folgen einige Ergebnisse:

	Sekunden, benötigt für Ausbreitung von 200°C nach 120°C.
Double Shell + ½ Gew.% reine Stearinsäure	51 43 45 45 39 durchschn. 45"
Double Shell + 3 Gew.% reine Stearinsäure	47 43 42 41 40 durchschn. 43"
Ölsäure (technische)	24 31 24 34 durchschn. 28"
Paraffinum liquidum	16 18 15 20 durchschn. 17"
Rüböl	136 100 91 133 101 102 durchschn. 110"
Schmalzöl	42 41 44 69 51 43 durchschn. 48"
Glyzerin	breitet sich überhaupt nicht aus

SCHLUSSFOLGERUNG:

Obwohl die Viskosität bei 160°C aller dieser Stoffe noch nicht bekannt ist, kann man jetzt schon sehen, dass ihr Verhalten merkwürdige Abweichungen von normalen Mineralölen aufweist.

Ein vollständig ausraffiniertes Öl wie Paraffinum liquidum, das sich nach Literaturangaben auf Wasser nicht ausbreiten sollte, verhält sich unter unseren Versuchsbedingungen wie ein normales Mineralöl.

Auch scheint es grosse Unterschiede in den Ausbreitungseigenschaften fetter Öle zu geben.

GEPLANTE WEITERE UNTERSUCHUNG:

Wir werden noch einige fette Öle untersuchen und die Viskositätsbestimmungen bei 160°C ergänzen. Weiter versuchen wir jetzt uns eine Vorstellung von den Ursachen der festgestellten Erscheinungen zu machen.

Mai 1943.

III. KONSTITUTION VON SCHMIERÖLEN.

(Dr.G.Verberg)

UNTERSUCHUNGSTHEMA: SYNTHESE VON REINEN KOHLENWASSERSTOFFEN.

Bereitung von Hexatriakontan (Fortsetzung von Seite III-90).

EINLEITUNG.

Für die Umsetzung von Alkylhalogeniden in Kohlenwasserstoffe mit der doppelten Anzahl C-Atome wurde vor einigen Jahren von Oldham und Ubbelohde eine Methode veröffentlicht[1]), wobei die Alkylhalogenide erst in ätherischer Lösung mit Magnesium und danach mit Jod behandelt werden. Ein Teil des Halogenids wird dabei nach der Würtz'schen Reaktion in den entsprechenden Kohlenwasserstoff umgesetzt; ein anderer Teil wird in eine Grignardverbindung umgesetzt, die bei Zusatz von Jod das Jodid bildet, das hinwiederum mit Magnesium die Würtz'sche Reaktion liefert. Nach diesem Verfahren werden angemessene Ausbeuten (65%) erhalten. Da wir jedoch nicht über eine genügende Menge Jod verfügen, haben wir die ältere Methode, wobei Alkylhalogenide mit Hilfe von Natrium in Kohlenwasserstoffe mit der doppelten Anzahl Kohlenstoffatome umgesetzt werden, angewandt.

ZUSAMMENFASSUNG DER UNTERSUCHUNG.

In einen Kolben wurden 174 g Oktadecylbromid und 18,5 g Natrium (Theorie 15,2 g) eingebracht. Bei Erhitzung im Ölbad fing die Reaktion bei einer Temperatur von 100°C an, wie sich aus dem Anstieg der Innentemperatur auf 170°C (Aussentemperatur 110°C) ergab. Nach einiger Zeit fiel die Innentemperatur; danach wurde noch während 8 Stunden auf 150°C erhitzt. Darauf wurde das Übermass Natrium durch mehrstündigen Rückfluss mit 60 ml Alkohol unschädlich gemacht; das Natrium reagiert in diesem Milieu äusserst langsam mit dem Alkohol. Schliesslich wurden noch 150 ml Wasser zugesetzt zur Lösung des gebildeten NaBr.

Die bei Abkühlen fest gewordene Oberschicht wurde abgesogen und darauf mit Alkohol aufgeschmolzen. Nachdem der Kohlenwasserstoff wieder fest geworden war, wurde er wieder abgesogen und aus Methyläthylketon zu einer gelbartigen Masse mit einer Schmelzstrecke von 70-73°C in einer Ausbeute von 53% umkristallisiert.

Da der reine Kohlenwasserstoff einen Schmelzpunkt von 75,8°C (siehe Bericht 6568 von Dr.Mazee) hat, haben wir dieses Produkt weiter gereinigt, indem wir es während einer Stunde mit einer sechsfachen Gewichtsmenge starker Schwefelsäure auf 130°C erhitzten, und darauf aus Benzol umkristallisierten. Das erhaltene Produkt, das aus ziemlich dunkelgefärbten Blättchen bestand, konnte in benzolischer Lösung mit Terrana vollständig entfärbt werden. Die Ausbeute an

[1]) J.Chem.Soc.1938,201.

diesem reinen Kohlenwasserstoff, der einen Schmelzpunkt von 75,6 - 75,9 hatte, betrug 35%.

SCHLUSSFOLGERUNG.

Hexatriakontan kann durch Umsetzung von Oktadecylalkohol mit Natrium in 35%-iger Ausbeute erhalten werden.

Mai 1943.

001022

III. KONSTITUTION VON SCHMIERÖLEN.

(Dr.G.W.Nederbragt)

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

EINLEITUNG:

In den vorigen Monatsberichten wurden die Viskositäten bis etwa 300°C einiger aromatischen Kohlenwasserstoffe und einer Serie normaler Paraffine erwähnt. Es wurden nun die Viskositäten eines aromatischen Kohlenwasserstoffes, nämlich Diisobutylnaphtalen und weiter die der verzweigten Paraffinkohlenwasserstoffe 3-Äthylpentan, 10-Nonylnonadekan und 7.12-Dimethyl-9.10-di-n.hexyloktadekan bestimmt.

Das Diisobutylnaphtalen (Muster Nr.40/4885) rührte von Prof.Wibaut her; Ir.Verheus bestimmte d 20/4 = 0,9323 und n_D^{20} = 1.5413. (Lerer 1) gibt die folgenden Zahlen: d 0/4 = 0,9424 und n_D^{19} = 1.5410).

Das 3-Äthylpentan, herrührend von Dr.Keulemans, hatte einen Siedepunkt von 93,5°C. (Edgar 2) gibt dafür 93,3°C an).

Bericht Nr.8975 von Dr.W.M.Mazee enthält näheres über das 10-Nonylnonadekan von Prof.Backer und über das 7.12-Dimethyl-9.10-di-n.hexyloktadekan von Prof.Wibaut.

Um den Einfluss der Struktur auf die Viskosität festzustellen, wurden die Viskositäten der verzweigten Paraffine mit denen der normalen Paraffine verglichen. Mit Rücksicht auf die Struktur von 3-Äthylpentan (Triäthylmethan) und 10-Nonylnonadekan (Trinonylmethan) bezieht sich die Vergleichung auch auf einige andere Stoffe, bei denen im Molekül drei ähnliche Ketten vorhanden sind, nämlich Triglyzeride und tertiäre Amine.

ZUSAMMENFASSUNG DER UNTERSUCHUNG:

Die untenstehenden Dichten wurden mit Hilfe eines Pyknometers von etwa 1 cm3 mit langem kalibriertem Stiel bestimmt, die Viskositäten wurden mit dem Fallkörperviskosimeter gemessen.

Dichte und Viskosität (Fallkörper) von Diisobutylnaphtalen $C_{18}H_{24}$

Temp.	Dichte	Dyn.Visk.	Kin.Visk.
19,9°C	0,9324 g/cm3		
55,8	0,9082	11,26 cp	12,40 cS
79,7	0,8915	4,71	5,28
131,2	0,8550	1,527	1,786
183,1	0,8171	0,767	0,939
244,2		0,437	0,565
245,1	0,7723		
283,0		0,316	0,426
283,2	0,7406		

1) M.M.Lerer; Ann.Off.Combust.liq.8, 681 (1933)
2) Edgar, J.Am.Chem.Soc.51, 1483; 1544 (1929).

Die gemessenen Viskositäten sind viel höher als die von Lerer angegebenen Werte, wie 7 cp bei 54,8°C.

Dichte und Viskosität (Fallkörper) von 3 Athylpentan C_7H_{16}

Temp.	Dichte	Dyn.Visk.	Kin.Visk.
20,0°C	0,6973 g/cm3	0,380 cp	0,545 cS
37,8	0,6823	0,316	0,464
50,0	0,6711	0,280	0,417
65,0	0,6580	0,246	0,373
80,0	0,6441	0,215	0,334

Dichte und dynamische Viskosität bei 20,0°C stimmen ziemlich gut mit den Werten von Edgar : d 20/4 = 0,6984 und η 20 = 0,377 cp überein.

Dichte und Viskosität (Fallkörper) von 10 Nonylnonadekan $C_{28}H_{58}$

Temp.	Dichte	Dyn.Visk.	Kin.Visk.
20,0°C	0,8085 g/cm3		
80,2	0,7691	3,25 cp	4,23 cS
131,9	0,7357	1,431	1,945
184,1	0,7008	0,799	1,140
245,2	0,6597	0,481	0,729
283,3	(0,634)	0,366	0,577

Die Viskositäten schliessen sich denen für 0°-90°C im Bericht 8975 gut an; für 80°C wird dort 3,26 cp angegeben.

