

002806

III. Konstitution von Schmierölen
(Allgemein)

Dr. A. Schaafma

3996-301301 cfa

137

MÄRZ 1942

III - I.

III. KONSTITUTION VON SCHMIEROELEN
(ALLGEMEIN)

(Dr. A. Schaafsma)

Die mit dieser Untersuchung betraute Arbeitsgruppe fing im Monat März 1942 ihre Arbeit an. Zunächst war ein Schema für die Untersuchung zu entwerfen und festzusetzen, in welche Richtungen sie sich am besten bewegen könnte. Dazu wurde an erster Stelle mit verschiedenen Sachverständigen auf dem Gebiete der Schmieröluntersuchung im Amsterdamer Laboratorium Fühlung genommen. Weiter wurde mit einigen Herrn der Prüfstation ("Proefstation Delft") der B.P.M., wo man besonders mit allen mit Schmierproblemen zusammenhängenden praktischen Fragen vertraut ist, Rücksprache gehalten.

Die auf diese Weisen erhaltenen Daten wurden gegenseitig verglichen, und an Hand derer wurde ein vorläufiges Schema für die Untersuchung aufgesetzt.

Schliesslich wurde geprüft, wie die Punkte dieses Schemas am besten experimentell im Rahmen der betreffenden Arbeitsgruppe durchzuführen wären und in welcher Reihenfolge mit den verschiedenen Unterteilen angefangen werden sollte.

Das endgültige Schema für den Plan der experimentellen Arbeit, wovon inzwischen einige Punkte bereits in Angriff genommen sind, werden wir im nächsten Monatsbericht näher besprechen.

APRIL 1942

III - 2 -

III. KONSTITUTION VON SCHMIERÖLEN. (ALLGEMEIN)

(Dr. A. Schaafsma)

Im Anschluss an die Vorbesprechungen, von denen in unserem Monatsbericht über März die Rede war, möchten wir jetzt das Schema für die experimentelle Arbeit näher besprechen und angeben wie wir zu diesem Schema gekommen sind.

Man kann sich erstens fragen, welches Resultat wir von einer eingehenden Untersuchung über die Konstitution von Schmierölen eigentlich erwarten könnten. Darauf wäre zu antworten, dass man hoffen dürfte, ausfindig zu machen welche Typen von Molekülen besonders günstige Eigenschaften für Schmierzwecke besitzen.

Der nächste Schritt würde dann sein, diese erwünschten Molekültypen entweder aus natürlichem Erdöl abzusondern oder zu synthetisieren, um die gewonnene Erfahrung praktisch verwerten zu können und so bessere Resultate zu erzielen. Derartige besondere Produkte werden jedoch immer verhältnismässig teuer sein und es lässt sich somit schliessen, dass nur bestimmte Anwendungsgebiete, wo an sich schon Bedarf an einem besseren Schmiermittel vorliegt und die ein verhältnismässig grosses Absatzgebiet bedeuten, in Frage kämen.

Mit den Herren der Prüfstelle Delft haben wir die verschiedenen Anwendungsgebiete der Schmieröle in dieser Hinsicht kritisch geprüft und sind dabei zu der Schlussfolgerung gekommen, dass Schmieröl für Benzinmotoren (insbesondere Flugzeugmotoren), Dampfzylinder und grosse Dieselmotoren für unsere Untersuchung den weitaus wichtigsten Gegenstand bilden würde.

Man kann nun fragen, welche die wichtigsten Anforderungen sind, die bei diesen Anwendungen an das Schmiermittel gestellt werden, um dann daraus zu schliessen, welche Eigenschaften zur Prüfung bei unserer Untersuchung in Betracht kämen. Man findet dann, dass folgende Punkte von wesentlicher Bedeutung sind :

- 1) verhältnismässig niedriger Erstarrungspunkt
- 2) flache Temperatur-Viskositätskurve
- 3) geringe Flüchtigkeit (d.h. in erster Näherung möglichst hohes Molekulargewicht bei gegebener Viskosität)
- 4) hohe Oxydationsbeständigkeit; günstiges rheologisches Benehmen der Oxydationsprodukte; schlammtragende Wirkung
- 5) geringe Korrosion auf Bleibronze und Eisen
- 6) gute Ausbreitung über Metalloberflächen.

Als nächsten Schritt wären somit jetzt Messverfahren für diese verschiedenen Eigenschaften anzugeben; zuvor wäre es jedoch erwünscht, einmal zu überlegen, welche Arten von Substanzen Gegenstand der Untersuchung sein würden, da in dieser Wahl bereits gewisse Konsequenzen für die zu entwickelnden Messverfahren enthalten sind.

Die Substanzen, die wir zu untersuchen beabsichtigen, können in vier Gruppen geordnet werden:

- I. Technische Schmieröle von aus der Praxis bekannter Qualität, deren Untersuchung gewissermaßen dazu dienen würde, unsere Messverfahren auf Korrelation mit der Praxis zu prüfen.
- II. Bestimmte Bestandteile von natürlichem Schmieröl, die durch verschiedene Verfahren (wie z.B. die von der Rhenania angegebenen, nämlich Chromatographie, Destillation und Extraktion) daraus hergestellt worden sind.
- III. Reine Kohlenwasserstoffe von verschiedenen Typen und genau bekannter Struktur. Die Untersuchung dieser Substanzen dürfte über den Einfluss des Molekültypus auf die Schmierwirkung eingehende Auskunft erstatten.
- IV. Synthetische Produkte, wovon man zwar nicht sagen kann, dass der Molekültypus genau in allen Einzelheiten bekannt ist, aber von denen doch die allgemeine Kennzeichnung der Molekülart auf Grund des Syntheseverfahrens gegeben ist.

Es ist klar, dass die dritte Gruppe, die übrigens für das Ziel der Untersuchung überaus wichtig ist, eine erhebliche Einschränkung der zu wählenden Messverfahren verursacht. Die reinen hochmolekularen Kohlenwasserstoffe werden immer in nur sehr beschränkter Quantität zur Verfügung stehen und somit sollen die Messverfahren für die obengenannten sechs Punkte so ausgearbeitet werden, dass mit ganz kleinen Mengen Öl gearbeitet werden kann; es sollen gewissermaßen semi-Mikroverfahren entwickelt werden.

Überblicken wir jetzt, welche Teile der Untersuchung zuerst angefasst werden sollen, gerade weil sie eine verhältnismässig lange Entwicklungszeit fordern werden, so finden wir, dass zunächst die Synthese der reinen Kohlenwasserstoffe (III) und die Entwicklung der Messverfahren für Temperatur-Viskositäts-Verhalten (2), Oxydationsbeständigkeit (4), Korrosion (5) und Ausbreitung über Metalloberflächen (6) in Betracht kommen.

Dementsprechend sind verschiedene Herren bereits mit der Durchführung dieser Teile der Arbeit betraut worden und haben auch schon damit angefangen, nämlich Herr Dr. Verberg mit der Kohlenwasserstoffsynthese, Herr Dr. Nederbragt mit den Viskositätsstudien und Herr van der Zijden mit den Untersuchungen über Oxydationsbeständigkeit, Korrosion und Ausbreitung über Metalloberflächen.

Selbstverständlich werden wir allmählich auch die anderen Punkte in Angriff nehmen und versuchen, die Entwicklung der ganzen Untersuchung möglichst harmonisch zu gestalten.

III. KONSTITUTION VON SCHMIEROELEN.

III - 5 -

(Dr. G. Verberg)

UNTERSUCHUNGSTHEMA : SYNTHESE VON REINEN KOHLENWASSERSTOFFEN.EINLEITUNG :

Bei der Wahl der zu synthetisierenden reinen Kohlenwasserstoffe kann man vom Standpunkte der Gesamtuntersuchung aus auf zwei ganz verschiedene Weisen vorgehen.

a) Man kann von unseren Kenntnissen des natürlichen Schmieröls ausgehen, aus denen sich ergibt, dass man es zwar mit einem sehr komplizierten Gemisch zu tun hat, aber auch auf Grund der Ringanalysendaten sagen kann, dass darin bestimmte Strukturelemente vorkommen (mehr oder weniger verzweigte Kohlenstoffketten verschiedener Länge, aromatische und naphthenische Ringsysteme).

Zwar wissen wir nicht wie diese Elemente in den wirklich vorkommenden Molekülen zusammengefügt sind, aber wir kennen dagegen wohl die Grösse des mittleren Molekulargewichtes.

Man kann sich nun als Ziel setzen, bestimmte charakteristische Moleküle des richtigen Molekulargewichts zu synthetisieren, in denen die genannten Strukturelemente in genau bekannter, verschiedener Weise zusammengefügt sind.

b) Man kann, falls man auf Grund irgendwelcher Betrachtungen über die Schmierung eine Vorstellung von günstigen Molekültypen für Schmierungszwecke hat, versuchen gerade diese Typen durch Synthese herzustellen.

Augenblicklich werden wir zwar anscheinend hauptsächlich in der erstgenannten Art vorgehen, werden jedoch die zweite Methode dabei nicht unberücksichtigt lassen. So werden wir zum Beispiel ohne weiteres diejenigen Arten von Molekülen ausschalten, wovon auf Grund der Erfahrung bekannt ist, dass sie wenig günstige Eigenschaften haben, wie z.B. sehr stark verzweigte Aliphate oder hoch aromatische Produkte. Im allgemeinen werden wir uns an erster Stelle auf mehr oder weniger gestreckte Moleküle beschränken.

Um die auch dann an sich noch äusserst grosse denkbare Zahl der Möglichkeiten für Synthese einzuschränken, ist es gut, sich folgendes zu überlegen :

- 1) Wir müssen Substanzen herstellen, deren Struktur, wo möglich, sicher bekannt ist und die wirklich ordentlich rein sind.
- 2) Wir müssen von jedem Präparat vorzugsweise etwa 100-200 g herstellen.

3) Es wäre gerade für Vergleichszwecke wünschenswert, die verschiedenen Präparate so zu wählen, dass alle eine gleich grosse Anzahl C-Atome im Molekül hätten.

Diese drei Anforderungen wirken sehr stark einschränkend, da nunmehr diejenigen Synthesemethoden in Betracht kommen, für die unzweideutig die Struktur der resultierenden Produkte feststeht und die eine nicht zu kleine Ausbeute zeigen. Weiter ist es bei der Synthese hochmolekularer Produkte angebracht, von Basissubstanzen mit nicht zu niedrigem Molekulargewicht auszugehen. Diese Ausgangsmaterialien sollen dann aber entweder rein vorhanden sein, oder sich ziemlich gut reinigen lassen. Die an sich schon nicht sehr grosse Zahl von Handelsprodukten, die dieser Anforderung genügen, dürfte durch die heutige Sachlage noch erheblich eingeschränkt worden sein.

Auf Grund eines eingehenden Studiums der Literatur, wobei die ebenerwähnten Ueberlegungen mit in Betracht gezogen wurden, schlossen wir, dass es am günstigsten wäre, die Zahl der Kohlenwasserstoffatome auf 36 zu wählen und zu versuchen folgende C₃₆ Kohlenwasserstoffe herzustellen :

- ein aliphatischer Kohlenwasserstoff mit gerader C-Kette
- zwei aliphatische Kohlenwasserstoffe mit verzweigter C-Kette und sehr verschiedenem Verzweigungsgrad
- zwei gemischt aliphatisch-aromatische Kohlenwasserstoffe mit einem Ring, bzw. zwei Ringen
- zwei gemischt aliphatisch-hydroaromatische Kohlenwasserstoffe mit einem Ring bzw. zwei Ringen.

Mit der Beschaffung und Herstellung oder Reinigung der Ausgangsmaterialien für diese Synthesen waren wir im vergangenen Monat beschäftigt. Im nächsten Monatsbericht hoffen wir näher auf die von uns vorgesehenen Synthesemethoden eingehen zu können, da wir dann genauer über die Möglichkeit, bestimmte Ausgangsprodukte zu erhalten, unterrichtet sein werden.

III. KONSTITUTION VON SCHMIEROELEN.

(Dr. G. W. Nederbragt)

III -7-

UNTERSUCHUNGSTHEMA : APPARATUR ZUR BESTIMMUNG VON VISKOSITÄTEN
BEI TEMPERATUREN BIS ZU ETWA 350°C.EINLEITUNG.

Im allgemeinen Teil des vorigen Berichtes betreffend die Konstitution von Schmierölen (Aprilbericht III, 3) haben wir die Entwicklung der Messverfahren für Temperatur-Viskositäts-Verhalten als einen zuerst auszuführenden Punkt angedeutet.

Bei dieser Untersuchung sind vor allem die nachfolgenden Fragen zu lösen :

- 1) Welcher Typ Viskosimeter ist für unseren Zweck am geeignetsten?
- 2) Wie wird eine konstante hohe Temperatur erzielt ?

ad 1) Für die Viskositätsbestimmungen von Schmierölen und dgl., wovon nur eine beschränkte Menge zur Verfügung steht und deren Bestimmung über ein grosses Temperaturgebiet möglich sein muss, kommen u.E. nur in Betracht :

- a) Apparate mit einer Ausströmkapillare
- b) Apparate mit einem Fallkörper.

Um einen Eindruck über die Vor- und Nachteile dieser beiden Type Viskosimeter zu gewinnen, wurde geprüft von welcher Grössenordnung die zu messenden Viskositäten sind. Darauf wurden die Abmessungen für beide Type Viskosimeter berechnet und die mit diesen Viskosimetern zu erwartenden Fehler geschätzt.

ZUSAMMENFASSUNG DER UNTERSUCHUNG :

Erk und Eck ¹⁾ haben nachgewiesen, dass der Temperatur-Viskositätsverlauf von Ölen gut mit der Gleichung von Vogel

$$\log \eta - \log C = \frac{A}{t + t_0}$$

beschrieben werden kann.

Für Golden Shell Heavy und für zwei reine Kohlenwasserstoffe wurden die Konstanten dieser Gleichung aus dem Viskositätsverlauf zwischen 20 und 100°C berechnet, danach wurde bis 350°C extrapoliert. Differentiierung der Gleichung ergab ausserdem den Temperaturkoeffizienten der Viskosität bei dieser hohen Temperatur.

¹⁾ Phys. Z. 37, 113, 1936

Obwohl Extrapolierung über ein so grosses Temperaturgebiet gefährlich ist, ist doch anzunehmen, dass die gefundenen Werte bei der Berechnung der Abmessungen der erforderlichen Apparatur von Nutzen sein können.

	250°C		350°C	
	η	$\frac{1}{\eta} \frac{d\eta}{dt}$	η	$\frac{1}{\eta} \frac{d\eta}{dt}$
Golden Shell Heavy	1,3 c.p.	.010	.6 c.p.	.006
16 n. Butylhentriakontan $C_{35}H_{72}$.8	.006	.5	.004
Dihydrodiisoamylanthrazen $C_{24}H_{32}$.4	.012	.15	.007

Für die Messung einer Viskosität von etwa 0,1 c.p. kann eine Ausströmkapillare mit 0,2 mm Durchmesser verwendet werden. Falls die Höhendifferenz zwischen den Niveaus und die Kapillarlänge beide ungefähr 10 cm sind, beträgt die Hagenbachkorrektur etwa 1%. Für ein Volumen von 2 c.c. beträgt die Ausströmzeit etwa 8 Minuten (berechnet nach dem Poiseuille'schen Gesetz).

Die Abmessungen eines Apparates mit Fallkörper können mit der folgenden Formel berechnet werden (siehe Heinze 8):

$$\eta = t (\gamma_v - \gamma_o) g \frac{d \delta^3}{s \left\{ 3 (d + 2\delta)^2 + (2\delta)^2 \right\}}$$

wobei

- η = Viskosität
- t = Fallzeit
- s = Fallweg
- d = Durchmesser Fallkörper
- γ_v = Dichte Fallkörper
- γ_o = Dichte Oel
- δ = Spaltenweite.

Bei einem magnetisch aufzuziehenden Fallkörper aus Eisen mit $d = 1$ mm wird bei einem Fallweg von 20 cm und einer kleinsten Fallzeit von 30 sek. die Spaltenweite, benötigt zur Messung der niedrigen Viskositäten bei hohen Temperaturen, 0,03 mm.

Wenn die Kapillare aus praktischen Gründen aus Glas hergestellt ist, ändert sich infolge einer Verengung der Spalte die Bruchzahl in obenstehender Formel zwischen 20 und 350°C um 10%. Wird ein Fallkörper mit grösserem Durchmesser gewählt, so wird diese Abweichung noch grösser.

SCHLUSSFOLGERUNG.

Aus den Berechnungen geht hervor, dass sowohl ein Apparat mit Ausströmkapillare wie ein Apparat mit Fallkörper zur Bestimmung der zu erwartenden Viskositäten technisch ausführbar bleibt. Im letzteren Fall werden jedoch der Ausführung des Fallkörpers und der umgebenden Kapillare infolge der geringen Spaltenweite hohe Anforderungen gestellt, während ausserdem die Ausdehnungskoeffizienten möglichst gleich sein müssen.

GEPLANTE WEITERE UNTERSUCHUNG.

Es soll geprüft werden wie für die beiden Type Viskosimeter eine konstante hohe Temperatur zu erzielen ist (siehe oben unter 2)).

Mai 1942.

IFI - 10

III. KONSTITUTION VON SCHMIEROELEN.

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

(M.J. v.d. Zijden)

EINLEITUNG:

Bei der Schmiermitteluntersuchung nach dem Arbeitsplan werden im allgemeinen die erhaltenen Muster klein sein. Es ist also wichtig bei der Untersuchung nach der Oxydationsbeständigkeit, Korrosion und Ausbreitung über Metalloberflächen der bei der Allgemeinen Untersuchung erhaltenen Produkte eine spezielle Apparatur zu entwickeln.

Für die Ausführung dieser Apparate wurden im Laufe dieses Monats verschiedene Möglichkeiten erwogen.

Oxydationsbeständigkeit.

Bei der Prüfung der Oxydationsbeständigkeit von Schmierölen nach den üblichen Methoden wird im allgemeinen bei verhältnismässig niedrigen Temperaturen gearbeitet. Es kommt uns jedoch vor, dass bei Motoröl die bedeutendste Veränderung bei verhältnismässig hohen Temperaturen auftritt. Es ist also wünschenswert die Oxydationsbeständigkeit der zu prüfenden Produkte auch bei verhältnismässig hohen Temperaturen zu untersuchen. Weiter wäre es nützlich um nicht wie üblich bei einer bestimmten Temperatur, sondern bei einer Reihe Temperaturen zu arbeiten, da es sehr gut möglich wäre, dass die Klassifizierung nach Oxydationsbeständigkeit von Schmiermitteln mit der gewählten Oxydationstemperatur variiert.

Weiter erscheint es uns erwünscht Näheres zu erfahren betreffend das rheologische Verhalten der Produkte, die sich durch Oxydation des untersuchten Schmiermittels bilden.

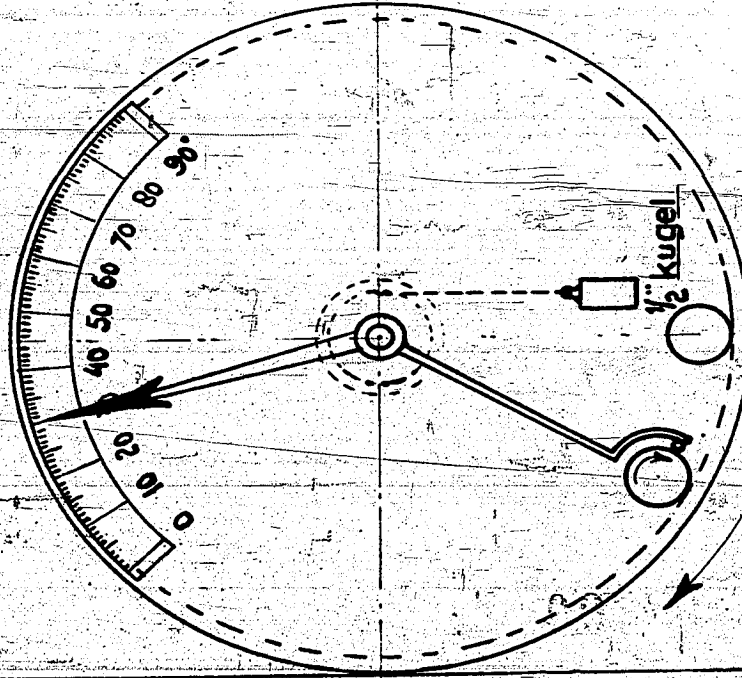
Der zu entwerfenden Apparatur möchten wir also die nachfolgenden Anforderungen stellen:

1. Es soll möglich sein mit der Apparatur sehr kleine Muster zu prüfen (z.B. 5 - 10 ccm).
2. Die Temperatur, wobei gealtert wird, soll variiert und hoch gesteigert werden können. Dabei wurde an eine Strecke von z.B. 200°C bis 300°C gedacht.
3. Eine Viskositäts- oder plastizitätsmessung der Oxydationsprodukte soll möglich sein.

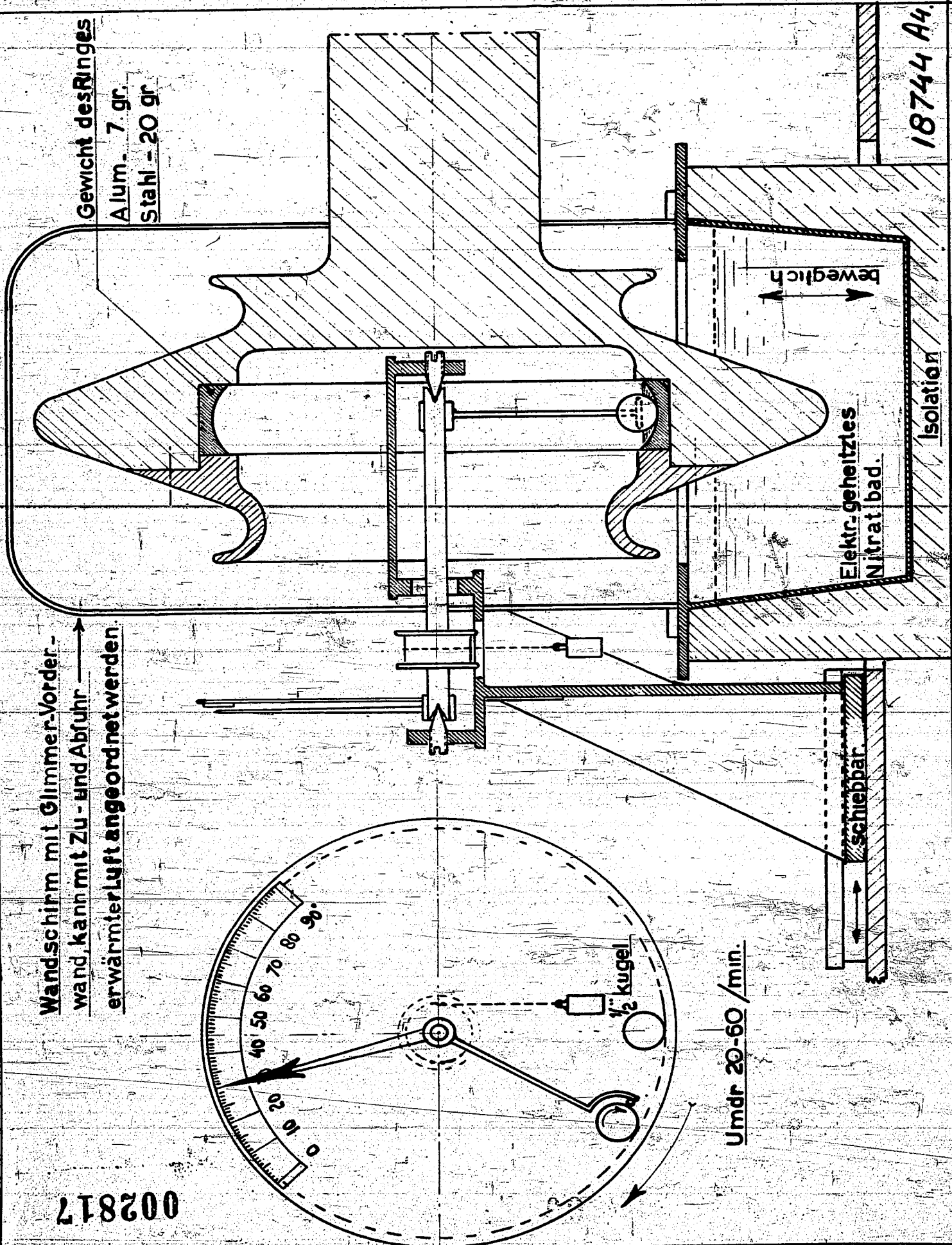
002817

Wandschirm mit Glimmer-Vorderwand, kann mit Zu- und Abfuhr erwärmer Luft angeordnet werden.

Gewicht des Ringes
Alum. - 7 gr.
Stahl - 20 gr



Umdr 20-60 /min.



Elektr.-geheiztes Nitrat bad.

Isolation

beweglich

schiebbar

18744 A4.

Unter Berücksichtigung obenstehender Anforderungen wurde die folgende Ausführung erwogen (siehe Anlage):

Ein Aluminium- oder Stahlring, in den eine kleine Menge Oel gegossen wird, dreht durch ein auf eine bestimmte Temperatur gebrachtes Nitratbad. Im Ring liegt eine Kugel, die je nachdem das Oel infolge der Oxydation dicker wird, zunehmende Neigung aufweisen wird der Drehung des Ringes zu folgen. Die Bewegung der Kugel kann mittels eines Zeigers oder mit einem einfachen Fernrohr verfolgt werden. Nach einiger Zeit kann der Verdampfungsverlust und der Prozentsatz in 60-80 Benzin unlöslicher Produkte bestimmt werden.

Wir werden prüfen, ob ein solcher Apparat billig genug zu konstruieren ist und ob es noch andere konstruktive Möglichkeiten gibt.

Korrosion.

Bei der Korrosion von Lagermetallen durch Schmiermittel tritt im allgemeinen nur Korrosion auf wenn diese Metalle in Betrieb sind, also beansprucht werden, während eine verhältnismässig grosse Gleitgeschwindigkeit zwischen dem Lagermetall und dem Metall der Achse auftritt.

Wahrscheinlich ist, dass ein stationärer Korrosionsversuch, bei dem ein Stückchen Metall in das zu prüfende Oel gelegt wird, kein richtiger Maszstab für die Korrosion unter praktischen Bedingungen ist.

Wir haben jetzt mit der Konstruktion eines Apparates angefangen, bei dem grundsätzlich eine Achse gegen ein Stückchen Lagermetall gedrückt wird und die Schmierung mit einer sehr kleinen Oelmenge möglich ist.

Ausbreitung über Metalloberflächen.

Es steht noch nicht fest, von welchen Faktoren die Ausbreitung verschiedener Schmiermittel über Metalloberflächen bei höheren Temperaturen abhängt.

Es ist schwer in diesem Stadium unserer Kenntnisse einen brauchbaren Apparat für die Untersuchung der Ausbreitung von Schmiermitteln auf heisse Metalle zu entwerfen.

Wir werden also mit dem einfachsten Versuch anfangen und eine erhitzte gusseiserne Platte verwenden um zu prüfen, wie die Verteilung bekannter Schmiermittel über Guss-eisen sich im Zusammenhang mit der Zeit vollzieht.

(Dr. G. Verberg)

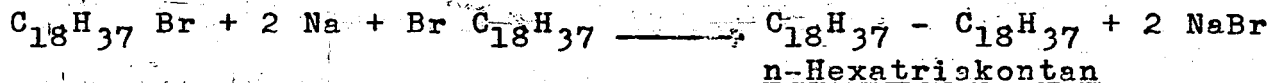
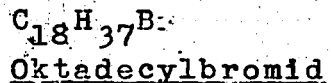
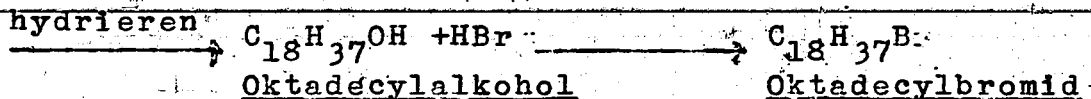
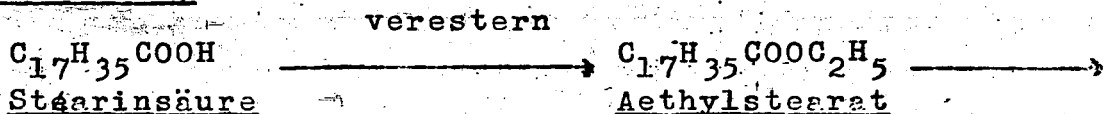
UNTERSUCHUNGSTHEMA : SYNTHESE VON REINEN KOHLENWASSERSTOFFEN.

EINLEITUNG.

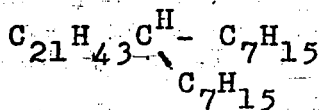
An Hand der in unserem vorigen Monatsbericht (April III 5-6) beschriebenen Ansprüche, die den für die Schmieröluntersuchung geeigneten Kohlenwasserstoffen gestellt werden müssen, haben wir, nach Studium der Literatur, einen - nach der auf Seite III 6 angegebenen Einteilung - vorläufigen Arbeitsplan aufgestellt. Darin haben wir bisher nur aliphatische Verbindungen und Verbindungen mit 6-Ringen aufgenommen, da die Literatur uns lehrte, dass die Daten betreffend die Bereitung von Kohlenwasserstoffen mit 5-Ringen oder von denen mit komplizierteren Ringsystemen selten und nicht immer zuverlässig sind.

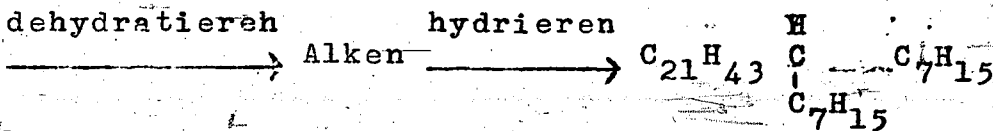
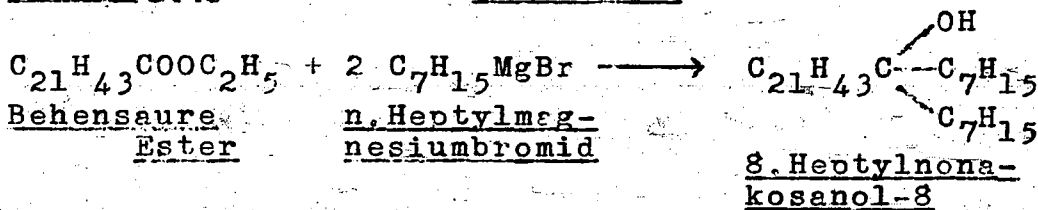
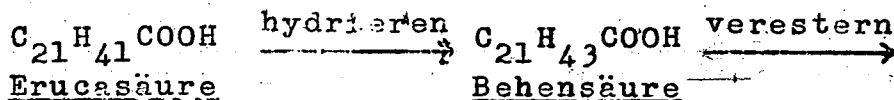
Das vorläufige Programm umfasst die folgenden Verbindungen:

- I. Bereitung eines unverzweigten aliphatischen Kohlenwasserstoffes $C_{36}H_{74}$ (n-hexatriakontan).

Reaktionsschema:

- II. Bereitung eines verzweigten aliphatischen Kohlenwasserstoffes mit einer langen Seitenkette: 8-n.heptyl-nonakosan

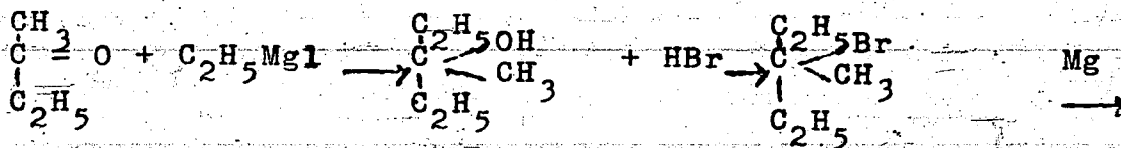
Reaktionsschema:



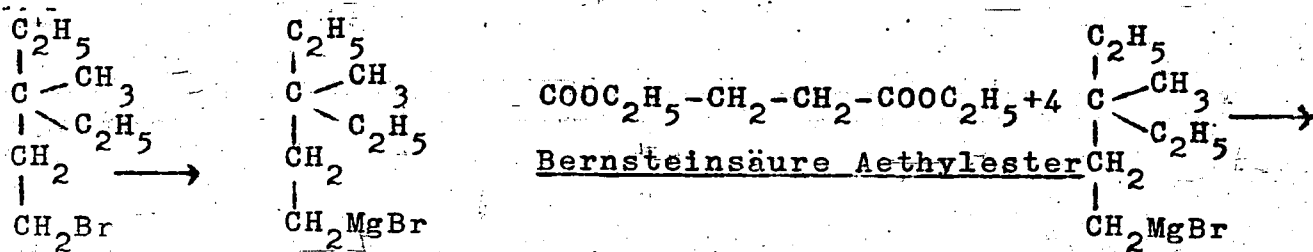
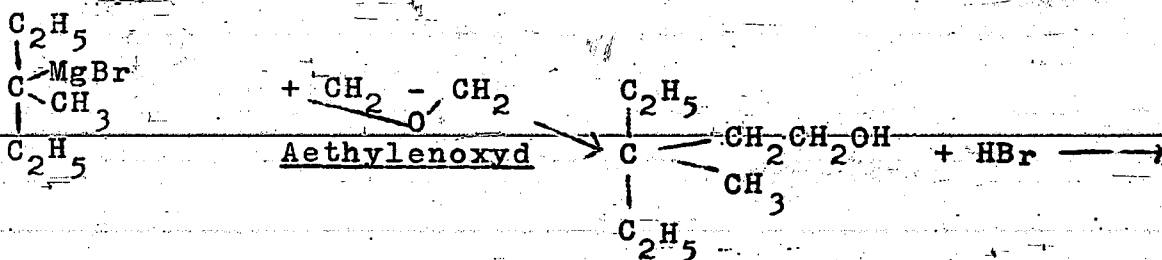
8-Heptyl-nonakosan

III. Bereitung eines stark verzweigten aliphatischen Kohlenwasserstoffes.

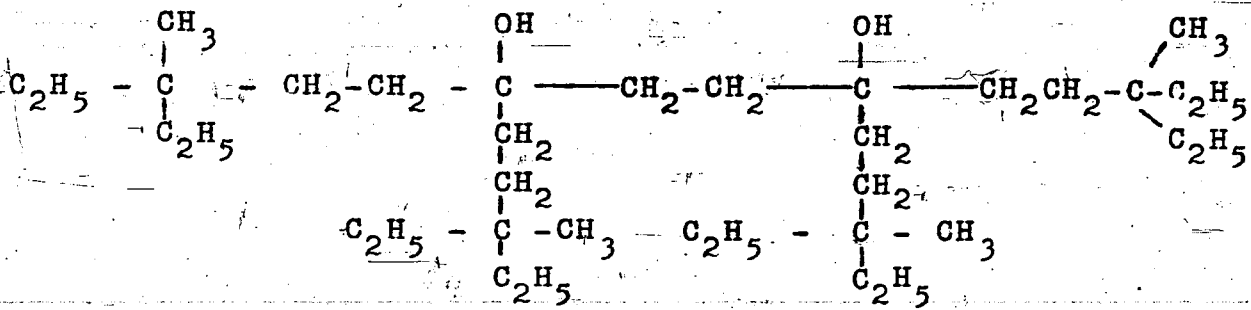
Reaktionsschema:



Methyläthylketon $\xrightarrow{\hspace{10em}}$ 3-Methyl-pentanol-3 $\xrightarrow{\hspace{10em}}$ 3-Brom-3-Methyl-pentan



Bernsteinsäure Aethylester

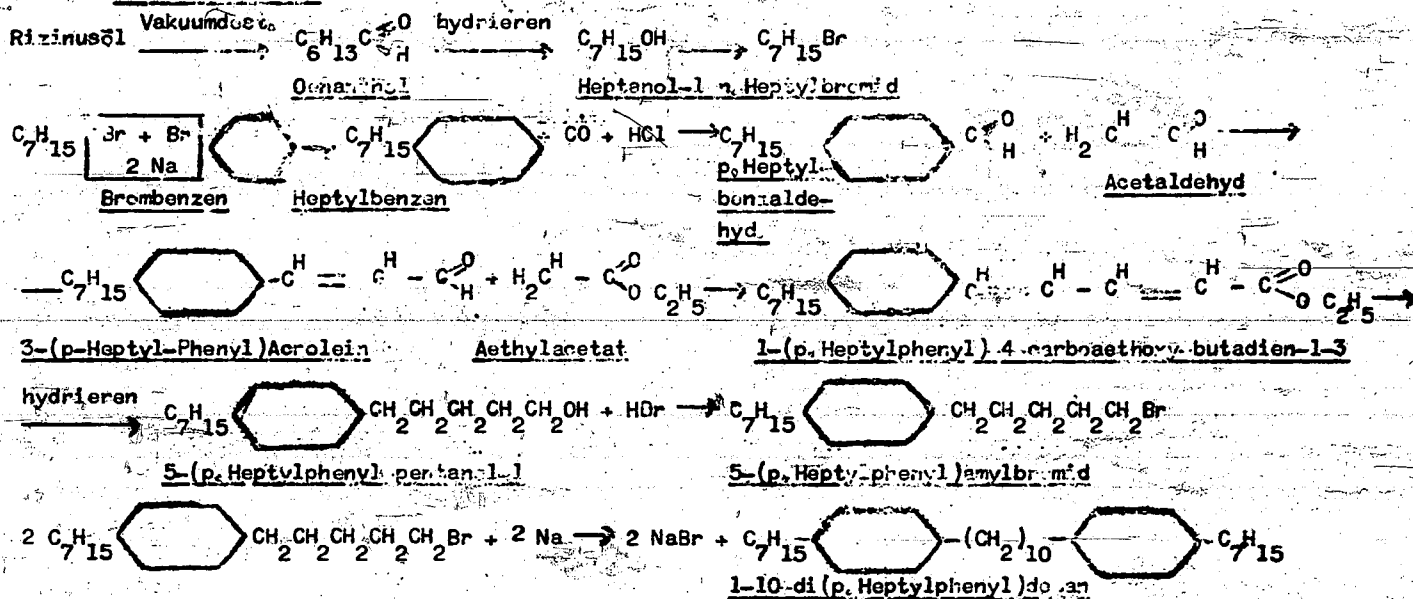


Dieses *Diol* dehydratieren und das erhaltene Di-Olefin darauf zum gesättigten Kohlenwasserstoff hydrieren.

Wir haben diesen Kohlenwasserstoff pro memoria als Repräsentanten eines extrem verzweigten Types aufgenommen, beabsichtigen jedoch nicht sofort ein solches Molekül, das vermutlich wenig günstige Eigenschaften für Schmierung hat, zu synthetisieren.