Dichte und Viskosität (Fallkörper) von 7,12 Dimethyl-9.10-di-n.hexyloktadekan $C_{32}H_{66}$

Temp.	Dichte	Dyn.Visk.	Kin.Visk.
20,0°C	0,8230 g/cm3	39,8 cp	48,4 cS
50,0	(0,805)	11,55	14,35
80,6	0,7833	4,87	6,22
132,3	0,7491	1,839	2,45
184,4	0,7147	0,943	1,319
246,0	0,6733	0,533	0,792
284,3	0,6475	0,391	0,604

Die Viskositäten schliessen sich denen für 40°-90°C im Bericht 8975 gut an; darin wird für 80°C 4,92 cp angegeben.

Die Dichten wurden nach einer notwendigen Reparatur und Neueichung des Pyknometers nachträglich gemessen.

Die neuen Ergebnisse sind in verschiedener Weise verarbeitet worden.

1. Zur Beurteilung des Viskositäts-Temperatur-Verlaufs von Kohlenwasserstoffen mit Aromatkern(en) sind in Abb. 5773-1-B3 die Logarithmen der dynamischen Viskositäten des Diisobutylnaphtalens und des früher untersuchten p.Dicetylbenzens, Oktadecylbenzens und 1,1-Diphenylhexadekans gegen die Temperatur aufgetragen. Zum Vergleich findet man in derselben Abbildung die Kurven der normalen Paraffine Hexadekan, Tetrakosan, Pentatriakontan und Tritetrakontan. Der Einfluss der Temperatur auf die Viskosität ist für p. Dicetylbenzen und Oktadecylbenzen mit einem Aromatkern und langen Paraffinkette über das ganze Temperaturgebiet ähnlich wie bei den normalen Paraffinen. Ein grösserer Einfluss der Temperatur ist merkbar bei 1,1-Diphenylhexadekan mit zwei Aromatkernen und insbesondere bei Diisobutylnaphtalin mit zwei kondensierten Ringen und ausserdem verzweigten Paraffinketten.

2. Zur Beurteilung des Viskositäts-Temperatur-Verlaufs verzweigter Paraffine sind in Abb. 5773-2-B3 die Logarithmen der dynamischen Viskositäten von 10-Nonylnonadekan und 7,12 Dimethyl-9.10-di-n.hexyloktadekan gegen die Temperatur aufgetragen. Als Vergleichsmaterial finden sich in derselben Abbildung wieder die Kurven der normalen Paraffine Hexadekan, Tetrakosan, Pentatriakontan und Tritetrakontan vor. Der Einfluss der Temperatur auf die Viskosität ist für die verzweigten Paraffine merklich grösser als für die normalen, wenigstens bei den niedrigeren Temperaturen. Bei hohen Temperaturen ist der Unterschied nicht gross, über 200°C fällt die Kurve von 10-Nonylnonadekan nahezu mit der Kurve von n.Tetrakosan zusammen.

3. Die kinematischen Viskositäten von Diisobutylnaphtalen, 10-Nonylnonadekan und 7,12 Dimethyl-9.10-di-n.hexyloktadekan sind auf A.S.T.M.-Papier aufgetragen/ (Abb. 5773-3-B3) Für 10-Nonylnonadekan sind ausser den Werten in diesem Bericht die Viskositäten bei 0, 20, 40 und 60°C aus Bericht Nr.8975 von Dr.W.M.Mazee benutzt.

Die Viskosität weicht bei den beiden verzweigten Paraffinen nur wenig von einer Gerade ab und dann in dem Sinne, dass bei hoher Temperatur der experimentelle Wert etwas niedriger liegt, wie es auch bei den normalen Paraffinen der Fall war. Bei Diisobutylnaphtalen jedoch weicht die Viskosität sehr deutlich von einer Gerade ab. Hier ist die Viskosität bei hohen Temperaturen höher als Extrapolation der Messungen bei niedriger Temperatur erwarten liess.

Dies wurde auch im Oktober-Novemberbericht 1942 (Seite III-33 ff) festgestellt bei Balik Papan Öl und bei venezolanischem Öl BD, die viele C-Atome in Ringstruktur enthalten, während aus den Berichten von August 1942 (Seite III-29 ff) und September 1942 (Seite III-32) hervorgeht, dass der Viskositätsverlauf von Elk Bright Stock und synthetischem Bright Stock auf A.S.T.M.Papier nahezu durch gerade Linien dargestellt wird.

4. Für die verzweigten Paraffine 3-Äthylpentan, 10-Nonylnonadekan und 7.12-Dimethyl-9.10-di-n.haxyloktadekan wurden die Logarithmen der kinematischen Viskositäten gegen die Logarithmen der Dampfspannungen aufgetragen.

Dem von Dr.Keulemans erhaltenen Muster 3-Äthylpentan wurden die folgenden Dampfspannungsdaten beigelegt: 0,66 Atm. bei 80°C; 0,40 Atm. bei 65°C; 0,22 Atm. bei 50°C. Extrapolation auf einem log p gegen $\frac{1}{T}$ Diagramm ergibt dann noch 0,134 Atm. bei 37,8°C und 0,056 Atm. bei 20°C. Die Dampfspannungen der beiden anderen verzweigten Paraffine wurden dem Bericht Nr.8975 entnommen.

Abbildung 5773-4-B3 zeigt, dass die Viskositäten der genannten verzweigten Paraffine etwas niedriger sind als die der normalen Paraffine bei gleicher Dampfspannung. Dies ist nicht bei allen verzweigten Paraffinen der Fall, z.B. nicht bei 2,2,4-Trimethylpentan, dessen Viskosität von Evans bestimmt wurde und das in der Abbildung oberhalb der Linie der normalen Paraffine liegt.

Das 3-Äthylpentan und das 10-Nonylnonadekan, die eine gleiche Struktur besitzen, ergeben Punkte in dem Viskositäts-Dampfspannungsdiagramm, wodurch wieder leicht eine einzige, fast gerade Linie gezogen werden kann.

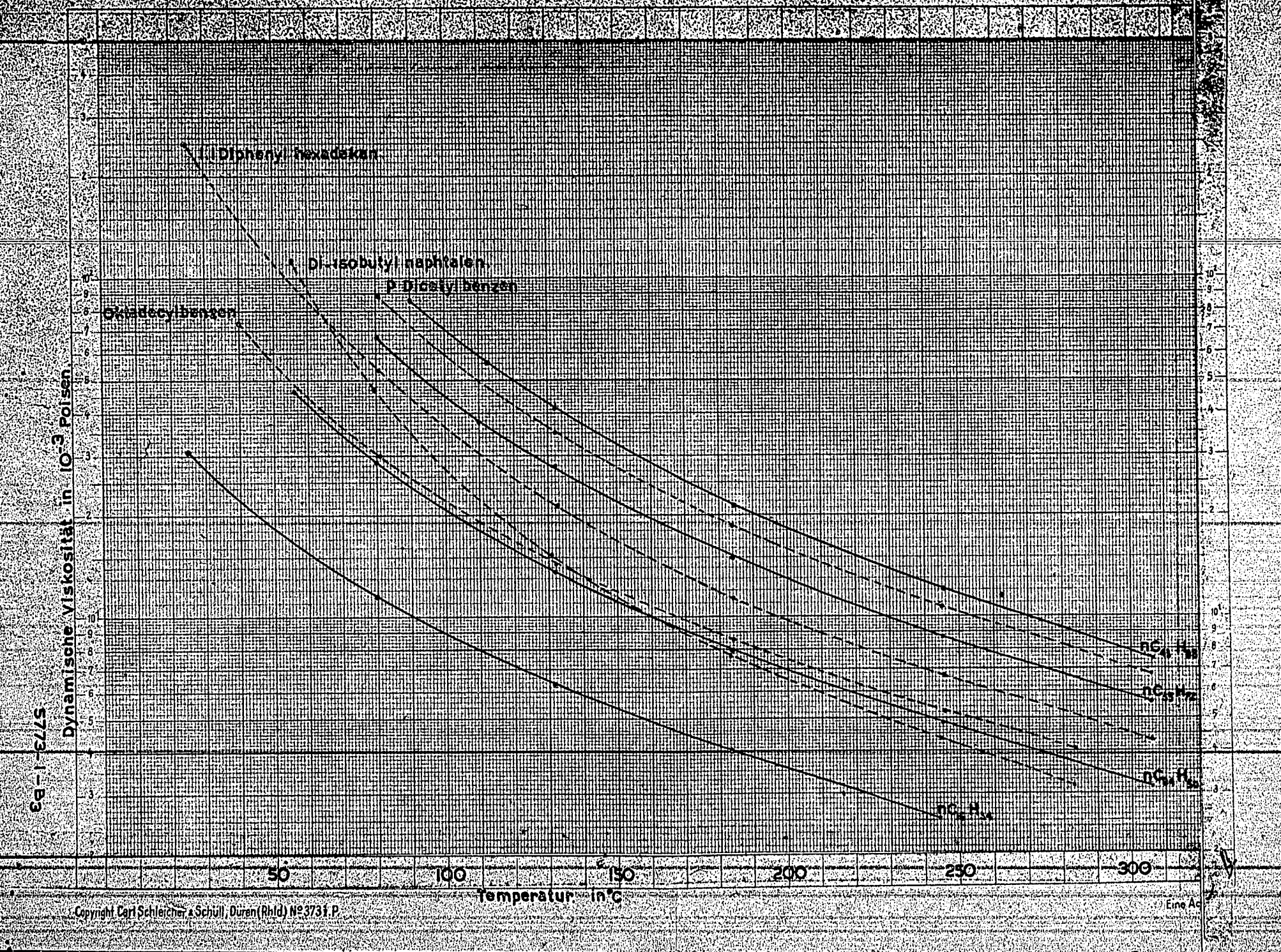
5. In Abbildung 5773-5-B3 ist für eine grosse Anzahl Kohlenwasserstoffe die Viskosität bei 80°C gegen die Anzahl C-Atome aufgetragen. Für die normalen Paraffine ist eine Kurve gezogen, wobei für diejenigen mit weniger als 16 C-Atomen die von Evans 3) tabellarisierten Daten benutzt wurden. Die Isoparaffine und Olefine aus den Zahlentafeln von Evans 4) 5) sind durch einen Strich, die Aromate und Naphtene durch einen Punkt bezeichnet. Dick eingezeichnet sind 3-Äthylpentan (Triäthylmethan) und 10-Nonylnonadekan (Trinonylmethan) und gleichfalls einige andere Stoffe, die zwar Sauerstoff oder Stickstoff enthalten, jedoch eine Struktur mit drei langen Ketten besitzen. Für Trikaprin, Trilaurin, Trimyristin, Tripalmitin und Tristearin wurden die Daten von Joglekar und Watson 6) benutzt, für Tri-n.butylamin und Tri-n.amylamin die Daten von Bingham und Spooner 7).