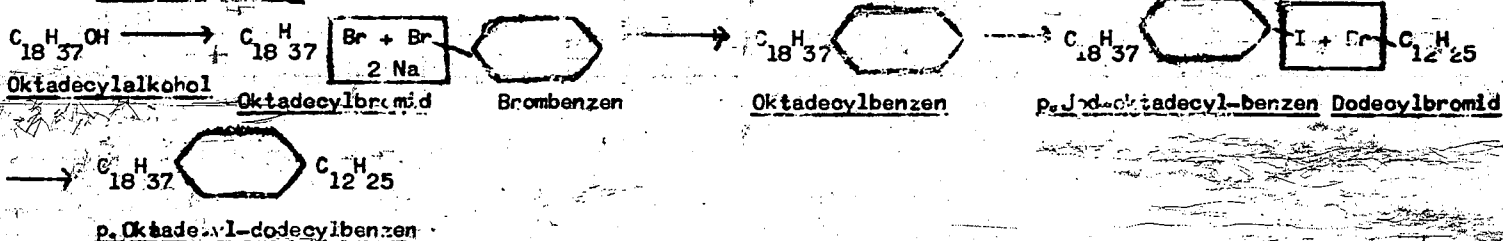
IV. Bereitung eines gemischt-aliphatisch-aromatischen Kohlenwasserstoffes mit zwei Benzenkernen im Molekül.

Reaktionsschema:



V. Bereitung eines gemischt-aliphatisch-aromatischen Kohlenwasserstoffes mit einem Benzenkern im Molekül.
p-Oktadecyl-dodecyl-benzen.

Reaktionsschema:



VI. Bereitung eines gemischt-aliphatisch-hydroaromatischen Kohlenwasserstoffes mit zwei Cyclohexankernen im Molekül:
1-10 di(p-Heptylcyclohexyl)decan.

Diese Verbindung kann aus der Verbindung Nr. IV durch Hydrieren der Benz. kerne bereitet werden.

VII. Bereitung eines gemischt aliphatisch-hydroaromatischen Kohlenwasserstoff mit einem Cyclohexankern im Molekül: o. oktadecyl-dodecylcyclohexan.

~~Diese Verbindung kann aus der Verbindung Nr. V durch Hydrieren bereitet werden.~~

ZUSAMMENFASSUNG DER UNTERSUCHUNG.

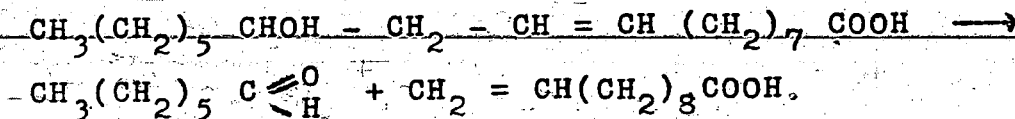
1. Bereitung von Stearinsäure.

Zur Bereitung von C_{18} -Alkohol, der als Ausgangsmaterial verschiedener im obenangeführten Programm erwähnten Kohlenwasserstoffe benötigt ist, haben wir mit der Bereitung von reiner Stearinsäure angefangen und sind dabei von einem ölsäurehaltigen technischen Gemisch von Palmitinsäure und Stearinsäure ausgegangen. Dieses Gemisch wurde mit gutem Erfolg einer Hydrierung unterworfen zur Umsetzung der Oelsäure in Stearinsäure.

Jetzt ist die Rektifikation des Palmitin-Stearinsäuregemisches im Gange.

2. Bereitung von Oenanthol.

Als Ausgangsprodukt für die Bereitung des gemischt-aliphatisch-aromatischen Kohlenwasserstoffes, in dem 2 Benzenkerne im Molekül vorkommen (siehe oben unter IV) haben wir Oenanthol nötig. Dieser Stoff entsteht bei der Vakuumdestillation von Rizinusöl, das als Hauptbestandteil das Glyzerid von Rizinolsäure enthält; man bekommt dabei ein Gemisch von Oenanthol (Heptanal) und Undecylensäure nach:



Die Destillation, die unter heftigem Schäumen des Kolbeninhalts vor sich geht, ist nach einiger Zeit zu beenden, da eine ziemlich plötzliche Polymerisation eintritt. Der Inhalt des Destillierkolbens ändert sich dabei in eine feste, schwammartige, klebrige Masse, die nur mit Mühe daraus zu entfernen ist. Obwohl die Polymerisation ziemlich plötzlich einsetzt, stellten wir nach einigen Destillationen fest, dass gleich vor deren Auftreten der Schaum zäher wird. Es empfiehlt sich, in diesem Moment die Destillation einzustellen, da der noch nicht abgekühlte Inhalt dann noch ziemlich leicht aus dem Kolben zu entfernen ist.

Das erhaltene Destillat wurde darauf in Vakuo destilliert, um das Oenanthol von der Undecylensäure zu trennen; danach wurde das überdestillierte Oenanthol rektifiziert. Das erhaltene Produkt hatte einen Siedepunkt von 51°C bei 15 mm und einen $n_D^{20} = 1.4120$.

Die bei der Vakuumdestillation von Rizinusöl erhaltene Destillatmenge (Oenanthol + Undecylensäure) beträgt infolge der auftretenden Polymerisation etwa 40% des Ausgangsproduktes. Die Ausbeute an Oenanthol ist also auch gering (bei einer Anzahl Versuche wurde aus 5 kg Rizinusöl nur 828g Oenanthol erhalten = 16%). Wir haben bei den Destillationen immer die Temperatur möglichst hoch gesteigert, da aus der Literatur bekannt ist, dass die Ausbeute besser ist je nachdem die Temperatur höher gewählt wird.

Oenanthol wurde bereits in Heptanol umgesetzt (siehe Seite 130 dieses Berichtes). Wir werden dies weiter zu Heptylbromid umsetzen.

JUNI 1942.

III -17-

III. KONSTITUTION VON SCHMIEROELEN. (Dr. G.W. Nederbragt)

UNTERSUCHUNGSTHEMA: APPARATUR ZUR BESTIMMUNG VON VISKOSITÄTEN BEI TEMPERATUREN BIS ZU ETWA 350°C.

EINLEITUNG :

Aus Berechnungen ergab sich, dass für die zu erwartenden niedrigen Viskositäten sowohl Viskosimeter mit Ausströmkapillaren wie Viskosimeter mit Fallkörpern technisch ausführbar sind. Experimentell ist zu prüfen, ob jeder der beiden Typen bei 350°C leicht gehandhabt werden kann.

Die Art und Weise, in der die konstante hohe Temperatur vorzugsweise erzielt werden wird, hängt wieder mit der Form des Viskosimeters zusammen. Ein Viskosimeter mit Fallkörper kann so einfach ausgeführt sein, dass es in ein Block Metall eingebaut werden kann. Beide Typen Viskosimeter können in eine Flüssigkeit oder in ein Dampfbad gestellt werden. In einem Flüssigkeitsbad könnte fettes Öl gebraucht werden; da dasselbe jedoch wegen einer guten Sichtbarkeit oft erneuert werden müsste, haben wir diese Lösung weiter unberücksichtigt gelassen und nur den Gebrauch eines Dampfades einer näheren Betrachtung unterzogen.

ZUSAMMENFASSUNG DER UNTERSUCHUNG :

Die Viskosität von Spindelöl J 2 wurde bei verschiedenen Temperaturen bis zu 161°C gemessen, wobei die Temperatur mittels des Dampfes einer siedenden Flüssigkeit konstant gehalten wurde. Es wurde ein B.S.I. Viskosimeter, also ein Viskosimeter mit Ausströmkapillare, gebraucht. Mit demselben Viskosimeter, in ein genau reguliertes Ölbad gestellt, wurden darauf die Viskositäten im gleichen Temperaturgebiet noch einmal gemessen. Die letzten Messungen wurden durch eine Kurve $\log \eta - \log C = \frac{A}{t + t_0}$ dargestellt.

Darauf wurde berechnet welche Temperaturen in dieser Gleichung einzusetzen sind um diejenigen Viskositäten zu erhalten, die mit dem Dampfbad gemessen werden. Diese Temperaturen wiesen die nachfolgenden Abweichungen von den Temperaturen auf, die nach dem Thermometer im Dampfbad herrschten :

bei 37°C + 0,3°C; bei 65°C + 0,7°C; bei 100°C + 0,6°C;
bei 116°C + 0,9°C; bei 161°C - 1,8°C.

Diese Abweichungen waren derart, dass für die höheren Temperaturen ein anderes Dampfbad für nötig gehalten wurde, bei dem sich um die Wandung des Dampfraumes eine zweite Glaswand befindet. Zwischen beiden Wänden strömt der Dampf des inneren Raumes dem Kühler zu, wodurch erreicht wird, dass das Viskosimeter weniger stark abkühlt.

Ein solches Dampfbad, wofür jedoch noch kein Viskosimeter mit passendem Schleifstück fertig war, wurde bereits einem ersten Versuch unterworfen. Dabei wurden die zwei Lötstellen eines Thermoelements in das Dampfbad eingebracht und zwar auf verschiedener Höhe und Entfernung von der Wand. Das Thermoelement wies im Dampf von Benzophenon bei 305°C Temperaturdifferenzen auf, die jedoch verschwanden, nachdem die Aussenwand des Dampfbades noch mit einer Asbestisolation versehen war. Kleine Löcher in der Isolation werden die Handhabung der Viskosimeter ermöglichen.

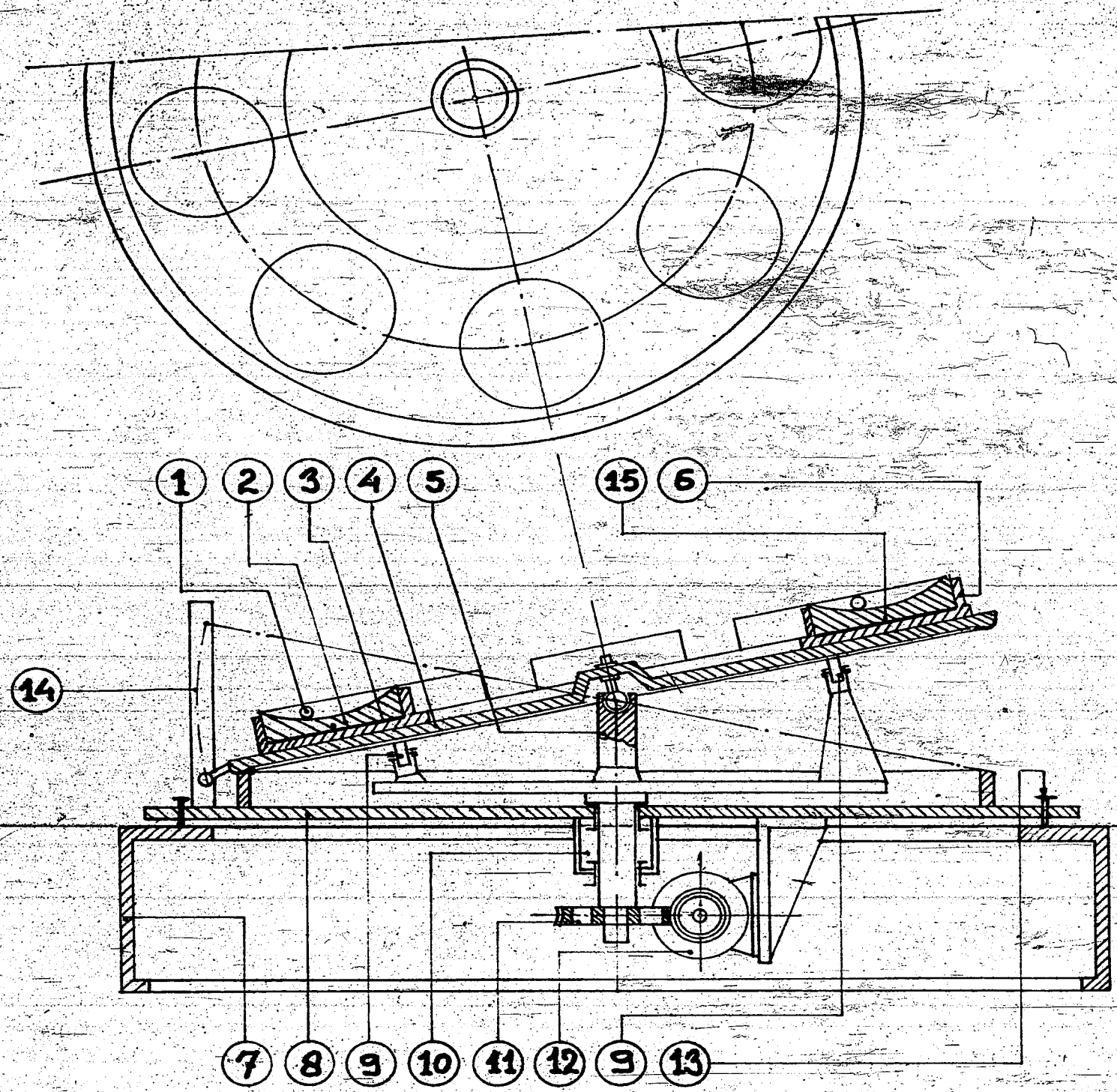
SCHLUSSFOLGERUNG:

Ein Dampfbad liefert - wenigstens für orientierende Messungen - eine genügend konstante Temperatur.

GEPLANTE WEITERE UNTERSUCHUNG.

Ein Viskosimeter mit Ausströmkapillare und ein Viskosimeter mit Fallkörper werden fertig gemacht um in das Dampfbad gestellt zu werden. Den bei hohen Temperaturen auftretenden Schwierigkeiten wie Oxydation, Verdampfung, usw. der zu messenden Flüssigkeit wird sodann nähergetreten werden.

OXYDATIONSPRUEFAPPARAT MIT 8 PRUEFGEFÄSSEN.



- 1 Kugel 1/2" φ
- 2 Oeltiegel etwa 110 mm φ
- 3 Elektr. Heizelement.
- 4 Schaukelplatte etwa 500 mm φ
- 5 Kugelgelenk.
- 6 Isolierung.
- 7 Fuss.
- 8 Fussplatte.
- 9 Führungsrollen.
- 10 Lagerbüchse.
- 11 Verzögerer.
- 12 Elektr. Motor.
- 13 Stellschraube.
- 14 Führungsplatte.
- 15 Thermoelement.

JUNI 1942.

III -19 -

III. KONSTITUTION VON SCHMIEROELEN.

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

(M.J.van der Zijden)

EINLEITUNG :

Im vorigen Monatsbericht wurde über den Entwurf von Apparaten, die sich für die Untersuchung kleiner Muster Schmiermittel eignen, berichtet. Im vergangenen Monat wurde diese Arbeit fortgesetzt.

OXYDATIONSBESTÄNDIGKEIT.

Bei einer Besprechung über die Untersuchung von Schmiermittelmustern stellte es sich heraus, dass es wünschenswert wäre, den auf Seite III-10 des vorigen Berichtes genannten Anforderungen noch eine hinzuzufügen, nämlich die Möglichkeit mehrere Muster zugleich zu untersuchen. Dies würde das Tempo der Untersuchung sehr beschleunigen, was besonders beim Apparat zur Bestimmung der Oxydationsbeständigkeit von Bedeutung ist, da wir diese Eigenschaft bei verschiedenen Temperaturen untersuchen werden. Der Apparat, von dem wir im Maibericht eine schematische Zeichnung aufnahmen, entspricht der obengenannten zusätzlichen Anforderung nicht. Zwar könnte man mehrere Ringe in ein Bad stellen, aber das Ganze würde dann teuer und schwer zu handhaben werden. Es war also erwünscht, einen anderen Apparat zu entwerfen, der gleichfalls den gestellten Anforderungen genügt.

In beigehender Zeichnung ist ein solcher Apparat schematisch dargestellt. (Zeichnung Nr.18.807-A3)

Eine Anzahl Schälchen sind in einem Kreis auf einen Tisch gestellt, der eine Schaukelbewegung macht. Zur Erzielung einer guten Wärmeübertragung werden Aluminiumschälchen benutzt. Da wir die Oxydationsbeständigkeit des Oeles in Verbindung mit Eisen als wichtiger erachten als in Verbindung mit Aluminium, sind die Aluminiumschälchen mit einem eisernen Innenschälchen versehen, das leicht genug ist um genau gewogen zu werden. Der Krümmungshalbmesser der Schälchen ist verhältnismässig gross, so dass nur wenig Probesubstanz erforderlich ist und die Heizung, mittels eines unter das Schälchen gestellten Heizelementes, so gleichmässig wie nur möglich stattfindet.

In den Schälchen liegt eine Kugel, die infolge der Schaukelbewegung des Tisches einen Kreis im Schälchen beschreiben wird. Der Halbmesser dieses Kreises wird durch die Viskosität der im Schälchen befindlichen Flüssigkeit bedingt werden. (Bei einem Versuchsmodell erwiesen sich bei einem bestimmten Neigungswinkel und Krümmungshalbmesser der Schälchen die Differenzen zwischen Oelen mit z.B. E50 = 93 und

E50 = 20 als sehr deutlich, nämlich etwa 60 mm bzw. 10 mm Durchmesser.)

Auf diese Weise wird es also möglich sein, einen Eindruck von der Viskosität der sich während des Versuches bildenden Oxydationsprodukte zu gewinnen.

Es liegt in der Absicht jedem Schälchen eine separate Heizspirale zu geben und diese serienweise aufzustellen. Wenn die Abmessungen der Schälchen und des Heizfadens möglichst gleich gewählt werden, darf man erwarten, dass die Temperaturschwankung zwischen den einzelnen Schälchen gering sein wird.

KORROSION.

Es wird ein Lagerapparat, mit dem 4 Versuche auf einmal vorgenommen werden können, nach beigehendem Schema angefertigt werden. (Zeichnung Nr. 18.806-A3)

AUSBREITUNG ÜBER HEISSE METALLOBERFLÄCHEN.

Um eine globale Einsicht darüber zu erhalten, wie Oel sich über eine heisse Oberfläche ausbreitet, wurde ein einfacher Apparat angefertigt (siehe beigehendes Schema 18766-A4)

Eine Gusseisenplatte wurde in der Mitte elektrisch geheizt. Die Temperatur wurde mittels eines Thermoelementes $2\frac{1}{2}$ mm unterhalb der Oberfläche gemessen. Die Platte wurde hintereinander mit Papier 1 F, 3/0 und 5/0 poliert und danach mit Nesseltuch und Alkohol/Benzol gereinigt.

Zunächst stellte sich heraus, dass, wenn man einen Tropfen Oel auf einen Teil der Platte fallen lässt, wo ein Temperaturgradient auftritt (also einigermaßen nach der Seite zu), das Oel sich verhältnismässig schnell nach der kältesten Stelle bewegt. Es kann seine Bedeutung haben, diese Erscheinung weiter zu studieren.