Aus der Abbildung ist ersichtlich, wie einerseits die Viskositäten der Kohlenwasserstoffe weit auseinandergehen, und andererseits die Punkte, die die Moleküle mit drei langen Ketten darstellen, sehr regelmässig liegen in bezug auf die Linie der normalen Paraffine. Verzweigung und Ringbildung haben mehr Einfluss auf die Viskosität als einzelne Estergruppen oder ein Stickstoffatom in einem übrigens aus Kohlenstoff und Wasserstoff aufgebauten grossen Molekül.

Ob der Einfluss der Temperatur auf die Viskosität bei den genannten Triglyceriden ebenso wie bei Trinonylmethan etwas grösser ist als bei den normalen Paraffinen lässt sich schwer entscheiden, da die Messungen von Joglekar und Watson

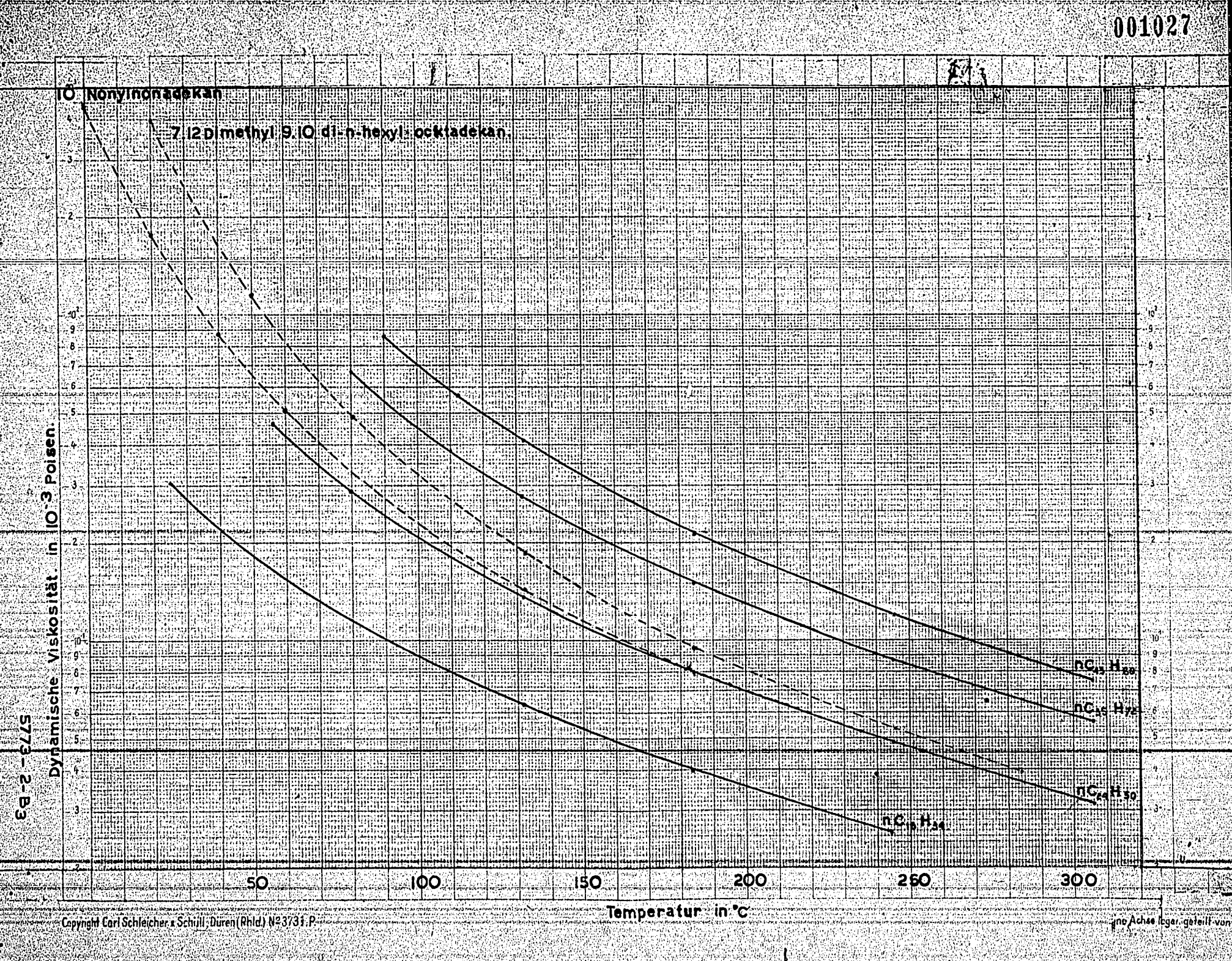
---

3) Evans, J.Inst.Petr.Techn. 24, 38 (1938)
4) 24, 321 (1938)
5) 24, 537 (1938)
6) R.B.Joglekar & H.E.Watson, Journ.Soc.Chem.Ind. 47, 365 T (1928)
7) E.C.Bingham & L.W.Spooner, Journ.Rheology 3, 221 (1932)



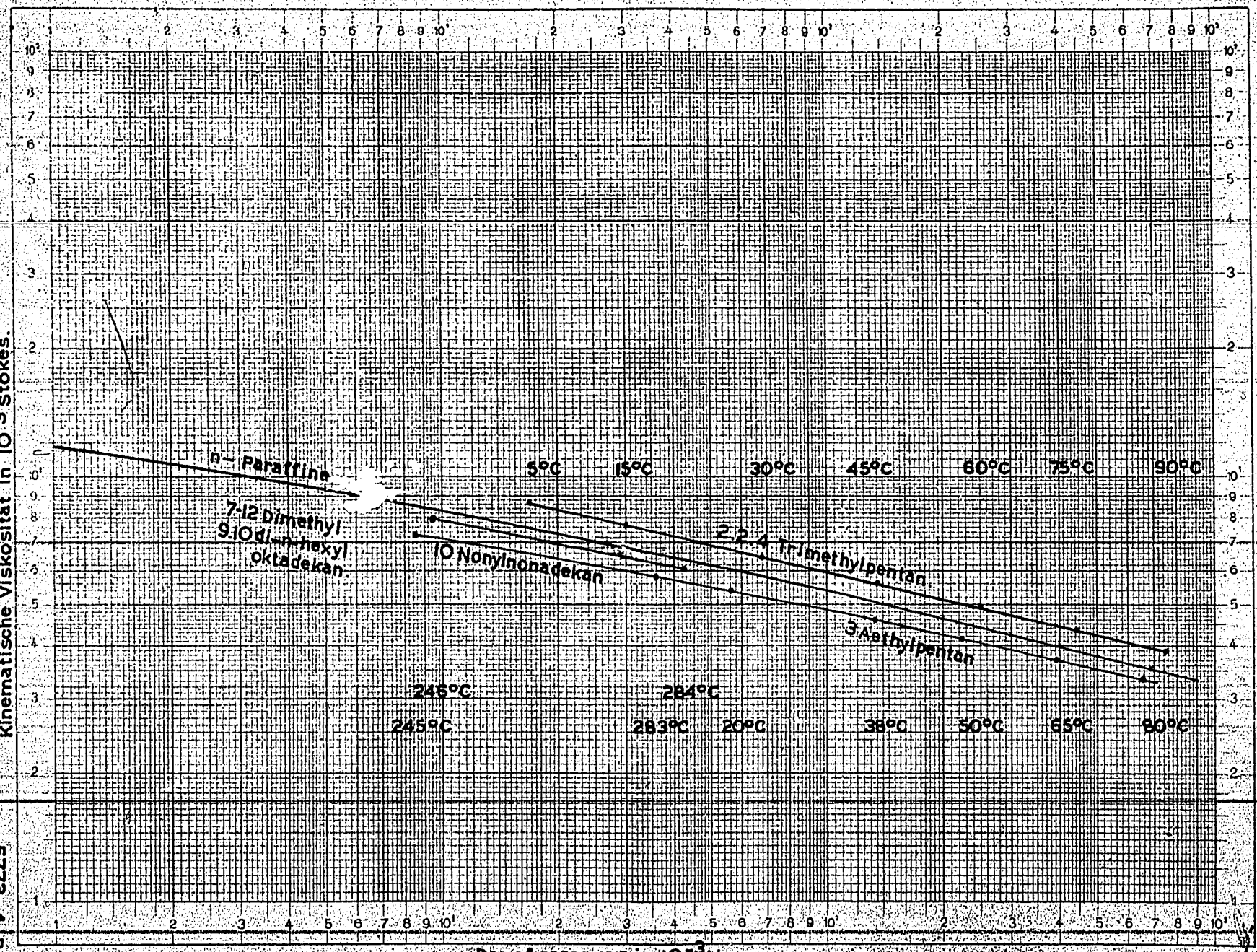
Copyright Carl Schleicher & Schüll, Düren (Rhld) No 3731 P.