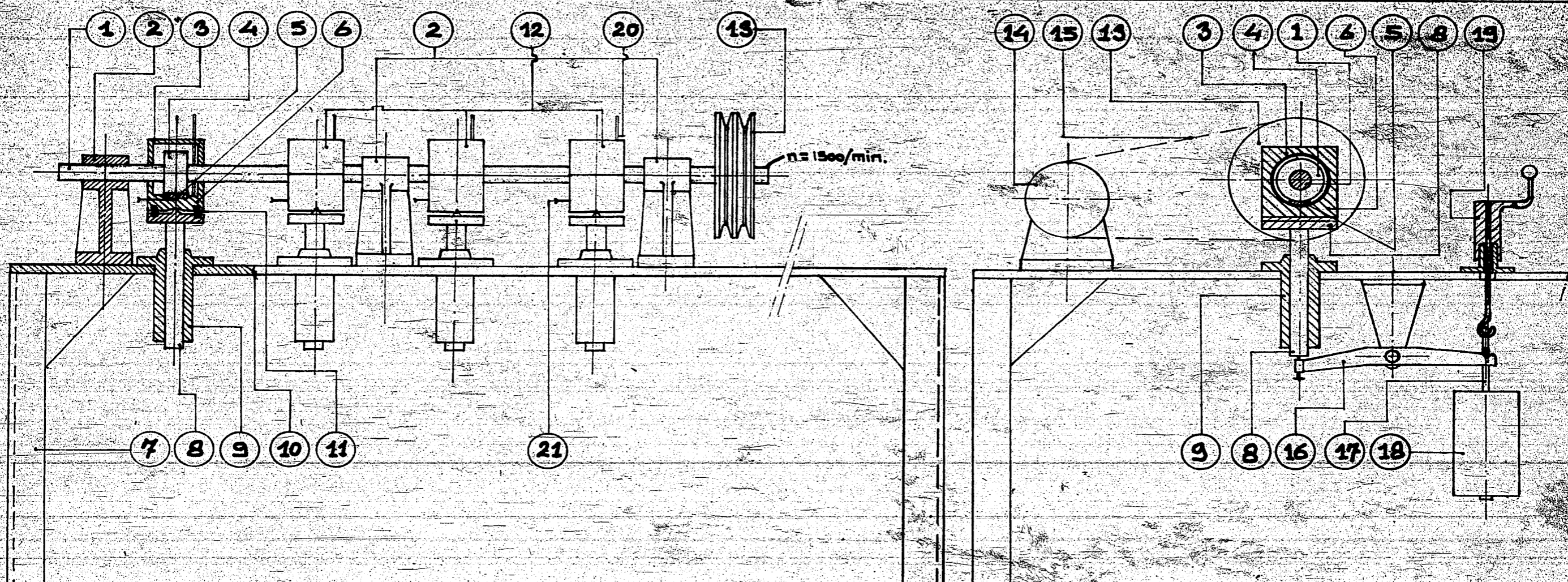
Wenn man jedoch einen Tropfen Oel in der Mitte der erhitzten Platte fallen lässt, breitet dieser sich langsam kreisförmig bis zu einem bestimmten Maximum aus. Sobald die Ausbreitung aufgehört hat, kann man den Fleck messen.

Die Tropfengrösse war von verhältnismässig geringem Einfluss, wie aus den folgenden Zahlen hervorgeht :

	Temperatur Platte 300°C	
	Durchmesser Oelfleck bei	
	1 Tropfen	2 Tropfen
Oel E50 = $8\frac{1}{2}$	4,3 cm	5,1 cm
Bright Stock	3,8 cm	4,2 cm

Das Gewicht der Tropfen verschiedener Oele aus derselben Bürette wich auch nur wenig ab, z.B. Spindelöl J2 20 mg, CY2 19 mg, Bright Stock 18 mg.

Für das Aufbringen des Oeles auf die Platte genügt es also, wenn man einen Tropfen aus ein und derselben Bürette fallen lässt.

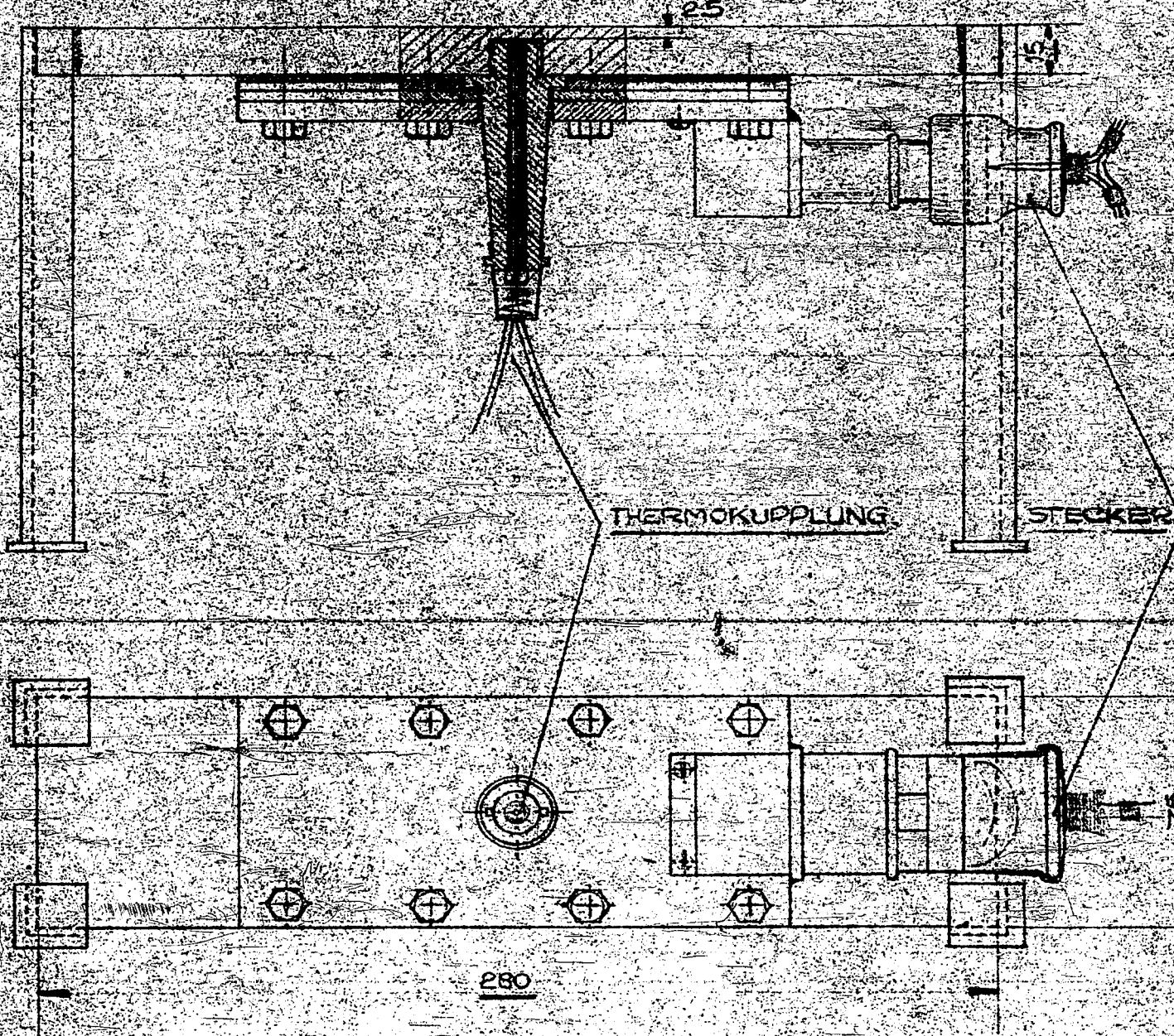


LAGERKORROSIONSPPARAT FUR 4 PRUEFGEFASSE
MIT KLEINEM OELINHALT.

- | | |
|----------------------------------|----------------------------------|
| 1 Achse 20 mm.φ | 12 Kompl. Prüfgefäss. |
| 2 Achslager. | 13 Seilscheibe. |
| 3 Schmutzfänger. | 14 Elektr. Motor. |
| 4 Prüfring 50 mm.φ | 15 V-Seil. |
| 5 Prüfplatte 20x20x5 mm. | 16 Hebel. |
| 6 Prüfplattenhalter-Oelbehälter | 17 Aufhängestange für Gewichte. |
| 7 Tischfuss. | 18 Gewicht. |
| 8 Deckel. | 19 Hebevorrichtung für Gewichte. |
| 9 Führungsbüchse für 8. | 20 Thermometer. |
| 10 Tischplatte etwa 120x70x1 cm. | 21 Thermoelement. |
| 11 Spiralfeder. | |

002830

HEIZPLATTE ZUR PRÜFUNG DER AUSBREITUNG VON OBERHEISSE METALLOBERFLÄCHEN



Um feststellen zu können, ob es zwischen verschiedenen Oelen eine Differenz in Ausbreitung gibt, wurden zur Orientierung einige Oele mit ungefähr gleicher chemischer Zusammensetzung und verschiedener Viskosität, und einige mit ungefähr gleicher Viskosität aber verschiedener chemischer Zusammensetzung gewählt. Diese Oele sollen bei verschiedenen Temperaturen auf diesem vorläufigen Apparat geprüft werden. Dabei wird sich wahrscheinlich gleichzeitig herausstellen, in welcher Hinsicht der vorläufige Apparat noch zu verbessern ist.

III. KONSTITUTION VON SCHMIEROELEN.

(Dr. G. W. Nederbragt)

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

Im vorigen Monatsbericht wurden Viskositätsmessungen beschrieben, die mit einem B.S.I. Viskosimeter in einem Dampfbad bis zu einer Temperatur von 161°C durchgeführt worden waren. Diese Versuche führten zu der Schlussfolgerung, dass ein Dampfbad auch bei höheren Temperaturen sehr gut brauchbar sein wird, vorausgesetzt, dass man Vorkehrungen trifft zur Vermeidung einer starken Abkühlung; dazu erwies sich eine Doppelwandung um den Dampfraum herum als dienlich.

Eine offene Frage ist noch, welcher Typus Viskosimeter bei höheren Temperaturen den Vorzug verdient. Zur Prüfung liegen ein Viskosimeter mit Ausströmkapillare und ein Viskosimeter mit Fallkörper vor. Ueber die ersten Messungen mit dem Viskosimeter mit Ausströmkapillare bei Temperaturen über 300°C wird jetzt berichtet.

ZUSAMMENFASSUNG DER UNTERSUCHUNG:

Ein B.S.I. Viskosimeter wurde in das Dampfbad gestellt, in dem sich als Siedeflüssigkeit Benzophenon befand. Um Oxydation des Oeles zu vermeiden wurde eine Hilfsapparatur angebracht, die es ermöglichte das Viskosimeter erst luftleer zu pumpen, dann tropfenweise mit Oel, das dabei Luft abscheidet, zu füllen und danach über dieses Oel Stickstoff einzuführen. Das Oelniveau wurde auf die richtige Höhe eingestellt, indem man den Ueberschuss an Oel durch eine enge Kapillare absaugt. Letztere übrigens normale Handhabung eines B.S.I. Viskosimeters wurde in unserem Falle erschwert durch die Tatsache, dass keine Luft Zutreten durfte.

Das erste Oel, das wir auf diese Weise einfüllten und bis zum Siedepunkt von Benzophenon erhitzen, war BL 3, ein venezolanisches Oel mit E50 = etwa 25, das sich jedoch bei 300°C als zu flüchtig erwies. Es verdampfte ein Teil, der an einer kälteren Stelle des Viskosimeters wieder kondensierte. Die Verdampfung an der Oberfläche des Oeles kann bereits als einen Fehler bezeichnet werden, der dem Viskosimeter mit Ausströmkapillare mehr anhaften wird als dem Viskosimeter mit Fallkörper. Bei reinen Stoffen ist dieser Fehler jedoch von geringerer Bedeutung, da die Viskosität bei einer teilweise Verdampfung konstant bleibt, so dass nur der Einfluss auf die Flüssigkeitsmenge eine Rolle spielt.

Bei den ersten Messungen über 300°C wurde es für nützlich erachtet die Verdampfung als Fehlerquelle auszuschalten und ein weniger flüchtiges Oel zu benutzen. Als solches wählten wir Elk Bright Stock, ein pennsylvanisches Oel mit E50 = etwa 32.

Bei der Temperatur von siedendem Benzophenon wurden mit diesem Oel drei Serien Messungen angestellt, jede Serie mit frisch eingefülltem Oel.

Messerie I, Temperatur: 305°C
Ausströmzeit in Sek.: 164,8; 164,8; 165,2; 166,2; 164,8.

Messerie II, Temperatur: $304,5^{\circ}\text{C}$
Ausströmzeit in Sek.: 165,4; 165,8; 164,8; 166,2.

Messerie III, Temperatur: 305°C
Ausströmzeit in Sek.: 164,6; 165,2; 164,2; 164,6.

Die Unterschiede zwischen den verschiedenen Messungen einer gleichen Serie sind kleiner als 1%. Auch die Mittelwerte der Messserien stimmen gut überein. Aus der guten Reproduzierbarkeit folgt, dass die Marken am Viskosimeter scharf genug beobachtet werden können trotz der Verschwimmung infolge des an der Wandung entlang strömenden Benzophenons und der kleinen Abmessungen der Schaulöcher in der Isolierung. Die Uebereinstimmung zwischen den Messerien weist darauf hin, dass auch die Einstellung des Niveaus, die unter Ausschluss von Luft stattfand, genügend genau stattgefunden hat.

SCHLUSSFOLGERUNG:

Die Messungen der Ausströmzeiten von Elk Bright Stock wurden bei der Temperatur von siedendem Benzophenon als gut reproduzierbar befunden.

GEPLANTE WEITERE UNTERSUCHUNG:

Die Ausströmzeit von Elk Bright Stock wird im Dampfbad bei anderen Temperaturen und insoweit möglich auch in einem sehr zuverlässigen Flüssigkeitsbad bestimmt werden.

Das Viskosimeter, das für das Anbringen eines Schleifstückes in der Flamme gewesen ist, soll neu geeicht werden.

III. KONSTITUTION VON SCHMIEROELEN.

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

(M.J.van der Zijden)

AUSBREITUNG ÜBER HEISSE METALLOBERFLÄCHEN.

Mit der im Junibericht, Seite III-20, beschriebenen Apparatur wurden einige Öle untersucht um zu prüfen, ob es tatsächlich Unterschiede in Ausbreitung bei Ölen verschiedener Zusammensetzung gäbe. Als Kriterium galt dabei die Grösse des Fleckes, der sich aus einem Tropfen aus einer Standardbürette (etwa 18-20 mg) bildet.

Dieser Versuch wurde wie folgt ausgeführt :

Die Gusseisenplatte wird mit Polierpapier 5/0 poliert und darauf mit Alkohol-Benzol gereinigt. Dann wird sie genau horizontal hingestellt und auf eine bestimmte Temperatur erhitzt. Danach wird auf die Mitte der Platte ein Tropfen Öl aufgebracht und gewartet bis der sich bildende Ölfleck seine maximale Grösse hat. Dies kann mitunter ziemlich lange dauern. Die Geschwindigkeit der Ausbreitung hängt offenbar von der Temperatur und der Art des Öles ab.

Vorläufig ist die Ausbreitungsgeschwindigkeit (die vielleicht wichtiger ist als die endgültige Grösse des Ölfleckes) sowie der Einfluss eines Temperaturgradienten ausser Betracht gelassen.

Nachdem die endgültige Grösse des Ölfleckes notiert worden ist, wird die Platte wieder mit Alkohol-Benzol gereinigt und wenn nötig poliert. Es stellte sich heraus, dass man bei Benutzung desselben Öles im allgemeinen 5 Beobachtungen machen kann ohne neu zu polieren. Bevor man jedoch ein anderes Öl untersucht, soll die Platte wieder poliert werden.

Zur Orientierung wurde eine Anzahl Öle von ungefähr ähnlicher chemischer Zusammensetzung und ansteigender Viskosität bei einer Plattentemperatur von 200°C und 300°C untersucht.

Die Ergebnisse dieser Versuche sind in nachstehender Tabelle zusammengestellt.

III - 25 -

Plattentemperatur 200°C

Plattentemperatur 300°C

Oelart	Durchmesser des Oelfleckes in cm, in 2 Richtungen senkrecht auf einander	Mittelwert in cm
J ₂ E ₂₀ = 7	4.1 - 4.0 4.4 - 4.1 4.3 - 4.3 4.3 - 4.3 4.3 - 4.2	4.2
BD ₁ E ₅₀ = 3½	4.5 - 4.2 4.4 - 4.1 4.3 - 4.2 4.3 - 4.3 4.4 - 4.3	4.3
B ₂ E ₅₀ = 7	5.9 - 4.7 5.7 - 5.1 6.0 - 5.5 6.3 - 5.4 6.5 - 5.8	5.7
B ₃ E ₅₀ = 11	5.0 - 4.5 4.7 - 4.1 5.3 - 4.6 4.9 - 4.3 5.0 - 4.2	4.7
BF ₃ E ₅₀ = 14½	6.7 - 5.7 6.2 - 5.3 6.1 - 5.2 6.1 - 5.3 6.3 - 5.5	5.8
Rizinusöl	4.3 - 3.0 3.0 - 2.7 3.2 - 2.8 3.1 - 2.0 2.6 - 2.5	2.9

Oelart	Durchmesser des Oelfleckes in cm, in 2 Richtungen senkrecht auf einander	Mittelwert in cm
J ₂ E ₂₀ = 7	3.0 - 2.9 2.9 - 2.9 2.8 - 2.9 2.9 - 3.0 2.9 - 2.8	2.9
BD ₁	3.5 - 3.4 3.7 - 3.6 3.5 - 3.5 3.6 - 3.6 3.7 - 3.6	3.6
B ₂ E ₅₀ = 7	3.8 - 3.7 3.5 - 3.5 3.6 - 3.6 3.5 - 3.4 3.4 - 3.5	3.6
B ₃ E ₅₀ = 11	3.6 - 3.5 3.3 - 3.3 3.5 - 3.5 3.4 - 3.5 3.5 - 3.4	3.5
BF ₃ E ₅₀ = 14½	3.8 - 3.7 3.7 - 3.6 4.0 - 3.9 3.9 - 3.8 3.9 - 3.8	3.8
Rizinusöl	3.1 - 3.0 3.1 - 2.9 3.1 - 2.9 3.1 - 2.9 3.1 - 2.9	3.0

002835

Aus den ersten Zahlen geht hervor, dass es keine Korrelation zwischen Viskosität und Ausbreitungsgrösse gibt. Wohl scheint bei hoher Plattentemperatur die Verdampfung eines flüchtigen Oeles wie z.B. J_2 so schnell vor sich zu gehen, dass der gebildete Oelfleck nur klein ist. Bemerkenswert ist, dass das von uns benutzte B_3 bei $200^\circ C$ niedrigere Werte ergibt als die anderen Oele dieser Serie.

Auffallend niedrig sind die Werte für Rizinusöl, besonders bei $200^\circ C$.

Bei Beobachtung des Oelfleckes auf dem Gusseisen sieht man einen braunen Fleck, der am Rande sehr dunkel ist. Es ist klar, dass während des Versuches eine ziemlich starke Oxydation auftritt und es wird also erwünscht sein diese Versuche zu gelegener Zeit unter Ausschluss von Luft (Sauerstoff) zu wiederholen.

Wir werden unter Anwendung der jetzt gebrauchten Methode jedoch erst noch eine Anzahl Oele von verschiedener chemischer Zusammensetzung untersuchen.

OXYDATIONSBESTÄNDIGKEIT.

Die im vorigen Bericht beschriebene Apparatur wurde in Einzelheiten ausgearbeitet und im Zeichenbüro auf Zeichnung gebracht. Es wird bald mit der Anfertigung der Apparate angefangen werden können.

KORROSION.

Die im vorigen Bericht beschriebene Apparatur wurde in Einzelheiten ausgearbeitet und im Zeichenbüro auf Zeichnung gebracht. Es wird bald mit der Anfertigung der Apparate angefangen werden können.

h.c.

AUGUST 1942.

III. KONSTITUTION VON SCHMIEROELEN.

UNTERSUCHUNGSTHEMA : MESSVERFAHREN FUER OXYDATIONSBE-
STAENDIGKEIT, KORROSION UND AUSBREI-
TUNG UEBER METALLOBERFLAECHEEN.

(M.J.van der Zijden).

Ausbreitung über heiße Metalloberflächen.

Im Anschluss an die im Julibericht erwähnten Versuche wurde noch eine Anzahl Oele verschiedener chemischer Zusammensetzung einer ähnlichen Prüfung unterzogen.