5773-1-B3



Copyright Carl Schleicher & Schüll, Düren (Rhld.) N°3731 P

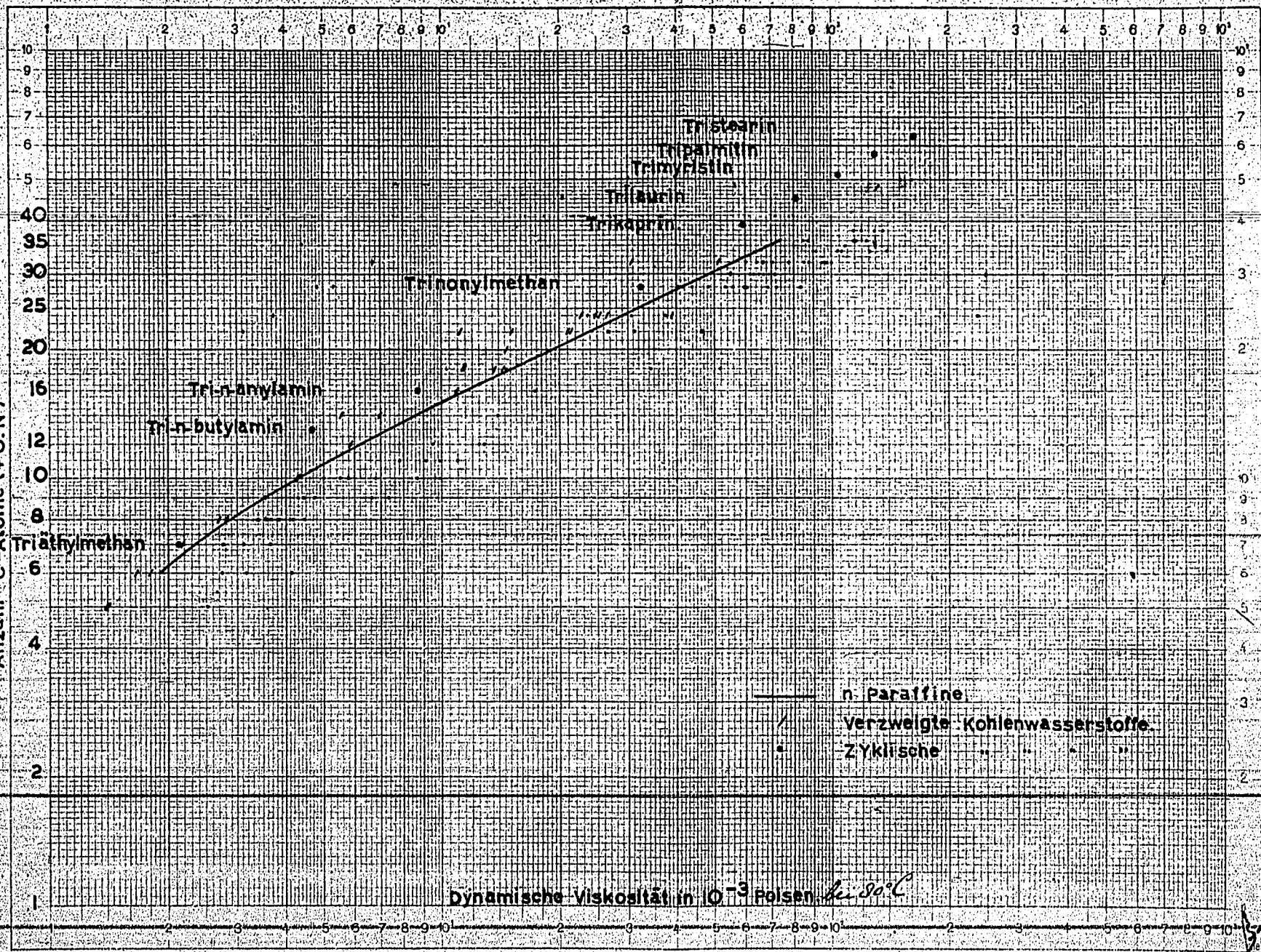
5773 - 2 - B3



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

Beide Achsen logar. geteilt, eine von 1 bis 100, die andere bis 1000. Einheit 100 mm.

5773-4-B3



COPYRIGHT CARL SCHLEICHER & SCHÜLL DÜREN/BL. NR. 365½ P.

Beide Achsen logar. geteilt, eine von 1 bis 100, die andere bis 1000. Einheit 100 mm.

5773-5-B3

nur bis 85°C gehen, also ungefähr bis zu den Schmelzpunkten der gleich viskosen normalen Paraffine. Ausserdem weicht der Temperaturkoeffizient der Viskosität bei Trikaprin derart von dem der anderen Triglyceride ab, dass sich eine unrichtige Angabe vermuten lässt.

SCHLUSSFOLGERUNGEN:

Die verzweigten Kohlenwasserstoffe 10-Nonylnonadekan und 7.12-Dimethyl-9.10-di-n.hexyloktadekan sind bei hoher Temperatur wesentlich weniger viskos als die entsprechenden normalen Paraffine. Die Viskositäts-Temperaturkurven, die bei Zimmertemperatur deutlich steiler sind als die der normalen Paraffine sind bei hoher Temperatur nicht oder wenig steiler. So fällt die Kurve von 10-Nonylnonadekan, die bei Zimmertemperatur über der des normalen $C_{28}H_{58}$ liegt, bei hoher Temperatur mit der Kurve von n.$C_{24}H_{50}$ zusammen.

Die Viskositäten von Diisobutylnaphtalen bei hohen Temperaturen sind höher als geradlinige Extrapolation der Messungen bei niedriger Temperatur auf A.S.T.M.Papier erwarten lässt.

Die Untersuchung von 3-Äthylpentan und 10-Nonylnonadekan macht es wahrscheinlich, dass Kohlenwasserstoffe von dieser Struktur bei gleicher Dampfspannung eine gleiche kinematische Viskosität besitzen.

GEPLANTE WEITERE UNTERSUCHUNG:

Es werden noch einige vorhandene verzweigte Paraffine untersucht werden.

Inzwischen wird Dr.Verberg versuchen Trioktadecylmethan zu bereiten. Der Viskositätsverlauf dieses Kohlenwasserstoffes wird dann mit dem eines Triglycerids, das wenn möglich gekauft werden wird, verglichen werden.

Mai 1943.

001032

III. KONSTITUTION VON SCHMIERÖLEN.

(Dr.J.J.Leendertse)

UNTERSUCHUNGSTHEMA: UNTERSUCHUNGEN ÜBER UND ANALYSENMETHODEN FÜR SYNTHETISCHE SCHMIERÖLE.

Die Bestimmung des Chlorgehaltes in Syntheseölen.

EINLEITUNG:

Im Anschluss an die in früheren Monatsberichten erwähnten Serien Chlorbestimmungen, ermittelten wir weiter den Chlorgehalt in einigen von Dr.van Westen bereiteten Syntheseölen. Wie bisher wandten wir dabei die Kalk- und die Natriummethode neben einander an, in Erwartung der uns von Herrn Prof.Zerbe zugesagten Vorschrift zur Bestimmung des Chlorgehaltes mit Hilfe einer abgeänderten Hydrierungsmethode nach ter Meulen. Mit allen drei Methoden bestimmt man mehr oder weniger vollständig den Gesamtchlorgehalt.

Weiter führten wir auf Veranlassung der Rhenania (siehe Brief Nr.306 von 13. März 1943 RD 64 vom 24. März 1943) einige Bestimmungen des "abspaltbaren Chlors" nach der Rhenania Vorschrift aus, wobei 200 g des Öles auf 300°C erhitzt wird unter Durchleiten von überhitztem Dampf in Gegenwart von 10% Terrana, während die entweichende Salzsäure aufgefangen und nach der Volhard Methode titriert wird.

ZUSAMMENFASSUNG DER UNTERSUCHUNG.

1. In Tabelle 1 sind die Ergebnisse der nach der Natrium- und Kalkmethode vorgenommenen Chlorbestimmungen zusammengestellt; auch sind darin einige Eigenschaften der betreffenden Öle sowie Näheres über deren Bereitung aufgenommen.

Alle Produkte waren bereitet durch Polymerisation mit $AlCl_3$, das mit Salzsäuregas aktiviert wurde. Die Versuche 50, 51 und 53 bildeten, was letzteres betrifft, eine Fortsetzung der Versuche 46, 47 und 48, deren Ergebnisse im vorigen Bericht (Seite III-93) erwähnt wurden. Für Versuch 53 ist derselbe Grundstoff angewandt, der bei den Versuchen 46, 47 und 48 benutzt wurde; die Menge Salzsäuregas war bei Versuch 53 jedoch geringer als bei den Versuchen 46, 47 und 48 und wurde der bei der Aktivierung des $AlCl_3$ mit Wasser normal angewandten Wassermenge möglichst äquivalent gemacht.

Für die Versuche 50 und 51 wurde ein anderer Grundstoff benutzt, nämlich das Rhenania Spaltdestillat (Rhen.75.138 - 3 V 1194, TEC 2731), das auch bei früheren Versuchen wiederholt angewandt worden ist. Die Versuche 50 und 51 sind, was die Ausführung anbelangt, nahezu als Doppelversuche zu betrachten.

Aus der Tabelle (siehe Seite III-105) geht hervor, dass ein Gesamtchlorgehalt von einigen Hundertstein Prozente auch jetzt wieder das Höchstnachweisbare war. Insofern bei den Genauigkeitsgrenzen der angewandten Methoden noch von etwaiger Differentiierung zwischen den Produkten die Rede sein kann, ist das Ergebnis am günstigsten bei dem aus Balik Papan Paraffinwachs erhaltenen Produkt von Versuch 53.

TABELLE 1.

Versuch Nr.	Polymerisation				Chlorgehalt		Viskosität E 50°	Farbe (Union)	Conradson Carbon Zahl	Asche
	Grundstoff	Temp.	Behandlung nach Polymer.	Bemerkungen	nach der Natriumeth.	nach der Kalkmeth.				
50	Rhen. Spaltdest. TMC 2731	20°	normal	Aktivierung von $AlCl_3$ mit HCl-Gas	0,02	0,04	33,9	2	0,27	0,00
51	Idem	20°	Idem	Idem	0,01	0,00	40,2	2	0,39	0,00
53	Spaltdest. aus B. Papan ABC-Paraffinkuchen	20°	Idem	Idem	0,00	0,00	34,0	3½-	0,44	0,00

2. Die zu der Rhenania-Vorschrift zur Bestimmung von abspaltbarem Chlor durch Einführung von Dampf in Öl bei 300°C und in Gegenwart von 10% Terrana (siehe Anlage zu Brief Nr.806 vom 13. März 1943 RO 64 vom 24. März 1943) gehörige Apparatur wurde aufgestellt; damit wurde der Gehalt an abspaltbarem Chlor bestimmt von zwei Ölen, deren Gesamtchlorgehalt auf unsere übliche Weise ermittelt worden war. Eins dieser Produkte war das Öl von Versuch Nr.3, der auch in Hamburg nach der Rhenania Vorschrift untersucht wurde.

Die Resultate sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

Tabelle 2.

Versuch Nr.	Chlorgehalt (%) nach			
	Kalkmethode	Natriummethode	Rhenania-Vorschrift in Hamburg	Rhenania-Vorschrift in Amsterdam
3	0,00	0,00	0,0015	0,002
42	0,13	0,08	-	0,083

Die Dampfdestillation nach der Rhenania-Vorschrift ergab sowohl in Hamburg wie in Amsterdam äusserst niedrige Werte für das abspaltbare Chlor, die innerhalb der Genauigkeitsgrenzen der Methoden mit den Ergebnissen für den Gesamtchlorgehalt übereinstimmten. Bedeutend höher waren die Werte für das Öl von Versuch 42, das auch einen höheren Gesamtchlorgehalt hatte. Die Ergebnisse weisen nach, dass beim Öl von Versuch 42 der grösste Teil des insgesamt anwesenden Chlors zu dem "abspaltbaren" Chlor gehört. Es wäre jedoch durchaus denkbar, dass eine Dampfdestillation wie die hier angewandte nicht immer dazu geeignet ist das ganze Chlor für Titration mit Silbernitrat und Rhodanid zugänglich zu machen. Falls z.B. bei der Erhitzung auf 300°C mit Terrana ziemlich flüchtige chlorhaltige Spaltprodukte entstehen würden, liefen wir Gefahr, dass diese so schnell übergedampft würden, dass das darin befindliche Chlor sich der Reaktion mit Silbernitrat und Rhodanid entzöge. Eine ähnliche Schwierigkeit erwarteten wir bei der Bestimmung des Chlorgehaltes in einem Öl, in dem z.B. Hexachlorbenzol gelöst worden war. Tatsächlich fanden wir für eine C_6Cl_6-Lösung in Paraffinöl mit 0,02% Chlor bei Anwendung der Dampfdestillationsmethode nur etwa 1/10 des vorhandenen Chlors zurück. In diesem Zusammenhang ist noch zu bemerken, dass die untersuchten Öle unter Einfluss der hohen Temperatur und der Gegenwart von Terrana ziemlich schnell zersetzten, so dass bei den Bestimmungen bereits nach 2 Stunden ein wesentlicher Teil der Öle übergedampft war.

Die grösste Menge Chlor wurde immer gefunden im ersten Kondensat, auch danach kamen jedoch noch merkliche Chlormengen frei.

SCHLUSSFOLGERUNGEN:

Die mit Hilfe der Kalk- und Natriummethode untersuchten Syntheseöle enthalten auch jetzt wieder sehr wenig Gesamtchlor.

Anwendung der Dampfdestillationsmethode nach der Rhenania zur Bestimmung des "abspaltbaren" Chlors auf zwei Syntheseöle ergab Werte, die sich denen für den Gesamtchlorgehalt nach der Kalk- und Natriummethode dicht näherten. Ein Hexachlorbenzollösung in Paraffinöl ergab jedoch nur einen sehr geringen Teil des anwesenden Chlors als abspaltbares Chlor.

GEPLANTE WEITERE UNTERSUCHUNG:

Nacharbeiten der noch von der Rhenania zu erhaltenden Vorschrift für Chlorbestimmung in Syntheseölen nach der Hydriermethode.

Mai 1943.

III. KONSTITUTION VON SCHMIERÖLEN.

(Dr.G.W.Nederbragt)

UNTERSUCHUNGSTHEMA: DAS CHROMATOGRAPHIEREN VON MINERALÖLEN.

A. Bestimmung der Aktivität von Terrana und Aluminiumoxyd.

EINLEITUNG:

Zur Beurteilung der Aktivität von Terrana und von Aluminiumoxyd wurde nachgeprüft wieviel Oktadecylbenzen diese Pulver aus einer Lösung in aromatfreies Benzin 60/80 adsorbieren, wie dies schon früher für Bleicherde LL und Floridin bestimmt wurde.

ZUSAMMENFASSUNG DER UNTERSUCHUNG:

Behufs der Bestimmung der Aktivität von Terrana und Aluminiumoxyd wurde soviel Oktadecylbenzen in aromatfreies Benzin gelöst, dass die Lösung 0,020 g pro cm3 enthielt. 40 g Pulver wurden 80 cm3 dieser Lösung beigegeben. Nach Schütteln wurde über Glas filtriert und die Konzentration der abfiltrierten Lösung durch Wägen nach Eindampfen bestimmt.

Untersucht wurden: Terrana unbehandelt, Terrana nach Erhitzung während einer halben Stunde auf 300°C und Aluminiumoxyd nach Erhitzung während einer halben Stunde auf 800°C. Die Ergebnisse sind in untenstehender Tabelle mit früheren Messungen an Bleicherde LL und Floridin zusammengestellt worden.

	Oktadecylbenzen in Lösung		
	vor Erdebehandlung g/cm3	nach Erdebehandlung g/cm3	adsorbiert pro Gramm Erde
Bleicherde LL	0,0200	0,0193	0,0014
Idem nach ½ St. auf 300°C	0,0200	0,0184	,0032
Floridin TMC 267	0,0200	0,0196	,0008
Idem verpulv. und ½ St. auf 300°C	0,0200	0,0139	,0122
Terrana TMC 5511	0,0200	0,0146	,0108
~~Idem nach ½ St. auf 300°C~~	~~0,0200~~	~~0,0116~~	~~,0168~~
Aluminiumoxyd nach ½ St. auf 800°C	0,0200	0,0166	,0068

Durch Erhitzung in einem Thermostat auf 120°C bis zur Erhaltung eines konstanten Gewichtes wurde für Bleicherde LL der Wassergehalt auf 8,9% bestimmt. In gleicher Weise wurde für den Wassergehalt von Terrana (TMC 5511) 12,6% gefunden.