	Durchmesser Oelfleck in cm	
	bei 200°C	bei 300°C
Penna Neutral	5.0-4.7	3.9-3.8
	5.4-5.1 durchschn.	3.8-3.7 durchschn.
	5.6-5.2 5.2	3.7-3.7 3.8
	5.5-5.1	3.8-3.7
	5.4-5.0	3.7-3.7
Single Shell (Penna)	7.0-5.9	4.2-4.0
	6.7-6.0 durchschn.	4.4-4.2 durchschn.
	6.5-5.9 6.3	4.3-4.2 4.2
	6.3-5.9	4.3-4.0
	6.7-5.9	4.2-3.9
Double Shell (Penna)	5.9-6.0	4.4-4.2
	6.2-5.7 durchschn.	4.4-4.3 durchschn.
	6.5-5.8 6.0	4.4-4.3 4.3
	6.4-5.8	4.4-4.3
	6.4-5.3	4.3-4.1
Penna Bright Stock	4.2-3.3	3.6-3.8
	4.6-4.0 durchschn.	3.7-3.7 durchschn.
	4.1-3.8 3.9	3.8-3.9 3.8
	3.8-3.8	3.8-3.9
	4.0-3.4	3.8-3.8
B. Papan Oel E 50 = 10, TMC. 6996	4.3-4.1	3.5-3.3
	4.2-4.2 durchschn.	3.3-3.2 durchschn.
	4.4-4.2 4.3	3.4-3.2 3.3
	4.7-4.1	3.3-3.2
	4.4-4.4	3.3-3.1
Rectiflow Heavy TMC. 222	5.8-5.4	4.4-4.4
	5.9-5.4 durchschn.	4.5-4.4 durchschn.
	6.1-5.5 5.9	4.5-4.4 4.4
	6.3-5.6	4.4-4.4
	6.6-5.9	4.5-4.5
Synthetisches Oel TMC. 8225	4.5-4.5	3.6-3.2
	4.3-4.2 durchschn.	3.7-3.1 durchschn.
	4.5-4.5 4.5	3.6-3.1 3.4
	4.9-4.3	3.5-3.0
	4.8-4.7	3.7-3.1

Diese Zahlen, zusammen mit denen aus dem vorigen Monatsbericht, gestatten keine positiven Schlussfolgerungen. Im allgemeinen stellt sich wohl heraus, dass die Penna Oele sich mehr ausbreiten als die aromatischeren Oele, besonders bei 200°C. Unter den letzteren befinden sich jedoch Ausnahmen, z.B. B₂ und BF₃. Das Rectiflow heavy kommt mehr oder weniger den Penna Oelen gleich. Bemerkenswert ist, dass das untersuchte Penna Bright Stock sich bei 200°C verhältnismässig wenig ausbreitet.

Die Unterschiede zwischen den Oelen treten bei 200°C deutlicher ans Licht als bei 300°C.

GEPLANTE WEITERE UNTERSUCHUNG.

Wir werden diese Versuche jetzt um Oxydation des Oeles während des Versuches zu vermeiden, unter möglichst sorgfältigem Ausschluss von Luft wiederholen. Die bestehende Apparatur ist dazu abzuändern.

AUGUST 1942.III. KONSTITUTION VON SCHMIEROELEN.

(Dr. G. v. Naderbragt).

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

Die Schlussfolgerung des vorigen Monatsberichtes war, dass bei der Temperatur von siedendem Benzophenon mit einem B.S.I.-Viskosimeter gut reproduzierbare Ausströmzeiten erzielt werden. Jetzt stellten wir fest, dass dies auch der Fall ist bei den Temperaturen von siedendem Naphthalin, Anilin, Monochlorbenzol und Benzol. Der Umstand, dass einige in einem genau regulierten Oelbad durchgeführte Messungen sehr gut mit den obenangeführten übereinstimmen, steigerte das Vertrauen zu der Zuverlässigkeit, ebenso wie die Tatsache, dass die Messungen über die ganze Temperaturstrecke, die noch, mittels einer Messung in einem Wasserbad bei 30°C, erweitert wurde auf einer glatten Kurve lagen.

Da also die Messungen zufriedenstellend verliefen und keine Abänderungen im Viskosimeter mehr notwendig waren, wurde die Eichung durchgeführt.

ZUSAMMENFASSUNG DER UNTERSUCHUNG.

Elk Bright Stock wurde mit einem B.S.I. Viskosimeter bei den Temperaturen von siedendem Naphthalin, Anilin, Monochlorbenzol und Benzol untersucht.

Siedendes Naphthalin : Temperatur : 217,8°C.
Ausströmzeit in Sek. : 358,6; 359.

Siedendes Anilin (wasserhaltig) : Temperatur : 179,2 bzw. 179,7°C.
Ausströmzeit in Sek. : 587,0 bzw. 583,8.

Siedendes Monochlorbenzol : Temperatur : 171,6°C.
Ausströmzeit in Sek. : 1379; 1375.

Siedendes Benzol : Temperatur : 80,5°C.
Ausströmzeit in Sek. : 6111; 6095.

Obige Messungen wurden, mittels einer Messung bei 30,0°C in einem Wasserbad, erweitert, wobei sich eine Ausströmzeit von 85920 Sek. ergab.

Neben den Messungen im Dampfbad wurden einige Messungen in einem Oelbad ausgeführt, wobei die Temperatur möglichst dicht in der Nähe derer von siedendem Anilin und siedendem Monochlorbenzol gewählt wurde.

Öelbad : Temperatur 179,6°C.
Ausströmzeit in Sek. : 588,2; 585,8; 584,4; 587,0.

Öelbad : Temperatur 131,6°C.
Ausströmzeit in Sek. : 1385; 1380.

Die Messungen im Dampfbad und im Öelbad stimmen also sehr gut überein. Da die Messungen im ganzen Temperaturgebiet ohne bedeutende Schwierigkeiten verliefen, wurde das Viskosimeter in der bestehenden Form brauchbar erachtet und konnte zur Eichung geschritten werden.

Diese Eichung wurde bei 15°C mit zwei Öelen ausgeführt. Dabei ergab sich, dass, um die Anzahl Centistokes zu erhalten, die Anzahl Sekunden mit dem nachfolgenden Faktor zu multiplizieren ist :

1° Öl : 0,009195; 0,009203; 0,009195.
2° Öl : 0,009215; 0,009203.

Der Multiplizierungs faktor ist temperaturabhängig und verändert sich proportional mit der linearen Ausdehnung des Glases. Da das Viskosimeter aus Pyrex Glas angefertigt ist, bedeutet dies zwischen 25 und 305°C eine Zunahme von nur 1 %. Ueber der ganzen Temperaturstrecke wird deshalb mit einem konstanten Multiplizierungs faktor 0,00921 gerechnet werden.

Für die Viskosität von Elk Bright Stock erhält man dann die folgenden Zahlen :

30,0°C	791	cS
80,5 "	56,2	"
131,6 "	12,7	"
179,5 "	5,39	"
217,8 "	3,30	"
305,0 ""	1,52	"

Aus der beigegebenen Abbildung ist ersichtlich, / Nr.5659-5-B2 dass, wenn die Viskosität auf A.S.T.M.Papier ausgesetzt wird, also $\log \log (100 V_k + 0,8)$ gegen $\log T$, nahezu eine gerade Linie erhalten wird. Die gemessenen Viskositäten bei den hohen Temperaturen sind etwas höher als aus geradliniger Extrapolation der Messungen bei niedriger Temperatur folgen würde.

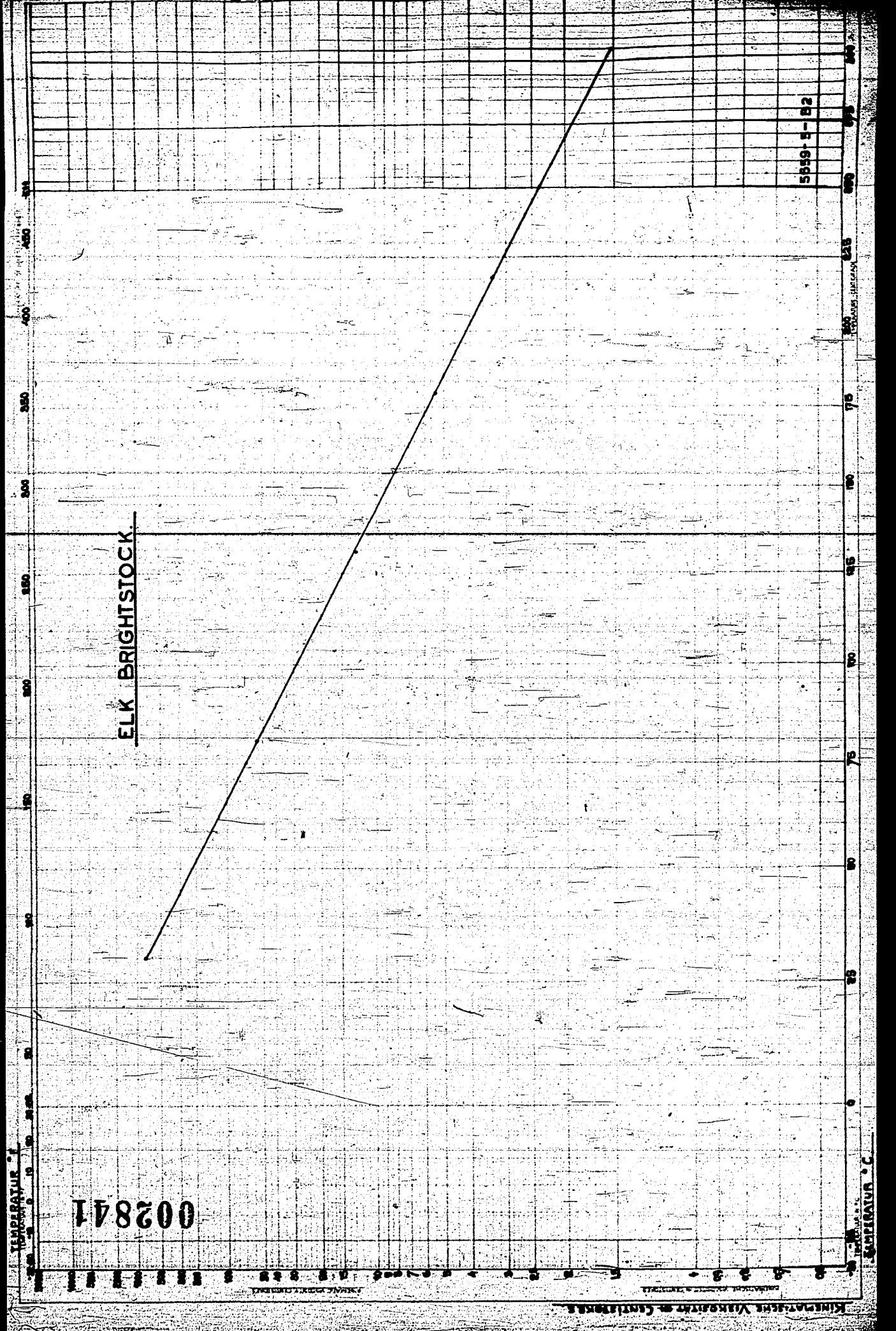
SCHLUSSFOLGERUNG.

Ein Viskosimeter mit Ausströmkapillare ist gebrauchsfertig zur Messung von Viskositäten bei hoher Temperatur. Die höchste Temperatur, bei der gemessen werden kann, wird durch die Flüchtigkeit des Oeles bedingt.

ELK BRIGHTSTOCK.

002841

5559-5-52



GEPLANTE WEITERE UNTERSUCHUNG.

Einige repräsentative Öle werden über einem grossen Temperaturgebiet untersucht werden. Weicht der Viskositätsverlauf auf A.S.T.M.-papier in all diesen Fällen wieder wenig von einer Geraden ab, so kann die Anzahl Messungen beschränkt werden.

Die Werkstätte lieferte inzwischen ein Viskosimeter mit Fallkörper ab. Bei einem solchen Viskosimeter wird das Verdampfen des Oeles weniger hinderlich sein. Es werden einige Versuche mit diesem Viskosimeter angestellt werden. Sollten diese nicht gleich zu günstigen Ergebnissen führen, so werden wir auf die Entwicklung dieses Types Viskosimeter verzichten.

III. KONSTITUTION VON SCHMIEROELEN.

(Dr. G. W. Nederbragt)

UNTERSUCHUNGSTHEMA: APPARATUR ZUR BESTIMMUNG VON VISKOSITÄTEN
BIS ZU ETWA 350°C.EINLEITUNG: Wie angekündigt, wird von einer beschränkten Anzahl
Oele die Viskosität über eine grosse Temperaturstrecke gemessen
werden. Unten lassen wir die mit einem synthetischen Bright
Stock erhaltenen Ergebnisse folgen.ZUSAMMENFASSUNG DER UNTERSUCHUNG:Für die Viskosität von synthetischem Bright Stock TMC
8225 wurde gefunden:

37.8°C	706	cS
60.1	216	
98.7	48.1	
131.6	20.7	
183.2	8.06	
244.6	3.83	
306	2.23	

Bei den Temperaturen über 100°C hinaus wurden das
Dampfbad und das Viskosimeter mit dem Faktor 0.00921
angewendet; bei den Temperaturen unter 100°C be-
nutzten wir ein Flüssigkeitsbad und ein Viskosimeter mit
dem Faktor 1.00.

Auf A.S.T.M. Papier wird der Viskositätsverlauf durch
eine nahezu gerade Linie dargestellt.

GEPLANTE WEITERE UNTERSUCHUNG:

Es werden einige aromatische und naphthenische Oele
untersucht werden.

OKTOBER-NOVEMBER 1942.

III. KONSTRUKTION VON SCHMIERÖLEN.

(Dr. G. W. Nederbragt)

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

Plangemäss wurde von einem aromatischen und von einem naphthenischen Oel der Viskositätsverlauf bestimmt. Beim naphthenischen Oel war die Verdampfung störend. Bei Rizinusöl war dies in noch höherem Masse der Fall.

Es wurden orientierende Messungen mit einem Fallkörperviskosimeter angestellt, einem Viskosimetertypus, bei dem Verdampfung verhindert werden kann.

ZUSAMMENFASSUNG DER UNTERSUCHUNG:

Die Viskosität eines B.P.Oeles (TMC 6996) wurde bei einigen Temperaturen unter 100°C in einem Flüssigkeitsbad mittels eines Viskosimeters mit Faktor 0,0634 bestimmt. Es wurden die nachfolgenden Werte gefunden:

37,8°C (100°F)	182,5 c.S.
60,7	42,9
98,8°C (210°F)	9,69

Bei einigen Temperaturen über 100°C wurde die Viskosität im Dampfbad mittels des Viskosimeters mit Faktor 0,00921 bestimmt. Zur Kontrolle der Übereinstimmung der beiden Viskosimeter wurden mit letzterem auch Messungen bei Temperaturen unter 100°C angestellt. Dabei wurden selbstverständlich sehr lange Ausströmzeiten gefunden, z.B. mehr als 5 Stunden bei 37,8°C.

37,8°C (100°F)	183,9 c.S.
98,9 (210°F)	9,72
132,0	4,38
184,3	1,96
245,2	1,058
306,3	0,677

Auf A.S.T.M. Papier ausgesetzt, zeigt der Viskositätsverlauf eine deutliche Abweichung von einer geraden Linie. Die Viskosität bei hoher Temperatur liegt höher als die durch Extrapolation der bei niedriger Temperatur ausgeführten Messungen erwarten lässt.

Bei der Bestimmung der Viskosität des venezolanischen Oeles BD₁ wurden bei einer Temperatur von etwa 280°C Hinweise für die Entweichung flüchtiger Bestandteile gefunden. An etwas kälteren Stellen der Viskosimeterschenkel wurde ein brauner Ansatz sichtbar. Die Farbveränderung liess die Frage aufkommen, ob neben Verdampfung auch Oxydation auftrat. Aus diesem Grunde wurde der Stickstoff, der durch eine Pyrogallol-KOH-Lösung und über CaCl₂ und P₂O₅ geleitet wurde, einer Prüfung unterzogen. Die Analyse wies nach, dass der Sauerstoffgehalt nur 0,06 - 0,07% betrug.

Da die Messungen, bei 280°C jedenfalls infolge der möglichen Verdampfung unzuverlässig werden, wurde beschlossen eine Serie Messungen, bis zu etwa 240°C anzustellen und danach eine der ersten Messungen der Serie zu wiederholen. Diese Wiederholung einer Messung bei niedriger Temperatur bringt mit sich, dass ein wenig frisches Oel zugesetzt werden muss um das richtige Niveau einzustellen.

Für die Viskosität von BD_1 wurde gefunden:

37,8°C	(100°F)	46,6 c.S.
98,9	(210°F)	5,574
131,7		2,98
183,5		1,51
244,4		0,891
98,9	(210°F)	5,619

Ausgesetzt auf A.S.T.M. Papier weicht auch für das venezolanische Oel BD_1 der Viskositätsverlauf deutlich von einer geraden Linie ab.

Bei Versuchen, den Viskositätsverlauf von Rizinusöl über ein grosses Temperaturgebiet zu bestimmen, wirkte die Verdampfung noch störender als bei BD_1 .

Die infolge Verdampfung des Oeles mit dem Viskosimeter mit Ausströmkapillare erfahrenen Schwierigkeiten führten dazu, dass die Entwicklung des Viskosimeters mit Fallkörper, wovon bereits einige Male die Rede war, nunmehr in Angriff genommen wurde.

Zur Anfertigung von Fallrohren mit gleichmässig rundem Querschnitt stand K.P.G. Rohr *) mit einem Durchmesser von etwa 1 mm und einem linearen Ausdehnungskoeffizienten von $4,8 \times 10^{-6}$ zur Verfügung. Berechnungen im Marbericht hatten bereits nachgewiesen, dass es wünschenswert sei, dass Fallrohr und Fallkörper nahezu gleiche Ausdehnungskoeffizienten hätten. Aus diesem Grunde wurde aus einem speziellen Metall, "Ternico" genannt, das die N.V. Philips' Gloeilampenfabrieken in Eindhoven uns zur Verfügung stellte und das einen Ausdehnungskoeffizienten von $4,4 \times 10^{-6}$ bei 120°C und von $5,0 \times 10^{-6}$ bei 270°C hatte, ein Fallkörper gedreht. Da Anweisungen vorlagen, dass dieses Metall in Oel bei hoher Temperatur angegriffen wird, wurde die Oberfläche des Fallkörpers vernickelt.

Mit dem so ausgeführten Fallkörper wurde eine Serie Messungen angestellt, wobei das Fallrohr in das Dampfbad aufgehängt worden war. Vor der Zufuhr an der Unterseite des Fallrohres wurde das Oel entluftet. Das aufsteigende Oel nahm den Fallkörper mit, der in seiner höchsten Lage durch einen Elektromagnet festgehalten wurde. Nach einigen Minuten, in denen das Oel eine konstante Temperatur annehmen sollte, wurde der Fallkörper fallen gelassen. Anfänglich wurden bei einer Temperatur von 184°C Fallzeiten mit einer Streuung von 1,3% ermittelt. Indem wir den Wechselstrom durch den Elektromagnet nicht auf einmal ausschalteten, sondern regelmässig in Stromstärke zurückgehen liessen und so den Fallkörper entmagnetisierten, wurden Fallzeiten mit einer Streuung von nur 0,3% erzielt.

*) eine auf Metaldorn geschmolzene Präzisionskapillare.

Ein ebenso gutes Resultat konnte jedoch nicht erreicht werden wenn die Temperatur bis 245°C gesteigert wurde; bei dieser Temperatur war die Reproduzierbarkeit schlecht. Wiederholung der Messung bei 184°C ergab einen um 8% zugenommenen Wert, Das Viskosimeter wurde demontiert. Es stellte sich heraus, dass die Nickelschicht sich vom Fallkörper abblätterte. Die Versuche werden mit einem vergoldeten Fallkörper und mit einem Fallkörper aus Glas fortgesetzt.