~~Durch Adsorptionsmessungen mit Gas wurden vom Herrn~~ W.P.van Oort die Oberflächen der Pulver nach Erhitzung auf 300°C bestimmt. Für Bleicherde LL wurde 32 x 10^4 cm2 pro Gramm, für Floridin 90 x 10^4 cm2 pro Gramm gefunden, während früher für ein Terrana 189 x 10^4 cm2 pro Gramm und für ein

Aluminiumoxyd, dessen Vorbehandlung der unsrigen ungefähr ähnlich war, etwa 80 x 10^4 cm2 pro Gramm festgestellt worden war.

SCHLUSSFOLGERUNG:

Die Menge pro Gramm adsorbierten Oktadecylbenzens ist der Oberfläche annäherend proportional.

B. Spaltung von Mineralöl in Fraktionen.

EINLEITUNG:

Wir haben das aktive Floridin TMC 267, wie bei den im Märzbericht (Seite III 82 ff) beschriebenen Versuchen verwendet, auch weiter für die Spaltung von Mineralölen in Fraktionen angewendet. Untersucht wurden eine Penna Fraktion und dasselbe Öl nach Hydrierung, mit dem Zweck einen Eindruck der Selektivität in bezug auf Aromate bzw. auf Naphtene zu bekommen.

ZUSAMMENFASSUNG DER UNTERSUCHUNG:

Der Behandlung wurden zwei Öle unterzogen, welche zu der vom Herrn Dr.J.J.Leendertse zusammengesetzten Sammlung charakteristischer Ölfraktionen gehören, nämlich die enge Penna Fraktion P IV (10,16 cS bei 100°F und 2,62 cS bei 210°F) und dasselbe Öl nach Hydrierung.

In diesen Versuchen wurden 4,99 bzw. 5,00 g Öl in 20 cm3 Pentan gelöst und durch eine Kolonne mit 60 g Pulver perkoliert. Das Floridin war eine halbe Stunde auf 300°C erhitzt worden. Die Säule wurde mit Pentan nachgewaschen.

Penna IV filtriert über Floridin

Filtrat	Öl	n_D^{20}	Steigzeit in Papier
10 cm3	0,845 g	1,4540	2000 Sek.
10	1,113	1,4550	2140
10	0,822	1,4556	2420
10	0,461	1,4578	2460
10	0,328	1,4593	2485
10	0,287	1,4613	2500
10	0,275	1,4636	2540
~~10~~	~~0,157~~	~~1,4718~~	~~3060~~
10	0,204	1,4834	} 4530
10	0,046	1,5124	
25	0,079	1,5248	12200
75	0,067	1,5364	
100	0,048	1,5426	
Eluat (Chloroform Methanol)	0,257	1,586	

Hydriertes Penna IV, filtriert über Floridin.

Filtrat	Öl	n_D^{20}	Steigzeit in Papier
10 cm3	1,305 g	1,4594	2150 Sek.
10	1,121	1,4603	2340
10	1,16	1,4602	2180
10	0,514	1,4602	2060
10	0,283	1,4602	2340
10	0,221	1,4600	2350
10	0,178	1,4600	2250
10	0,165	1,4610	2700
20	0,034	fest	-
200	1,005		
Eluat (Chloroform Methanol)	Spuren		

Nr.5776-B4

In beigehendem Diagramm ist der Brechungsindex für beide Öle als Funktion der Ausbeute aufgetragen. Beim nicht-hydrierten Penna IV ändert sich der Brechungsindex sehr stark, beim hydrierten fast nicht, was darauf hinweist, dass das verwendete Floridin für Naphtene wenig selektiv ist. Dies stellt sich auch sehr klar heraus wenn man die Viskosität betrachtet.

In obenstehenden Tabellen ist die Zeit angegeben, in der das Öl in einem aus Filter SS 595 geschnittenen Papierstreifen von 1 cm Breite von 2 bis 4 cm Höhe steigt, wenn dieser Streifen mit der Unterseite das Öl berührt. Diese Zeit ist der Viskosität proportional und selbstverständlich ausserdem abhängig von der Oberflächenspannung. Grosse Unterschiede in Steigzeit wie bei den Fraktionen des nicht-hydrierten Penna IV deuten auf grosse Unterschiede in Viskosität hin. Derartige Unterschiede kommen beim hydrierten Penna IV nicht vor, während sich jedoch die grossen Unterschiede in Viskosität zwischen mono- und polyzyklischen Aromaten bei Hydrierung behaupten.

Die aus Penna IV erhaltenen Fraktionen 1, 2 und 3 wurden nach Bestimmung des Brechungsindexes und der Steigzeit zu Muster 43/1645 zusammengefügt; die Fraktionen 4, 5, 6 und 7 zu Muster 43/1646. Die beiden Muster wurden Herrn Dr.J.J.Leendertse zur Analysierung ausgehändigt. Der Bericht über diese Analyse folgt untenstehend:

Analyse:

Es handelte sich hier um kleine Muster (bzw. 3 und 1 cm3) so dass wir uns genötigt sahen für einige Bestimmungen eine Sonderanalysetechnik zu entwickeln.

Nebst der Ringanalyse nach dem Sundry Methods Book E 18 (Bestimmung des n_D, des spezifischen Gewichtes, des Molekulargewichtes und des Anilinpunktes) wurde auch die Messung der Dispersion durchgeführt und eine genaue Elementaranalyse gemacht.

Durch Ausführung der beiden letztgenannten Bestimmungen konnte eine grössere Gewissheit über den Aromatgehalt erhalten werden als mit der Ringanalyse allein.

Durchführung der Messungen:

Brechungsindex und Dispersion sind mit Hilfe des Pulfrich Refraktometers (20°C) bestimmt worden. Für die Bestimmung des spez. Gewichtes verwendeten wir speziell für diesen Zweck konstruierte Pyknometer von 1 cm3 Inhalt; die mit diesen Apparaten erreichte Genauigkeit betrug etwa 0,0003.

Für die Anilinpunktbestimmung wurde ein Apparat verwendet, das mit einer Füllung von 0,2 - 0,3 cm3 des zu untersuchenden Öls befriedigende Resultate ergab.

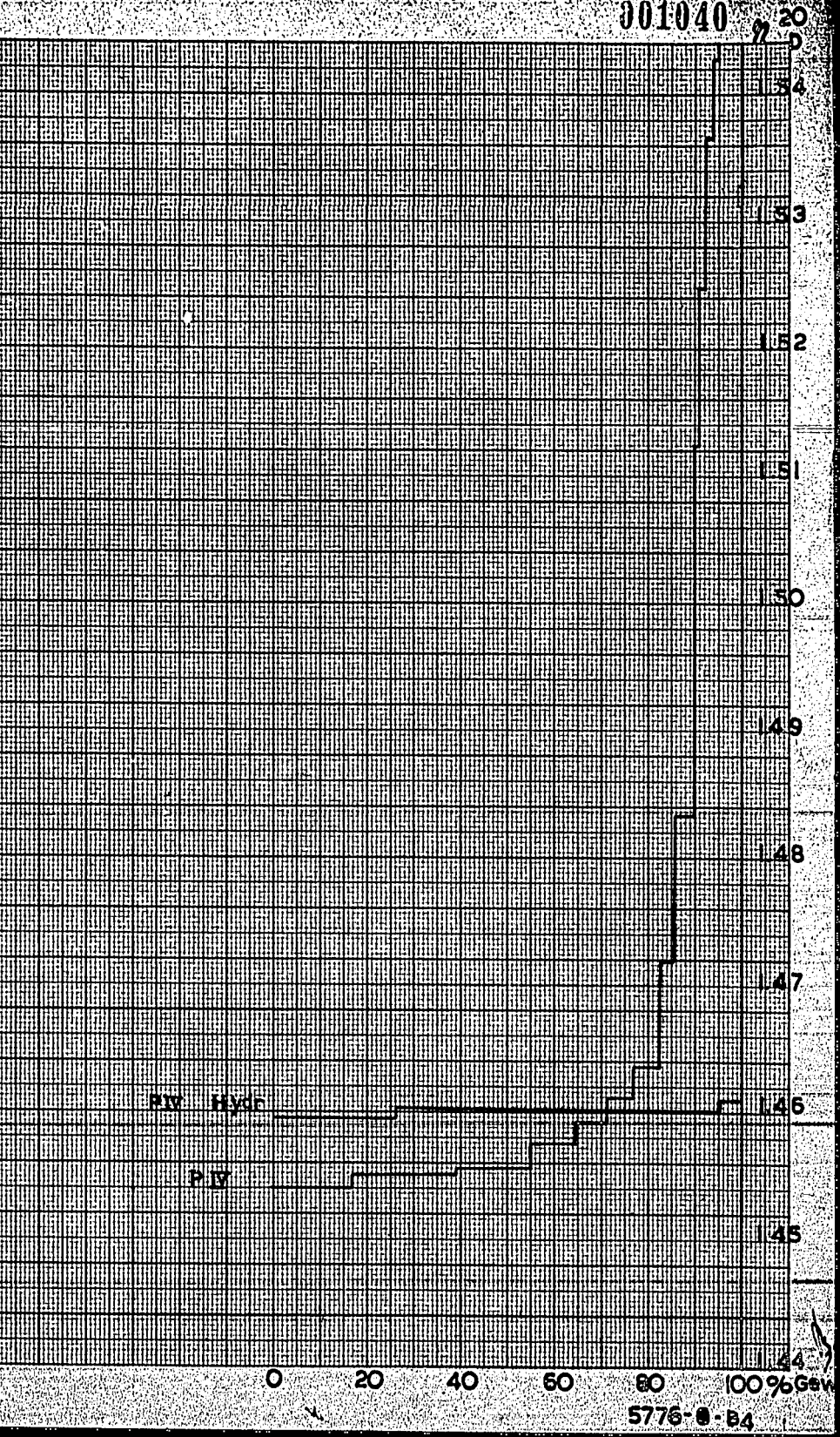
Der Molekulargewicht wurde ebullioskopisch mit Benzen als Lösungsmittel bestimmt. In Abweichung von der üblichen Arbeitsweise wurde jedoch im Zusammenhang mit der verfügbaren Substanzmenge nur ein Punkt der Konzentration-Molekulargewichtkurve bestimmt und zwar bei niedriger Konzentration (Siedepunktserhöhung etwa 0,1°C). Die Erfahrung hat gelehrt, dass die auf diese Weise ermittelten Werte im allgemeinen bis auf 1 - 2% mit den in üblicher Weise bestimmten Molekulargewichten bei unendlicher Verdünnung übereinstimmen.

Die genaue Elementaranalyse wurde in der hierfür üblichen Weise ausgeführt (Wasserstoffgehalt bis auf etwa 0,03% zuverlässig). Vor der eigentlichen Untersuchung wurde in beiden Mustern noch mit Schwefelsäure und Formaldehyd auf Aromate reagiert.

Ergebnisse:

Die Ergebnisse der Bestimmungen und die hieraus abgeleitete Zusammensetzungszahlen sind in Tabelle I aufgeführt. In dieser Tabelle findet man auch die Zahlen der für die chromatographische Untersuchung gebrauchten P IV - Fraktion, die Zahlen der daraus durch schwache Hydrierung erhaltenen "P IV nach Vorhydrierung" und die Zahlen des nach vollständiger Hydrierung von P IV entstandenen Produktes.

Es soll hierbei noch bemerkt werden, dass die Ringzusammensetzung nach Methode E 18 auf zwei Weisen berechnet worden ist, an erster Stelle mit dem Molekulargewicht der bei den Bestimmungen gefunden worden ist, und weiter mit einem Molekulargewicht, das 15-18 Einheiten höher ist (die in der Tabelle eingeklammerten Zahlen). Dies liegt der Tatsache zu Grunde, dass die Diagramme von Methode E 18 sich noch auf die kryoskopische Molekulargewichtsbestimmung in Naphtalin mit einer Normalgefrierpunktserniedrigung von 1,0°C gründen; die Resultate dieser Bestimmungen sind für paraffinische Öle wie das Penna Öl höher als die Molekulargewichte bei unendlicher Verdünnung, wie diese annäherend bei der ebullioskopischen Methode gefunden werden. Ein Unterschied von 15-18 Punkten ist für diese P IV Fraktion annehmbar. Wie aus der Tabelle ersichtlich bedeutet dies ein Unterschied von 1 bis 2% in den Ergebnissen für den Prozentsatz C in Aromat-, Naphten- und Paraffinstruktur und ein Unterschied 0,1 in der Ringenanzahl pro Molekül. Zufolge dieser Tatsache und mit den Ungewissheiten, welche noch in der Ringanalyse stecken, ist es schwierig ein positives Urteil über das wohl oder nicht anwesend-sein-von-Aromat-in-Muster-43/1645-und-über-Aromatunterschiede zwischen Muster 43/1646 und der ursprünglichen P IV Fraktion auszusprechen, um so mehr als es sich hier um verhältnismässig kleine Aromatgehalte handelte.



20
1.54
1.53
1.52
1.51
1.50
1.49
1.48
1.47
1.46
1.45
1.44
PIV Hydr
PIV
0
20
40
60
80
100%Gew
5776-8-B4

Die Daten für die spezifische Dispersion und den Wasserstoffgehalt haben auf diesem Punkte mehr Gewissheit gegeben. Die spezifische Dispersionen (x 10^4) sind für die Muster 43/1645 und 1646 99 bzw. 102, und also bestimmt höher als die der völlig gesättigten Penna Fraktion (97). Dies weist also auf die Anwesenheit von Aromaten hin, auch im Muster 43/1645. Da Penna IV nach Vorhydrierung bei einem wirklichen Prozentsatz C-Atome in Aromatstruktur von 7% (aus dem Wasserstoffgehalt vor und nach Hydrierung abgeleitet) eine spezifische Dispersion 110 aufwies, kann der Aromatgehalt der Muster auf 1 bzw. 3% C in Aromatstruktur geschätzt werden. Diese Zahlen werden noch bestätigt durch Vergleich des Wasserstoffgehaltes und der spez. Refraktion mit den uns über den Zusammenhang von Wasserstoffgehalt und spez. Refraktion völlig gesättigter Erdölfraktionen zur Verfügung stehenden Daten. Dass dieser Vergleich zu reellen Ergebnissen führt, zeigt sich aus dem Resultat für P IV nach Vorhydrierung, wo der Aromatgehalt auf 6 bis 7% geschätzt wurde, während er 7% betrug (aus Wasserstoffgehalt vor und nach Hydrierung).

SCHLUSSFOLGERUNGEN:

Das bei der chromatographischen Untersuchung von Penna Fraktion P IV erhaltene Muster 43/1645 enthält noch 1 bis 2% C Atome in Aromatstruktur und ist im ganzen etwas weniger zyklisch als der Ausgangsprodukt.

Das zweite Muster (43/1646) enthält schon 3 - 4% C-Atome in Aromatstruktur und stimmt in gesamt-zyklischem Charakter mit dem Ausgangsprodukt überein. Keiner der beiden Produkte weicht übrigens stark von einer mittleren monozyklischen Zusammensetzung ab.

GEPLANTE WEITERE UNTERSUCHUNG:

Wir werden nachprüfen wieviel Oktadecylbenzen von einem Pulver aus Lösungen von verschiedenen Konzentrationen adsorbiert wird.

m/Tabelle.

TABELLE.

	Muster Nr. 43/1645 (Fraktion 1+2+3)	Muster Nr. 43/1646 (Fraktion 4+5+6+7)	P IV	P IV nach Vorhydrierung	P IV nach Hydrierung
n_D^{20}	1,4577	1,4628	1,4694	1,4683	1,4596
$d^{20}/_4$	0,8245	0,8335	0,8425	0,8411	0,8309
$\frac{n^2-1}{n^2+2} \cdot \frac{1}{d}$ (20°)	0,3308	0,3304	0,3308	0,3307	0,3294
$\frac{n_F-n_C}{d} \times 10^4$	99	102	-	110	97
Molekulargewicht (ebull. in C_6H_6)	305	(305 angenommen bei Berechnungen)	297	(297 angenommen bei Berechnungen)	297
Anilinpunkt, °C	102,5	95,9	93,2	94,2	101,4
% H	14,34	14,08	-	13,84	14,29
% C	85,58	85,80	-	86,02	85,71
Methode E 18:					
% C in Paraffinstruktur	80 (79)	76 (75)	75 (74)	76 (74)	73
in Naphtenstruktur	20 (19)	20 (19)	19 (19)	19 (20)	27
in Aromatstruktur	0 (2)	4 (6)	6 (7)	5 (6)	0
Anzahl Ringe pro Molekül	0,7 (0,8)	0,9 (1,0)	0,9 (1,0)	0,9 (1,0)	1,0
Formaldehyd-Schwefelsäure Reaktion auf Aromat	deutlich positiv	stark positiv	-	stark positiv	nahezu negativ
% C in Aromatstruktur abgeleitet aus:					
Wasserstoffgehalt vor und nach Hydrieren	-	-	-	7	-
spezifische Dispersion	1	3	-	-	-
Schätzung auf Grund der spez. Refraktion und % H in Vergl. zu spez. Refr. und % H in gesättigten Produkten	1-2	4	-	6-7	-

Mai 1943.

V. PAPIERLEIMUNG.

(Drs.H.J.Tadema).

UNTERSUCHUNGSTHEMA: PAPIERLEIMUNG MIT LUBEX UND DARAUS ERHALTENEN PRODUKTEN.

ZUSAMMENFASSUNG DER UNTERSUCHUNG:

1. Leimversuche auf der Maschine.

Ein früher ausgeführter Maschinenversuch mit 2% Firnagralkonzentrat ergab eine weniger gute Leimung, wahrscheinlich weil der geleimte Papierbrei zu lange gestanden hatte (siehe Seite V-47). Dieser Versuch wurde nun mit frisch geleimtem Stoff wiederholt. Der Kraftzellulose wurden 10% Braunschliff zugesetzt, damit das Papierblatt gleichmässiger und dichter werde. Ausserdem wurde mit 0,75% Siriusbraun und 0,1% Auramin O (gelb) gefärbt, da die Faser an sich eine ziemlich helle Farbe hat. In dieser Weise wurde eine schöne braune Farbe erzielt. Die Leimung erfolgte durch Zusatz von 2% mit 20% Kolophonium emulgiertem Firnagralkonzentrat. Wie auch früher wurden nur 25 g Aluminiumsulfat pro kg Trockenstoff für die Präzipitierung benutzt um einen Überschuss an Al im Papier zu vermeiden. Mit 2 cm3 H_2SO_4 (pro kg Trockenstoff) wurde der p_H auf 4,4 gebracht. Die Farbstoffe wurden eher zugegeben als die Leimemulsion. Beim nachherigen Präzipitieren mit Al-Sulfat werden sie dann gut fixiert.