Zum Einbau für Betriebskontrolle ist ein Viskosimeter, bei dem der Fallkörper durch das aufsteigende Oel nach oben gebracht wird, sehr geeignet. Eine Forschung unserer Patentabteilung brachte jedoch ans Licht, dass das Nach-Oben-Bringen eines Fallkörpers mittels Strömung durch Tausz in der deutschen Patentanmeldung T 35.395 vom 13.7.'28 festgelegt worden ist.

SCHLUSSFOLGERUNG:

Ausgesetzt auf A.S.T.M. Papier weicht der Viskositätsverlauf von Balikpapan Oel und venezolanischem Oel BD, deutlich von einer geraden Linie ab. Die Viskosität bei höherer Temperatur ist höher als geradlinige Extrapolation der Messungen bei niedriger Temperatur erwarten lässt. Beim venezolanischen Oel mussten die Messungen bis auf Temperaturen unter 245°C beschränkt bleiben, da bei höheren Temperaturen die Verdampfung störend wirkte.

Bei den orientierenden Messungen mit dem Fallkörperviskosimeter war eine gute Reproduzierbarkeit der Fallzeiten zu erzielen.

GEPLANTE WEITERE UNTERSUCHUNG:

Die Viskosität einiger weiterer Oele wird über ein grosses Temperaturgebiet untersucht werden. Gleichzeitig wird mit der Untersuchung von Stoffen, die ausser Kohlenstoff und Wasserstoff ein oder mehrere andere Atome enthalten, angefangen werden. Dafür kommt z.B. ein Aether mit langer Kohlenstoffketten in Betracht. Ein solcher Stoff, nämlich Dicetyläther, ist schon bereitet worden. Eine Literaturforschung betreffend Viskositäten von Aethern wird die experimentelle Arbeit unterstützen.

Die Versuche zur Entwicklung eines brauchbaren Fallkörperviskosimeters werden fortgesetzt werden.

OKTOBER - NOVEMBER 1942III. KONSTITUTION VON SCHMIEROELEN.

(M.J.v.d.Zijden)

UNTERSUCHUNGSTHEMA: OXYDATIONSBESTAENDIGKEIT, KORROSION
UND AUSBREITUNG UEBER METALLOBERFLAECHEEN.Ausbreitung über heisse Metalloberflächen.

Bei den in den Monatsberichten über Juni und August 1942 berichteten Ausbreitungsversuchen stellte sich heraus, dass der sich auf dem Metall bildende Film in hohem Masse Oxydation unterlag.

Da die Möglichkeit vorlag, dass diese Oxydation die Ausbreitung wesentlich beeinflusst, haben wir den für diese Versuche benutzten Apparat abgeändert um die eventuelle Oxydation des Schmierölfilms zu verhindern.

Dazu haben wir die Heizplatte (siehe Abb. 19036-A4) unter eine gläserne Glocke (a) gestellt (siehe auch Zeichnung im Junibericht, Seite III-20), die mittels eines Gummiringes (b) abgeschlossen ist. Durch die Fussplatte (c) hindurch ist ein Rohr (d) angebracht, wodurch oben in die Glocke Stickstoff eingeblasen wird. Der Stickstoff kann durch ein Loch (e) in der Fussplatte, wo durch auch die Drähte für die elektrische Leitung geführt werden, entweichen.

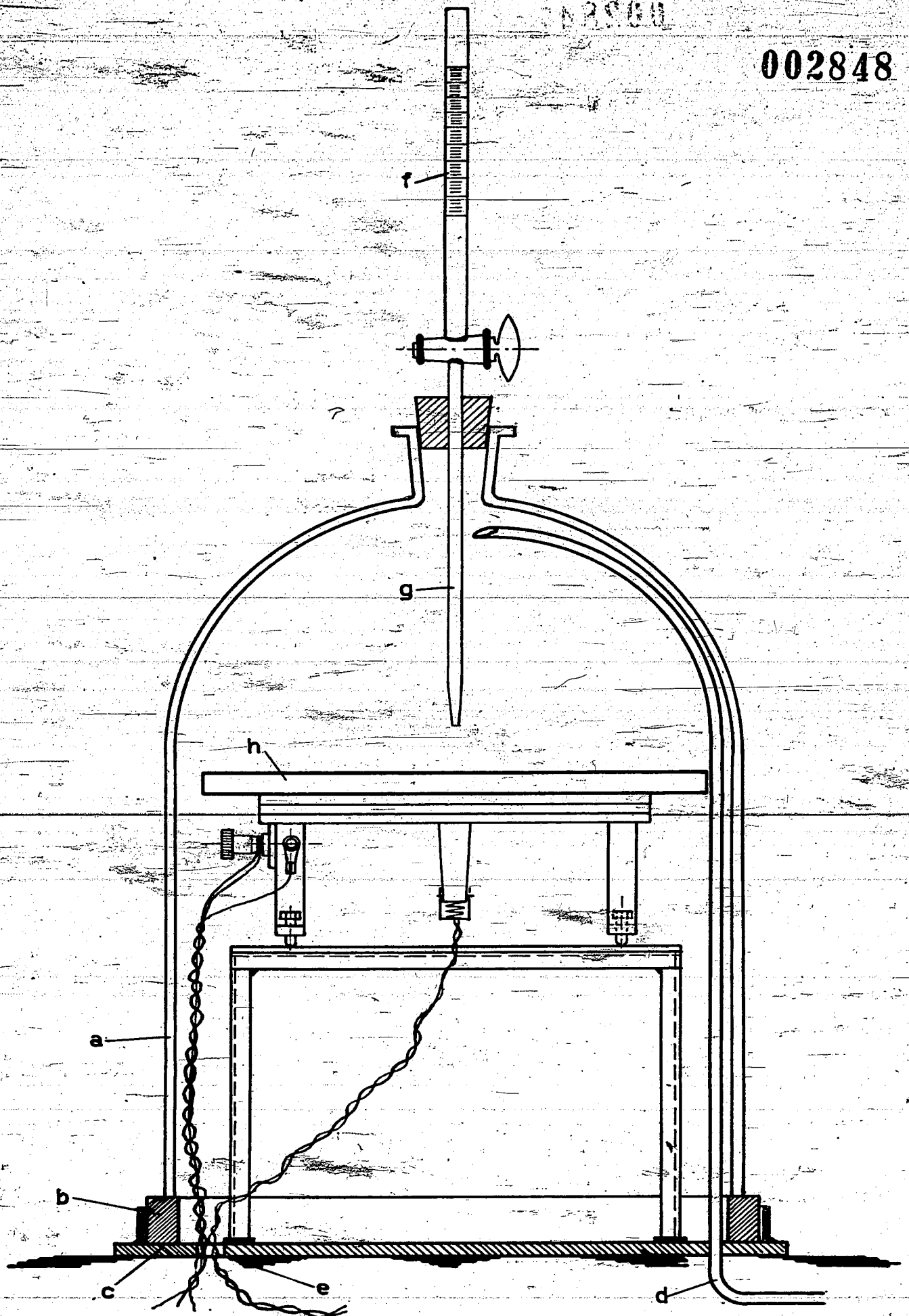
Das Oel wird mittels einer Bürette (f) mit einem kapillaren Ansatzstück (g), das oben durch die Glockenabsperrung geführt wird, auf die erhitzte Platte (h) gebracht. Dieses kapillare Ansatzstück ist derart angeführt, dass die fallenden Tropfen ungefähr ebenso gross sind wie bei der Bürette, die bei den vorigen Messungen benutzt wurde (etwa 18 mg).

Wir stellten fest, dass, wenn man 3 Stunden lang 100 l Stickstoff durch die Glocke hindurch geführt hat, der Sauerstoffgehalt der austretenden Gase niedriger ist als mit dem Orsat Apparat nachweisbar ist ($< 0,2\%$). Wir haben angenommen, dass diese Sauerstoffkonzentration niedrig genug ist um die Oxydation des Schmierölfilms grösstenteils zu beseitigen und deren Einfluss auf die Ausbreitung des Schmierölfilms über die Metalloberfläche ans Licht zu bringen.

Auch die Abkühlung der Platte erfolgt unter Stickstoffdurchleitung, während nach jedem Versuch die Platte mit Benzol gereinigt und von neuem mit Polierpapier 00000 geglättet wird.

Bei einer Plattentemperatur von 200°C wurden die folgenden Werte gefunden:

002848



Querschnitt Oelfleck

	In 2 Richtungen	Mittelwert
	<u>1 gemessen</u>	<u>in cm</u>
Spindelöel J2	4.4 - 4.3 4.3 - 4.1	4.3
BD 1	5.2 - 4.5 5.5 - 4.5	4.9
B 2	5.9 - 4.9 6.1 - 5.1	5.5
B 3	5.3 - 4.8 5.5 - 4.5	5.0
BF 3	6.8 - 3.0 6.6 - 3.1	4.9
Single Shell (Penna)	6.8 - 5.0 7.2 - 5.6	6.1
Double Shell (Penna)	7.7 - 5.7 8.1 - 6.5	7.0

Nach Beendigung der Versuche konnte der Oelfleck stets sehr leicht mit Benzin oder Benzol entfernt werden. Der Fleck hatte eine helle Farbe. Dies würde darauf hindeuten, dass bei der vorliegenden Arbeitsweise Oxydation tatsächlich grösstenteils verhindert wird. Weitere Folgerungen werden wir ziehen sobald alle Öle, welche bereits an der Luft behandelt wurden, untersucht worden sind.

Schnelle Ausbreitung dünner Oelfilme auf Metalloberflächen.

Bei den bisher ausgeführten Ausbreitungsversuchen stellte sich heraus, dass die Ausbreitung eines sichtbaren Oelfilms über eine heisse Metalloberfläche ziemlich langsam verläuft. Die beobachtete Ausbreitungsgeschwindigkeit ist sogar so gering, dass man sich fragt, ob sie im Verhältnis zu der Geschwindigkeit, mit welcher der Schmierölfilm, z.B. in einem Motorzylinder, mechanisch angebracht wird, nicht ganz nichtig wird.

Die Ausbreitungsgeschwindigkeit eines Oelfilms auf Wasser, wobei eine Schicht von einigen Molekülen gebildet wird, ist viel grösser als die von uns beobachteten Geschwindigkeiten. Es erhob sich nun die Frage, ob sich auf Metall auch mit einer ähnlich grossen Geschwindigkeit eine Schicht von einer Stärke mehrerer Moleküle bilde, die wir zwar mit dem blossen Auge nicht als Schmierfilm wahrnehmen können, aber die doch tatsächlich einen gewissen Schmiereffekt haben könnte.

Es kam uns nun wichtig vor, zu prüfen, ob ein solcher äusserst dünner Schmierfilm sich auch schnell auf Metall ausbreiten kann.

Wir sind dabei ausgegangen von der aus den Versuchen von Langmuir und Anderen bekannten Tatsache, dass Metall, das vollkommen rein ist, (mit Ausnahme von dem adsorbierten Gasfilm, der sehr schwer entfernt werden kann) ganz durch Wasser benetzt wird. Falls sich jedoch eine äusserst dünne Schicht Oel (z.B. ein oder mehrere Moleküle stark) auf dem Metall befindet, so wird dieses durch Wasser nicht mehr benetzt.

Wir benutzten nun einen Zylinder aus poliertem Stahl von 32 mm Querschnitt und 75 mm Länge. Dieser Zylinder wurde nach der Methode Hardy *) gereinigt (extrahiert mit Benzol und danach unter fliessendem Wasser mit sorgfältig gereinigten Händen gerieben) bis eine vollständige Benetzung durch Wasser erfolgte. Das Wasser wurde danach mit Alkohol und der Alkohol wieder mit Aether entfernt. Sodann wurde der Zylinder getrocknet. Nach Trocknen war während kurzer Zeit vollständige Benetzung durch Wasser möglich. Nach einiger Zeit ist jedoch soviel Staub und Fettigkeit aus der Luft auf die Oberfläche geraten, dass Benetzung durch Wasser nicht mehr möglich ist. Es ist also notwendig nach der Reinigung die Versuche schnell auszuführen.

Es wurde nun ein kleiner Tropfen frischen Schmieröls (Double Shell Penna) auf die eine Seite des Zylinders gebracht und gleich darauf wurde der Zylinder bis zum Tropfen ins Wasser eingetaucht. Es erfolgte noch eine völlige Benetzung; der Wasserfilm wurde jedoch vom Schmieröltropfen aus mit verhältnismässig geringer Geschwindigkeit (weniger als 1 cm/Sek.) fortgedrängt. Dieses Fortdrängen wird offenbar durch einen Oelfilm verursacht, der sich vom Oeltropfen aus fortbewegt. Dieser Oelfilm, der mit dem blossen Auge nicht wahrnehmbar ist, haftet sich vermutlich besser an dem Metall als der Wasserfilm und verdrängt diesen also.

Dieser Versuch wurde mehrere Male wiederholt, wobei sich herausstellte, dass die Ausbreitungsgeschwindigkeit ziemlich schwankte, aber immer gering blieb.

Darauf stellten wir einen Versuch mit einem Schmalzöl mit Säurezahl etwa 10 an, da die Möglichkeit vorlag, dass ein Oel mit einer erheblichen Menge polärer Substanzen andere Resultate ergeben würde.

Es trat jedoch dieselbe Erscheinung auf wie bei Double Shell Oel, obwohl die Ausbreitungsgeschwindigkeit durchschnittlich wohl etwas grösser war als bei Double Shell. Die Duplizierbarkeit der Ausbreitungsgeschwindigkeit war auch hierbei jedoch nicht einwandfrei.

SCHLUSSFOLGERUNG:

Wir haben aus diesen Versuchen geschlossen, dass sich auf Metall ziemlich leicht ein sehr dünner, mit dem blossen Auge nicht wahrnehmbarer Film bildet. Die Geschwindigkeit,

*) Siehe "The Analysis of commercial lubricating oils by physical methods". Lubrication Research, Technical Paper No. 1. Ausgabe "Department of Scientific and Industrial Research".

mit der dieser Film sich bildet, ist bei Zimmertemperatur grösser als diejenige, mit welcher der sichtbare Film sich bei unseren Heissplattenversuchen bei 200°C oder 300°C bildet. Die Ausbreitungsgeschwindigkeit dieses sehr dünnen Films auf Metall ist jedoch viel geringer als auf Wasser.

GEPLANTE WEITERE UNTERSUCHUNG:

Wir werden noch versuchen diese Untersuchungen bei einer etwas höheren Temperatur zu wiederholen; diese Temperatur kann infolge des gewählten Kriteriums (nämlich Wasserbenetzung) jedoch nicht über 100°C hinausgehen.

OKTOBER - NOVEMBER 1942.III. KONSTITUTION VON SCHMIEROELEN.

(Dr. G. Verberg)

BEREITUNG VON STEARINSÄURE.

Wie bereits im Maibericht (Seite III 15.) erwähnt, haben wir eine ölsäurehaltige technische Mischung aus Palmitinsäure und Stearinsäure hydriert zur Umsetzung der Oelsäure in Stearinsäure. Diese Hydrierung wurde unter einem Druck von 186 Atm. mit Nickel-auf-Kieselguhr als Katalysator durchgeführt, während, zur möglichsten Verhinderung einer Umsetzung des Nickels im Katalysator in eine Nickelseife, die Hydriertemperatur so niedrig wie möglich gewählt wurde (100°C). Der Umsetzung in Nickelseife versuchten wir vorzubeugen, da wir befürchteten, dass deren Anwesenheit bei der Rektifizierung der Palmitinsäure-Stearinsäure-Mischung eine Spaltung bewerkstelligen könnte. Um eine möglichst nickelfreie Mischung zu erhalten, haben wir die hydrierte Mischung erst noch in die entsprechenden Natriumsalze umgesetzt und das dabei gebildete Nickelhydroxyd durch Filtrieren entfernt.

Nach der Freimachung der Fettsäuren trat bei deren Rektifizierung Zersetzung auf, die je nachdem die Rektifizierung fortschritt, zunahm. Es wurde eine Anzahl Fraktionen erhalten, die viel weniger rein waren als die Palmitin-Stearinsäurefraktionen, die wir damals bei der Rektifizierung der nicht-hydrierten Mischung gewonnen hatten. Wir entschlossen uns deshalb, in Zukunft ohne vorhergehende Hydrierung zu rektifizieren. Ausserdem erschien es uns wünschenswert, die Fettsäuren erst in ihre Methylester umzusetzen, da eine Rektifikation dieser Ester, die einen niedrigeren Schmelzpunkt haben als die Säuren selbst, sich leichter ausführen lässt.

Bei Veresterung des ölsäurehaltigen Ausgangsproduktes mit Methylalkohol wurde eine Mischung erhalten, die aus einem festen und einem flüssigen Teil bestand. Da wir vermuteten, dass die ölsäuren Ester hauptsächlich im flüssigen Teil angehäuft waren, haben wir diesen Teil abgesogen und den festen Stoff rektifiziert. Wie aus untenstehender Tabelle ersichtlich, bestehen diese festen Bestandteile zu einem grossen Teil aus Palmitinsäureester, und ist die Menge Stearinsäureester viel geringer; ausserdem gibt es eine bedeutende Zwischenfraktion über deren Zusammensetzung wir uns nicht klar sind.

Ausgangsmaterial 2830 g = 3150 ml.

Vorlauf	: 100 ml.	Erstarrungspunkt:	niedrig
Palmitinsäureesterfraktion	: 1600 ml.	"	: 28-29°C
Zwischenfraktion	: 500 ml.	"	: niedrig
Stearinsäureesterfraktion	: 800 ml.	"	: 35-36.7°C
Nachlauf	: 100 ml.	"	: niedrig
Rückstand	: 150 ml.		

Aus der palmitinsäuren Esterfraktion wurde, nach Verseifung, die Säure schon in einem solchen Reinheitsgrad gewonnen, dass sie nur einmal aus Methyläthylketon umkristallisiert zu werden brauchte (Schmelzpunkt 62,2 - 62,5°C; die Literatur *) erwähnt einen Schmelzpunkt von 62,6°C). Aus der stearinsäuren Esterfraktion wurde auch mit verhältnismässig wenig Mühe die reine Säure gewonnen, indem nach Verseifung des Esters das Kaliumsalz zweimal aus 50% Alkohol umkristallisiert **) und darauf die freie Säure zweimal aus Methyläthylketon umkristallisiert wurde. (Schmelzpunkt 69,2 - 69,4°C; die Literatur *) erwähnt einen Schmelzpunkt von 69,3°C).

SCHLUSSFOLGERUNGEN:

Bei Rektifizierung einer Mischung aus Palmitinsäure und Stearinsäure, erhalten durch Hydrierung einer ölsäurehaltigen Palmitinsäure-Stearinsäure-Mischung mit Nickel als Katalysator, wurden - vermutlich durch katalytische Zersetzung infolge der Gegenwart von nicht ganz entfernten Spuren Nickel - sehr unreine Produkten gewonnen.

Palmitinsäure und Stearinsäure können in reinem Zustande bereitet werden durch Rektifikation einer Mischung der Methylester einer ölsäurehaltigen Palmitin-Stearinsäure-Mischung, mit nachträglicher Verseifung der Esterfraktionen und Umkristallisierung der freigemachten Säure.

GEPLANTE WEITERE UNTERSUCHUNG:

Die von uns bereitete reine Stearinsäure werden wir zu einem Teil in den entsprechenden Alkohol umsetzen, zu einem anderen Teil werden wir daraus Stearon bereiten.

- *) De Visser, Recueil, 17, 186, 347 (1898).
**) Scheiding van palmitinezuur en stearinezuur volgens Scheringa, Chem.Weekblad 29, 605 (1932).