Die früher bereits gemachte Beobachtung, dass das Umlaufwasser sich etwas alkalischer einstellt als der zugesetzte Papierbrei, wurde bestätigt (p_H 4,9 statt 4,4). Solange diese Einstellung noch nicht erreicht worden war, wies das Papier ziemlich viel dünne Stellen auf, aber auf die Dauer verschwanden diese fast völlig.

Die Wasserdurchlässigkeit dieses Papiers betrug 112 Sek. (umgerechnet auf 100 g/m2) gegen 80 Sek. beim vorigen Versuch. Mit diesem frisch geleimten Brei wurde also tatsächlich eine bessere Leimung erzielt. Die gefundene Zeit (112 Sek.) stimmt gut mit den bei Handsiebversuchen gefundenen Werten überein. (Siehe unter 2).

2. Leimversuche im Laboratorium.

a. Einfluss des Leimgehaltes.

Es wurde bereits früher erörtert, dass die Linie, die das Verhältnis zwischen Leimfestigkeit und Leimgehalt oder zugesetzter Leimmenge bei Sulfitzellulose angibt, eine Gerade war, dass jedoch bei Kraftzellulose ein abweichendes Verhalten festgestellt wurde. Sowohl mit Kolophonium wie mit Firnagralkonzentrat haben wir nun Papiere aus Kraftzellulose hergestellt mit Leimmengen, die zwischen 0,1 bis 3,0 Gew.% variieren (siehe Diagramm 5778-B4).

001044

Für beide Leimstoffe zerfällt das Diagramm in zwei Teile. Bei geringen Prozentsätzen nimmt die Leimung mit der angewandten Menge zu und zwar linear. Über einen gewissen Gehalt hinaus ändert sich die Wasserdurchlässigkeit nur noch wenig mit der Leimmenge. Vergleicht man nun das Konzentrat mit dem Harz, so sieht man, dass Kolophonium bei geringeren Prozentsätzen viel besser ist. Zur Erzielung einer Leimungszeit von 60 Sek. ist z.B. etwa die zweifache Konzentratmenge nötig. Bei Mengen über ½% ändert sich dies und zwar immer mehr zu Gunsten des Konzentrates. Dies kommt besonders zum Ausdruck wenn man die erzielte Leimung bei ein und derselben Menge Leimstoff vergleicht. Bei Zusatz von 1% ist Kolophonium nur noch wenig besser, während über 2% das Konzentrat eine bessere Leimung ergab.

Für die Praxis bedeutet dies, dass gerade in den Fällen, wo eine hohe Leimfestigkeit verlangt wird, der Harz vorteilhaft durch das Konzentrat ersetzt werden könnte. Gerade in diesen Fällen wäre also eine grosse Harzersparung möglich. Falls mit einer geringen Leimung fürlieb genommen wird, wird der Ersatz durch Konzentrat weniger vorteilhaft, aber dann ist die zu ersparende Harzmenge doch auch nur gering.

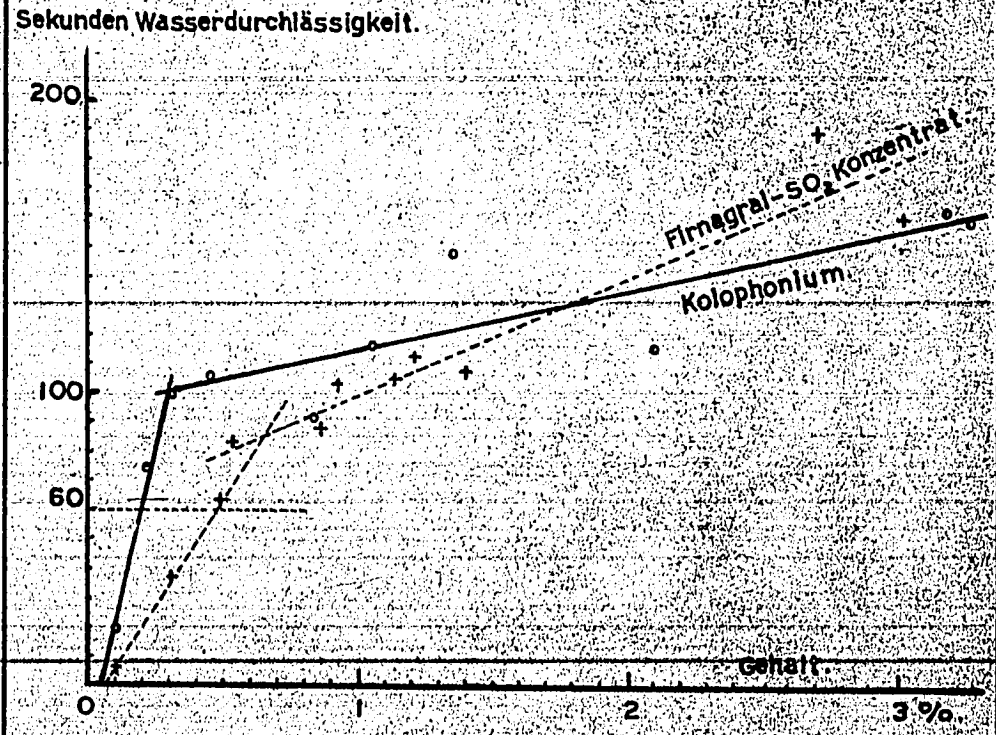
Der beobachtete Verlauf der Leimung mit der Menge Leimstoff dürfte dadurch erklärt werden, dass im ersten, steilen Teil des Diagramms die Poren des Papiers mit wasserabstossenden Teilchen bedeckt werden und zwar der zugesetzten Menge proportional. Bei einer bestimmten Menge (etwa ½%) sind die an den Kapillarwänden in Frage kommenden Stellen vollständig bedeckt und werden grössere Leimmengen dann auf irgendeine andere Weise gebunden. Letzteres wäre möglich entweder durch Vergrösserung bereits vorhandener Teilchen oder durch Setzung an Stellen wo sie weniger Einfluss auf die Eindringung von Wasser ausüben könnten.

b. Einfluss des Füllstoffes.

Zur Prüfung inwiefern die Leimung mit Lubex durch Füllstoff im Papier beeinflusst wird, haben wir einige Papiere mit Kaolinzusatz hergestellt. Mit ungebleichtem Sulfit und Braunschliff wurden die folgenden Resultate erzielt:

Leimstoff	Füllstoff	Wasserdurchlässigkeit
1% Kolophonium	kein	200 Sek.
1% "	10% Kaolin	250 "
1% SO_2-Konzentr.	kein	90 "
1% " "	10% Kaolin	110 "

In beiden Fällen gab die Verwendung von Füllstoff also einige Verbesserung. Wir glauben hieraus folgern zu dürfen, dass die bisher gefundenen Ergebnisse im grossen ganzen auch für Papiere mit Füllstoff gelten werden.


Sekunden Wasserdurchlässigkeit.
200
100
60
0
1
2
3 %
Gehalt.
Firnegral-SO_2 Konzentrat.
Kolophonium

3. Chemische Umsetzung.

Bei den früher beschriebenen Versuchen verlief die Umsetzung mit Phosgen oder Cl-ameisensaurem Ester schlecht. Es gibt jetzt noch eine Möglichkeit, dass Ureumchlorid (NH_2COCl) besser reagieren werde. Wiederholte Bereitungsversuche blieben jedoch erfolglos. Es wurde nicht geprüft welchem Umständen dies zuzuschreiben ist, da dies zu weit ausserhalb unseres Planes liegen würde.

SCHLUSSFOLGERUNGEN:

Ein Maschinenversuch ergab, dass mit einem frisch geleimten Grundstoff (Kraftzellulose + 10% Braunschliff; 2% Firnagralkonzentrat) eine bessere Leimung erzielt wird als mit einem geleimten Papierbrei, der längere Zeit gestanden hat.

Handsiebversuche, bei denen Kraftzellulose als Grundstoff angewandt wurde, erwiesen, dass die Leimfestigkeit sowohl mit Kolophonium wie mit Firnagralkonzentrat bei zunehmenden Konzentrationen im Anfang schnell ansteigt um danach in geringerem Masse zuzunehmen; Kolophonium gibt bei geringeren Konzentrationen höhere Zahlen als Firnagralkonzentrat; bei höheren Konzentrationen ($>2\%$) gilt gerade das Gegenteil.

GEPLANTE WEITERE UNTERSUCHUNG:

1. Maschinenversuche mit Sulfitzellulose, Holzschliff und altem Papier.
2. Einfluss der Satinierung auf die Leimung.
3. Nähere Prüfung der Oxydation von Firnagral mit KOH-Schmelze.