DEZEMBER 1942.

III. KONSTITUTION VON SCHMIEROELEN.

(Dr. G. W. Nederbragt)

UNTERSUCHUNGSTHEMA: DAS CHROMATOGRAPHIEREN VON MINERALÖELEN.

EINLEITUNG:

Durch Vermittlung des Herrn Professor Zerbe erhielten wir eine Beschreibung der Weise, in der die Rhenania die Methoden der chromatographischen Analyse bei der Bestimmung des Harzgehalts von Mineralölen ausnutzt.

Um mit der Arbeitsweise der Rhenania vertraut zu werden, wurde ganz nach Vorschrift der Harzgehalt eines Balik-Papan-Oeles (TMC 6996) bestimmt.

In der Hoffnung mit Hilfe dieses Verfahrens auch Differenzen zwischen Endvoltolen feststellen zu können, wurde auch ein Muster Freital Endvoltol untersucht.

ZUSAMMENFASSUNG DER UNTERSUCHUNG:

Ein mittelschweres Maschinenöl aus Balik Papan (TMC 6996) wurde nach der Vorschrift der Rhenania behandelt. 10,00 g Öl, gelöst in 20 ccm aromatifreiem Benzin 60/80, wurden durch eine Säule von 60 g Bleicherde, mit darüber 20 g Aluminiumoxyd, filtriert. Nach der Vorschrift wurde solange mit reinem Petroläther nachgewaschen bis die erste der mit fortschreitenden Entwicklung abwärts wandernden gefärbten Zonen das untere Säulenende beinahe erreicht hat. Die Bleicherdesäule zeigte aber keine Ringe. Darum entschlossen wir uns, mit 500 cc aromatifreiem Benzin 60/80 nachzuwaschen und den Ölgehalt der letzten Waschflüssigkeit zu bestimmen. Die Ausbeute betrug 440 cc Filtrat, wovon die letzten 100 cc 0,015 g Öl und die vorletzten 0,031 g Öl enthielten. Das Aluminiumoxyd wurde zweimal mit 100 cc Methanol-Chloroform (30:70 Vol. Teilen), die Bleicherde sechsmal mit 100 cc eluiert. In sämtlichen Eluatn wurde 0,335 g Harz vorgefunden.

Zur Orientierung über die Möglichkeiten, welche chromatographische Analyse für die Untersuchung von Schmierölen darbietet, wurden zwei Versuche mit Freital Endvoltol angestellt.

Beim ersten Versuch wurden 10,00 g Freital Endvoltol, gelöst in 20 cc aromatifreiem Benzin 60/80, durch eine Säule von 60 g Bleicherde, worüber 20 g Aluminiumoxyd, filtriert. Das Eindringen in die Säule dauerte bei einem Ueberdruck von 10 cm Hg etwa sieben Stunden. Mit Rücksicht auf diese langsame Strömung wurde mit nur 100 cc aromatifreiem Benzin 60/80 gewaschen. Aus der geringen Menge Filtrat wurden 4,94 g Öl gewonnen; davon bestimmten wir nach der Methode Spitz & Hönig 95,5% als unverseifbar. Die Bleicherdesäule zeigte keine Ringe. Das Aluminiumoxyd wurde zweimal mit 100 cc Methanol-Chloroform (30:70 Vol. Teilen) eluiert und lieferte 0,15 g viskoses Öl.

Die Säule Bleicherde wurde halbiert. Die Hälften wurden beide dreimal mit 100 cc Methanol-Chloroform eluiert. Der obere Teil lieferte 1,47 g Oel, wovon 33,5% unverseifbar waren, der untere Teil 2,20 g Oel, wovon 56,6% unverseifbar waren.

Beim zweiten Versuch wurden 9,99 g Freital Endvolutol, gelöst in 50 cc aromatifreiem Benzin 60/80, durch eine Säule von 60 g Bleicherde, worüber 20 g Aluminiumoxyd, filtriert. Das Eindringen in die Säule dauerte zwei und eine halbe Stunde; die Lösung nahm dann gerade das ganze Porenvolumen ein. Es wurde mit 500 cc aromatifreiem Benzin 60/80 nachgewaschen. Aus dem Filtrat wurden 7,44 g Oel gewonnen, wovon 82,3% unverseifbar waren. Die Säule zeigte keine Ringe. Die Analysenquarzlampe, Original Hanau, wies eine Differenz nach. Die oberen 38 mm der Bleicherde hellten sich weniger auf als die übrigen 103 mm. Diese beiden Teile der Bleicherde und die Aluminiumoxydschicht wurden einzeln einer Soxlet-Extraktion mit Methanol-Chloroform (30:70 Vol. Teilen) unterworfen.

Aus dem Aluminiumoxyd wurde 0,10 g sehr viskoses Oel gewonnen: aus dem dunklen Teil der Säule Bleicherde 0,40 g Oel und aus dem fluoreszierenden Teil 1,74 g Oel. Von diesem letzten Oel wurde der Prozentsatz Unverseifbares auf 8,8% bestimmt. Durch Fädenziehen mit Hilfe eines Bleistifts wurde der Eindruck erhalten, dass das Oel aus dem oberen, dunklen Teil der Säule mehr zähflüssig, das Oel aus dem fluoreszierenden Teil mehr gummiartig war. Beim Eindampfen des Oeles aus dem dunklen Säulentheil wurde noch beobachtet, dass dieses Produkt das Lösungsmittel gelatinierte.

SCHLUSSFOLGERUNG:

Weder bei Balik Papan Oel noch bei Freital Endvolutol traten bei Tageslicht Ringe in der Säule auf. Bei Bestrahlung mit ultraviolettem Licht zeigte Freital Endvolutol in der Bleicherdesäule einen deutlich unterschiedenen dunklen und einen fluoreszierenden Teil.

Wenn keine Ringe auftreten, wird es schwierig, zu bestimmen wie lange das Auswaschen fortzusetzen ist. Man kann freilich immer solange auswaschen bis das Filtrat weniger als einen bestimmten Prozentsatz Oel enthält. Dies macht die Bestimmung des Harzgehaltes jedoch sehr umständlich. Es ist einfacher eine bestimmte Menge Waschflüssigkeit vorzuschreiben.

GEPLANTE WEITERE UNTERSUCHUNG:

In Anbetracht der grossen Bedeutung, die momentan synthetischen Bright Stocks beizumessen ist, wird geprüft werden, ob bei chromatographischer Analyse Differenzen zwischen diesen Bright Stocks und Penna Bright Stocks ans Licht kommen.

DEZEMBER 1942.

III - 44 -

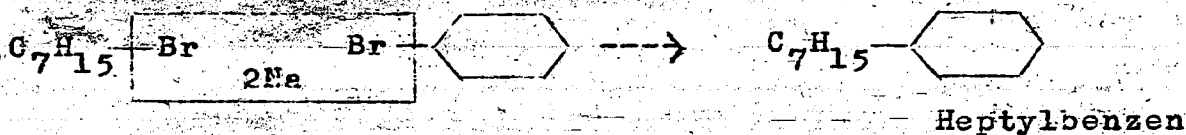
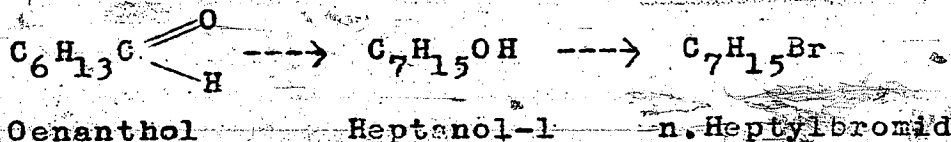
III. KONSTITUTION VON SCHMIEROELEN.

(Dr. G. Verberg)

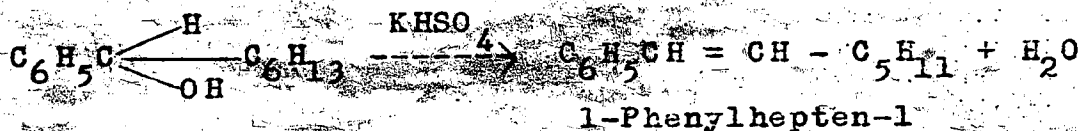
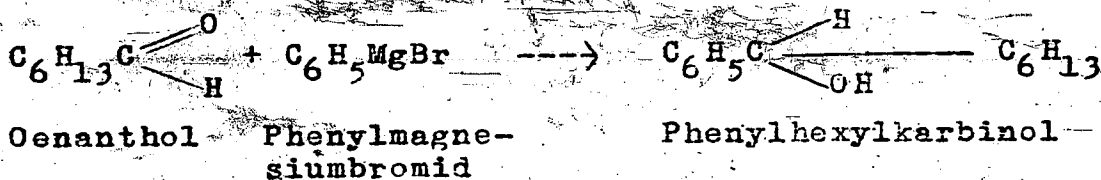
UNTERSUCHUNGSTHEMA: SYNTHESE VON REINEN KOHLENWASSERSTOFFEN.Bereitung von 1-10-Di(p.heptylphenyl)dekan.ERLEITUNG:

Im Maibericht wird im vorläufigen Plan unter Nr. IV das 1-10-Di(p.heptylphenyl)dekan genannt. Als erster Schritt für dessen Bereitung wurde, wie bereits im genannten Bericht erwähnt, zur Bereitung von Oenanthol übergegangen.

Der erste Teil des Reaktionschemas zur Bereitung von Kohlenwasserstoff Nr. IV lautet wie folgt:



Da die Literatur auswies, dass die letztgenannte Stufe, nämlich die Reaktion von Heptylbromid mit Brombenzen zu Heptylbenzen, eine schlechte Ausbeute ergeben würde, entschlossen wir uns wie folgt vorzugehen:

ZUSAMMENFASSUNG DER UNTERSUCHUNG:

Als erste Stufe bei der Synthese von Heptylbenzen haben wir Phenylhexylkarbinol bereitet. Bei der Herstellung dieses Stoffes, der in der Literatur nicht bekannt ist, gingen wir von dem Grundgedanke aus, dass Aldehyde mit

Grignardverbindungen reagieren können, unter Bildung sekundärer Alkohole. Wir haben dazu eine Lösung von Brombenzol in absolutem Aether nach Grignard in Phenylmagnesiumbromid umgesetzt. Nach Beendigung der Reaktion wurde unter fortwährender Eiskühlung eine Lösung von Oenanthol in Aether beige-mischt; darauf während 15 Minuten gekocht, wieder in Eis gekühlt und der Reaktionsmischung etwas feingemahlene Eis zugesetzt. Sodann wurde Salzsäure 1:1 hinzugefügt, und nach Kühlung und Rühren die Wasser- und Aetherschicht getrennt. Die Wasserschicht wurde 3 x mit Aether ausgeschüttelt und die zusammengeführten ätherischen Extrakte mit Wasser gewaschen und zur Entfernung unumgesetzten Oenanthols mit konzentrierter Bisulfitlösung behandelt. Nach Trocknen über Natriumsulfat wurde der Aether abgedampft und darauf das Phenylhexylkarbinol in Vakuum abdestilliert. Das in einer Ausbeute von 85% erhaltene Produkt hatte einen Siedepunkt₁₉ = 160°C.

Zur Wasserabspaltung aus Phenylhexylkarbinol zur Bereitung von 1-Phenylhepten-1, welcher Stoff gleichfalls in der Literatur noch nicht beschrieben ist, haben wir von der allgemeinen Regel Gebrauch gemacht, dass sekundäre Alkohole unter dem Einfluss von KHSO_4 ein Molekül Wasser abspalten können und dabei in die entsprechenden ungesättigten Verbindungen übergehen. Wir haben dazu Phenylhexylkarbinol mit wasserfreiem KHSO_4 während einer halben Stunde bei 180° in Vakuum erhitzt, wobei das gebildete Phenylhepten überdestillierte. Nachdem ein grosser Teil des Reaktionsproduktes überdestilliert war verlief die Reaktion allmählich langsamer. Aus diesem Grunde wurde der Versuch einen Augenblick unterbrochen und noch etwas wasserfreies KHSO_4 zugesetzt. Die Reaktion verlief dann weiter bis zu Ende des Versuches glatt. Das Destillat bestand aus einem Zweischichtsystem, nämlich einer Schicht Phenyl-Hepten und einer Wasserschicht. Letztere wurde entfernt und danach die Kohlenwasserstoffschicht mit Sodalösung geschüttelt um anwesende SO_2 zu entfernen. Nach Trocknen über Natriumsulfat wurde das Phenyl-Hepten nochmals in Vakuum destilliert.

Die Ausbeute ist nahezu quantitativ. Die Verbindung riecht nach Jonon.

Die Hydrierung von Phenylhepten zu Phenylheptan wurde nach der allgemeinen Regel, dass ungesättigte Verbindungen unter Einfluss von Platin bei Zimmertemperatur Wasserstoff aufnehmen, durchgeführt. Zur Verhinderung der Hydrierung des Benzolkernes wurden nach Weygand & Werner *) dem Platinkatalysator Spuren Eisen zugesetzt. Die Hydrierung die anfänglich glatt verlief, stockte jedoch gegen Ende des Versuches; die Reaktion konnte auch nicht mehr in der üblichen Weise durch Schütteln des Katalysators mit Luft in Gang gesetzt werden. Da das Phenylheptanpräparat, das in guter Ausbeute erhalten wurde, noch merkbare Mengen Phenylhepten enthielt, haben wir letzteres durch Schütteln mit 80%iger Schwefelsäure (1:1) entfernt. Das erhaltene Produkt hatte nach Waschen mit Wasser und Sodalösung, Trocknen über Chlorkalzium und Rektifikation₂₀ einen Siedepunkt von 104°C (10 mm nichtkorrigiert) und einen n_D^{20} von 1,4865. Die Literatur **) erwähnt einen Siedepunkt 116-118°C (12 mm) und ein n_D^{20} von 1,4860 bzw. 1,4865.

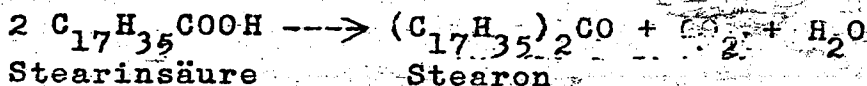
*) B 71 (1938), 2469

**) B 45 (1912), 2179, B 72 (1939), 1893.

Bereitung von n.Pentatriakontan C₃₅H₇₂.EINLEITUNG:

Da es vermutlich noch wohl einige Zeit dauern wird bevor das unverzweigte Paraffin C₃₆H₇₄ fertig ist, entschlossen wir uns zunächst das unverzweigte Paraffin C₃₅H₇₂ zu bereiten, da die Bereitung dieses Kohlenwasserstoffes vermutlich wenig Zeit fordert. Mit diesem Kohlenwasserstoff können dann in Erwartung der nach dem vorläufigen Programm zu synthetisierenden Kohlenwasserstoffe bereits Schmierölversuche durchgeführt werden.

Wir beabsichtigen die Bereitung nach dem folgenden Schema vorzunehmen:

ZUSAMMENFASSUNG DER UNTERSUCHUNG:Bereitung von Stearon.

Die Umsetzung von Stearinsäure in Stearon erfolgt nach dem von Grün c.s. *) , Easterfield **) und Backer & Strating ***) beschriebenen Verfahren, indem 240 g Stearinsäure gemischt mit 24 g Eisenspänen in einem Metallbad auf 300°C erhitzt wurden. Nach Beendigung der Reaktion, was sich durch das Aufhören der Kohlensäureentwicklung kenntlich macht, wurde das Reaktionsprodukt in einer Extraktionshülse mit Petroleumäther extrahiert. Nachdem auf diese Weise das anwesende Eisen entfernt worden war, wurde der Petroleumäther abdestilliert und das erhaltene Produkt einige Zeit mit konzentrierter NaOH-Lösung im Dampfbad zur Umsetzung noch anwesender Stearinsäure im entsprechenden Na-Salz erhitzt. Die obenschwimmende Stearonschicht, die nach Abkühlung fest wurde, wurde darauf mit Wasser ausgewaschen und sodann während einiger Zeit mit Salzsäure erhitzt um kleine Mengen Eisenverbindungen zu zerlegen. Nach Entfernung der Salzsäure wurde das Produkt einige Male aus Methyläthylketon, dem ein wenig Entfärbungskohle zugesetzt worden war, umkristallisiert.

Der Schmelzpunkt des nicht ganz reinen Stearons, das sehr glatt in einer guten Ausbeute erhalten wurde, betrug 87-88°C.

*) Zeitschr. Angew. Chem. 39 (1926) 421

***) J. Chem. Soc. 99 (1911) 2297

***) Rec. Trav. Chim. 59 (1940), 934

III. KONSTITUTION VON SCHMIEROLEN.

UNTERSUCHUNGSTHEMA : MESSVERFAHREN FÜR OXYDATIONSBE-
 STAENDIGKEIT, AUSBREITUNG ÜBER
 METALLOBERFLÄCHEN UND KORROSION.

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

Ausbreitung über heisse Metalloberflächen.EINLEITUNG.

Wie bereits im Oktober-Novemberbericht erwähnt wurden die Ausbreitungsversuche mit Ölen verschiedener Viskosität und chemischer Zusammensetzung in Stickstoffatmosphäre wiederholt, um den Einfluss von Oxydation bei diesen Versuchen auszuschalten. Für die benutzte Apparatur verweisen wir auf den ebengenannten Bericht.

ZUSAMMENFASSUNG DER UNTERSUCHUNG.

Die bei den Ausbreitungsversuchen in Stickstoffatmosphäre erhaltenen Werte folgen nachstehend (Seite III - 48).

Aus diesen Zahlen ist ersichtlich, dass Oxydation tatsächlich die Ausbreitung beeinflusst.

Die durch Oxydation entstehenden Säuren zeigen vielleicht eine Neigung die Ausbreitung zu fördern (siehe die Versuche mit gebrauchtem Double Shell und Double Shell + Stearinsäure). Die harzartigen Oxydationsprodukte haben dagegen die Neigung die Ausbreitung zu verhindern. Dieser Einfluss lässt sich z.B. bei Penna Bright Stock deutlich bemerken. Dies hat zur Folge, dass bei den Versuchen an der Luft Unregelmässigkeiten entstehen, wodurch z.B. BF_3 und B_2 dem Anschein nach sich besser ausbreiten als BD_1 oder B_3 .

Die Versuche in Stickstoffatmosphäre lehren, dass die bisher von uns gemessene Ausbreitung nahezu nicht durch die Viskosität beeinflusst wird. Die paraffinischen Öle zeigen jedoch eine deutlich grössere Ausbreitung als die mehr aromatischen Öle.

GEPLANTE WEITERE UNTERSUCHUNG.

Wir werden die bisher gefolgte Untersuchungsweise jetzt verlassen und die Messung von Ausbreitungsgeschwindigkeiten auf Metall bei Anwesenheit eines Temperaturgradienten in Angriff nehmen.

Ausbreitungsversuche auf Gusseisen in Stickstoff-
atmosphäre.

Oelsorte	Plattentemperatur 200°C		in N ₂ -Atmosphäre Querschnitt des Oelfleckes in 2 Richtungen:	Mittlerer Querschnitt: (zum Ver- gleich)
	an der Luft	an der Luft		
J ₂ (E 20 = 7)	4.4 - 4.3	4.3	4.3 cm	4.2 cm
BD ₁ (E 50 = 3½)	5.2 - 4.5	5.5	4.9	4.3
B ₂ (E 50 = 7)	5.9 - 4.9	6.1	5.5	5.7
B ₃ (E 50 = 11)	5.3 - 4.8	5.5	5.0	4.7
BF ₃ (E 50 = 14½)	6.8 - 3.0	6.6	4.9	5.8
Penna Neutral (E 50 = 3)	6.1 - 5.5	6.0	5.8	5.2
Single Shell Penna (E 50 = 6)	6.8 - 5.0	7.2	6.1	6.3
Double Shell Penna (E 50 = 9)	7.7 - 5.7	8.1	7.0	6.0
Penna Bright Stock (E 50 = 32)	8.1 - 4.6	9.0	6.9	3.9
Synth. Bright Stock (E 50 = 45)	4.0 - 3.2		3.8	4.5
			(nach 4½ St. abge- brochen; die Ausbreitung ging noch weiter)	
Rectiflow Heavy (E 50 = 13)	9.0 - 6.5	8.7	7.7	5.9
Rizinus Oel (E 50 = 17½)	3.8 - 3.5		3.7	2.9
			(nach 4½ St. abge- brochen; die Ausbreitung ging noch weiter)	
Gebrauchtes Double Shell (Penna), Säure- zahl 0.4, Versei- fungszahl 2.0	8.4 - 6.5	8.4	7.3	-
Double Shell + ½ Gew. % Stearinsäure	8.0 - 6.6		7.3	-
B. Papan Oel (E 50 = 8½)	3.9 - 3.8	4.4	4.0	4.3

DEZEMBER 1942.III. KONSTITUTION VON SCHMIEROLEN.

(Dr. G. N. Naderbragt)

UNTERSUCHUNGSTHEMA: APPARATUR ZUR BESTIMMUNG VON VISKOSI-
TÄTEN BIS ZU ETWA 350°C.EINLEITUNG:

Die Versuche zur Entwicklung eines brauchbaren Fallkörperviskosimeters wurden fortgesetzt. Im vorigen Bericht wurden die ersten Resultate mit einem Viskosimeter dieses Typus mitgeteilt. Dieses Viskosimeter bestand aus einer Präzisionskapillare mit etwa 1 mm Querschnitt, in dem sich ein Metallfallkörper befand, der in seinem höchsten Stand von einem Elektromagnet festgehalten werden konnte. Nach dem Erreichen des Temperaturgleichgewichtes wurde durch schnelle und regelmässige Erniedrigung der Stromstärke im Elektromagnet der Fallkörper freigelassen. Letzterer passierte in seinem Fall zwei Marken und konnte danach mittels Einfuhr frischen Oeles in die Kapillare wieder in die Höhe gebracht werden. Die Oberfläche des Fallkörpers, der aus Metall mit niedrigem Ausdehnungskoeffizienten angefertigt war, war vernickelt. Nach einer Anzahl günstig verlaufender Messungen begann die Nickelschicht abzublättern. Es wurde versucht mit einer Goldschicht ein besseres Ergebnis zu erzielen. Der Fallkörper wurde neu poliert, sorgfältig entfettet und in ein Goldbad aufgehängt. Dieses Bad enthielt 2 g Goldchlorid, 1 g Kaliumcyanid, 15 g Natriumsulfit und 60 g Dinatriumphosphat pro Liter Wasser. Es wurde eine Goldschicht von gut 0,001 mm Dicke aufgebracht. Mit dem vergoldeten Fallkörper wurden eine Serie Messungen durchgeführt, wobei sich die Duplizierbarkeit als sehr gut erwies. Die Goldschicht begann jedoch, ebenso wie die Nickelschicht, nach einiger Zeit abzublättern. Glücklicherweise wurden ungefähr gleichzeitig in einer anderen Richtung bessere Resultate erzielt, so dass auf weitere Versuche, einen beständigen Fallkörper aus Metall anzufertigen, verzichtet werden konnte.

Die besseren Ergebnisse wurden mit einem Fallkörper aus Glas erzielt. Der Gebrauch eines Fallkörpers, der nicht mittels eines Elektromagnetes festgehalten wird, wurde durch eine solche Abänderung am Viskosimeter ermöglicht, dass zur Einstellung des Temperaturgleichgewichtes keine Wartezeit mehr erforderlich war. Die gläsernen Fallkörper wurden anfänglich aus einem ausgezogenen Glasstab geschnitten, und die Enden plan geschliffen. Derartige Fallkörper machen jedoch eine einigermaßen schwingende Bewegung und ergeben weniger gut reproduzierbare Fallzeiten als Fallkörper mit einem etwas spitzen Kopf. Als unser Feinmechaniker einen Fallkörper der verlangten Form aus Glas zu schleifen leistete, war auch diese letzte Schwierigkeit beseitigt.

Im Nachfolgenden werden wir die Messungen mit dem vergoldeten Fallkörper nicht weiter aufführen und uns auf die Beschreibung der endgültigen Form des Viskosimeters mit gläsernem Fallkörper beschränken.

ZUSAMMENFASSUNG DER UNTERSUCHUNG:

Die endgültige Form des Fallkörperviskosimeters wird in beigeheider Abbildung 19094-A4 dargestellt. Die wichtigsten Teile sind der Fallkörper und die dazu gehörige Präzisionskapillare. In geringer Entfernung vom unteren Ende mündet in das Fallrohr eine zweite Kapillare, in der sich das Oel unter einem kleinen Stickstoffüberdruck befindet. Solange der Glasstopfen am oberen Ende des Fallrohres gehoben ist, strömt das Oel zu, steigt in das Fallrohr auf und führt dabei den Fallkörper mit. Sobald der Fallkörper oben ist, lässt man den Stopfen sinken. Der Fallkörper fängt dann gleich zu fallen an. Das macht jedoch keine Schwierigkeiten, weil das Oel bereits in der Zufuhrkapillare die richtige Temperatur angenommen hat. Es kann wohl mal nötig sein bei kurzen Fallzeiten zwischen zwei Duplobestimmungen einige Minuten zu warten. Als Fallzeit wird die Zeit notiert, welche die Endfläche des Fallkörpers nötig hat um die Strecke der oberen und der unteren Marke zu passieren. Die Endfläche des Fallkörpers ist zwecks einer guten Sichtbarkeit platiniiert. Die Fallzeiten erwiesen sich als gut reproduzierbar.

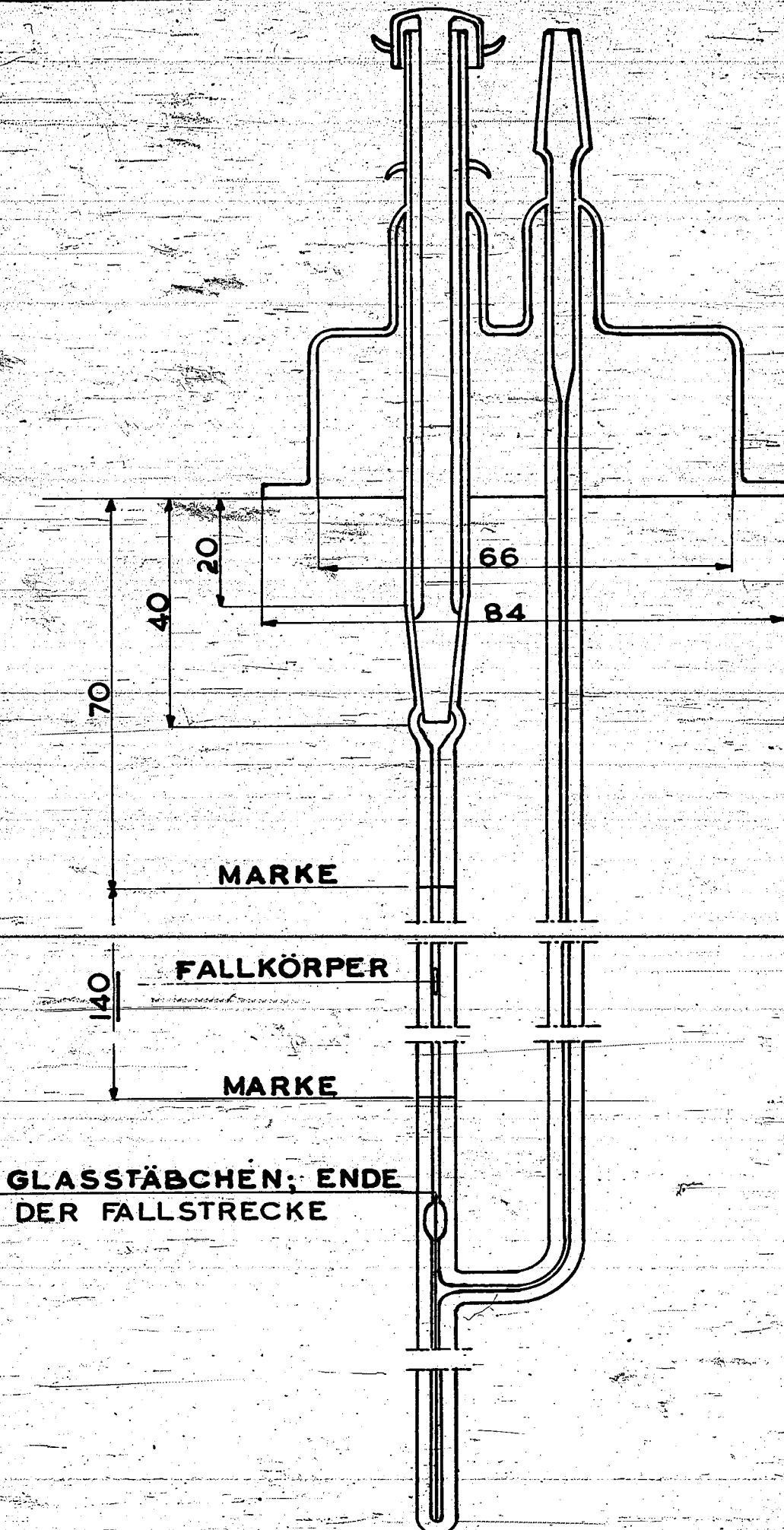
SCHLUSSFOLGERUNG:

Die Versuche zur Entwicklung eines brauchbaren Fallkörperviskosimeters führten zu der Anfertigung eines Viskosimeters mit gläsernem Fallkörper. Es steht also jetzt ein Apparat zur Verfügung, der gute Dienste leisten kann wenn die Messungen mit dem Viskosimeter mit Ausströmkapillare durch Verdampfung des Oeles erschwert werden.

GEPLANTE WEITERE UNTERSUCHUNG:

Es werden einige Oele sowohl mit dem Fallkörperviskosimeter wie mit dem Viskosimeter mit Ausströmkapillare gemessen werden.

002863



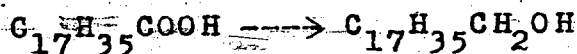
III. KONSTITUTION VON SCHMIEROELEN.

(Dr.G.Verberg)

UNTERSUCHUNGSTHEMA: SYNTHESE VON REINEN KOHLENWASSERSTOFFEN.Bereitung von Oktadecylalkohol aus Stearinsäure.EINLEITUNG.

Im Oktober-Novemberbericht 1942 wurde beschrieben wie aus einer technischen Mischung von Palmitinsäure, Stearinsäure und Oelsäure reine Palmitinsäure und Stearinsäure gewonnen werden können.

Der nächste Schritt zu der Bereitung von n.Hexatria-kontan besteht jetzt aus der Bereitung von Oktadecylalkohol aus Stearinsäure:



Die üblichste Methode zur Umsetzung einer Säure in einen Alkohol mit einer gleichen Anzahl C-Atome ist die Methode von Bouveault und Blanc. Dabei wird die Säure, in Form eines Esters, mit Wasserstoff in statu nascendi hydriert:



Der Wasserstoff in statu nascendi wird in diesem Fall durch Reaktion von Natrium mit Alkohol erhalten.

Die Methode von Bouveault & Blanc ist jedoch sehr umständlich. Es war nun aus der Literatur ¹⁾ der letzten Jahre bekannt, dass die Umsetzung einer Säure in einen Alkohol mit einer gleichen Anzahl Kohlenstoffatome auch dadurch ausgeführt werden kann, dass man einen Ester der betr. Säure in Gegenwart von Kupferchromit-Katalysator nach Adkins in einer Autoklave mit Wasserstoff erhitzt.

Wir versuchten zunächst die Methode nach Adkins. Da diese anfänglich erfolglos erschien, wurde darauf die Methode von Bouveault & Blanc angewandt. Letztere Methode liess sich gut ausführen und ergab gute Ausbeuten. Als wir danach den Versuch mit Katalysator nach Adkins wiederholten, jetzt aber mit einem sehr reinen Ester, hatte auch dieses Verfahren Erfolg und zwar mit einer sehr guten Ausbeute.

Da unser Vorrat Stearinsäure beschränkt ist und wir wohl über eine genügende Menge Palmitinsäure verfügen, wofür vorläufig keine Verwendung ist, haben wir sowohl die Methode von Bouveault & Blanc wie die Methode von Adkins mit Palmitinsäure ausprobiert.

¹⁾ Adkins & Folkers, J.Am.Chem.Soc. 53, 1095 (1931);
Folkers & Adkins, J.Am.Chem.Soc. 54, 1145 (1932).

ZUSAMMENFASSUNG DER UNTERSUCHUNG.Bereitung von Palmitin- und Stearinsäureäthylester.

Die Bereitung des Palmitinsäureäthylesters erfolgte durch Lösung reiner Palmitin- bzw. Stearinsäure in Aethylalkohol und Zusatz starker Schwefelsäure. Während 5 Stunden wurde diese Mischung an einem Rückflussrührer auf dem Dampfbad erhitzt. Aus der anfänglich klaren Flüssigkeit schied sich während der Erhitzung der gebildete Ester als gelbe obere Schicht aus. Diese Schicht, die nach Abkühlung fest war, wurde abgesogen und mit Alkohol ausgewaschen.

Umsetzung von Palmitin- und Stearinsäureäthylester nach Bouveault & Blanc.

Die ursprüngliche Methode von Bouveault & Blanc wurde ausgeführt indem einer Lösung des zu reduzierenden Esters in absolutem Aethylalkohol Stücke Natrium zugesetzt wurden. Die nach diesem Verfahren gewonnenen Ausbeuten sind oft niedrig. Dies ist darauf zurückzuführen, dass neben der Hydrierung auch noch Verseifung des Esters auftritt. Dies gilt insbesondere, wenn der Alkohol nicht ganz wasserfrei ist. Es bildet sich dann durch Einwirkung von Natrium auf das anwesende Wasser NaOH, das verseifend auf den Ester wirkt. Selbstverständlich soll das benutzte Natrium gehörig von Natriumhydroxykrusten befreit sein.

Ausser der immer auftretenden Verseifung ist auch die Heftigkeit der Reaktion eine grosse Beschwerde.

Es haben nun Bleyberg & Ulrich ¹⁾ die Methode von Bouveault & Blanc wesentlich verbessert, indem sie Butylalkohol statt Aethylalkohol verwendeten. Das Natrium reagiert mit dem Butylalkohol viel weniger heftig, so dass der Wasserstoff besser ausgenutzt wird. Da wir jedoch nicht über Butylalkohol verfügten, benutzten wir Isoamylalkohol.

Anfänglich führten wir die Methode von Bouveault & Blanc in der von Bleyberg & Ulrich abgeänderten Form mit schwankendem Erfolg aus. Einmal gewannen wir den Cetylalkohol in ziemlich guter Ausbeute, ein anderes Mal nahezu nichts. Schliesslich haben wir ausfindig gemacht wie wir zu einem guten Resultat kommen konnten. Dazu soll man die Reaktion bei einer Temperatur unter dem Schmelzpunkt von Natrium ausführen. Während des Versuches ist es schwierig zu sehen, ob das Natrium geschmolzen ist, da dasselbe mit einer Schicht Alkoholat bedeckt ist. Das geschmolzene Natrium hat nun eine kleine Oberfläche, die ausserdem noch mit Alkoholat bedeckt wird, so dass wenig Reaktion mehr zwischen dem Natrium und dem Alkohol auftreten kann. Aus diesem Grunde ist es notwendig ein Thermometer in den Kolben zu stellen. Es wurde dafür gesorgt, dass während der Reduzierung die Temperatur nicht über 30°C hinausgeht.

Nachdem die Reaktion des Natriums mit dem Amylalkohol beendet ist, wird nach der Methode von Bleyberg & Ulrich 96% Alkohol zugesetzt um den Rest des Natriums, das in grossem Uebermass verwendet wird (etwa 300% Uebermass), zu lösen. Wir haben

¹⁾ Ber. 64, 1931, 2504.

jedoch absoluten Alkohol benutzt um Verseifung eventuell noch nicht hydrierten Esters zu verhindern und diese noch zu hydrieren.

Es entstand dabei eine klare, etwas gelbgefärbte Lösung, die sich bei Zusatz von Wasser in zwei Schichten spaltete. Die Cetylalkohol enthaltende obere Schicht wurde nach Auswaschen mit Wasser und Abdestillieren des Amylalkohols in Petroleumäther aufgenommen. Da wir annahmen, dass die ausgeschiedene untere Schicht noch cetylalkoholhaltig sein würde, haben wir diese Schicht gleichfalls mit Petroleumäther behandelt. Der erhaltene Extrakt wurde dem aus der oberen Schicht gewonnenen hinzugefügt und mit warmem Wasser gewaschen. Darauf wurde der Petroleumäther abgedampft und der Rückstand an der Oelpumpe überdestilliert.

Bei Abkühlung des Destillates wurde der Cetylalkohol als eine feste etwas gelbgefärbte Masse mit einem Schmelzpunkt von $47,8 - 48,5^{\circ}\text{C}$ gewonnen (Ausbeute 65%).

In entsprechender Weise wurde aus dem stearinsäuren Ester der Oktadecylalkohol bereitet. Aus 120 g stearinsäurem Aethylester wurden 80 g Oktadecylalkohol gewonnen. Ausbeute 77%. Auch dieses Produkt war ein wenig gelb gefärbt.

Umsetzung der palmitin- und stearinsäuren Aethylester nach der Methode von Adkins.

Der palmitinsäure Ester, wovon ausgegangen wurde, war in derselben Weise wie oben angegeben bereitet. Dieser Ester, der einen niedrigen Schmelzpunkt hat, schied sich nach der Bereitung als flüssige obere Schicht aus, die schliesslich einen harten schwer auszuwaschenden Kuchen bildete. Der erste Versuch, den wir mit Adkins Katalysator ausführten, schlug fehl. Da wir vermuteten, dass der "Esterkuchen" vielleicht eingeschlossene Schwefelsäure enthielt, die dieses weniger günstige Resultat verursachte, haben wir den palmitinsäuren Ester erst aus Alkohol umkristallisiert. 100 g dieses Präparat wurde mit 10 g eines mit Barium stabilisierten Kupferchromit Katalysators nach Adkins¹⁾ gemischt und in einer Autoklave mit Wasserstoff auf 250°C erhitzt. Bei Zimmertemperatur betrug der Wasserstoffdruck 100 Atm. Nach einer Stunde war die Temperatur bis zu 250° gesteigert und der Druck 170 Atm. geworden. Wenn kein Wasserstoff verbraucht wäre, würde der Druck bei 250°C viel höher geworden sein. Daraus geht hervor, dass die Reaktion also glatt verläuft. Es wurde darauf bei 250°C Wasserstoff hinzugepresst bis zu einem Druck von 260 Atm. Dieser Druck nahm bei konstant gehaltener Temperatur nicht ab. Die Reaktion war also in der Aufwärmzeit von 1 Stunde schon abgelaufen.

Das Reaktionsprodukt wurde aufgearbeitet indem es mit Alkohol aufgeköcht und darauf, zur Entfernung des Katalysators, filtriert wurde. Dem Filtrat wurde soviel festes NaOH zugesetzt wie nötig wäre um den ganzen palmitinsäuren Ester, falls dieser vollkommen unumgesetzt geblieben wäre, in Natriumpalmitat umzusetzen. Es wurde noch während einer halben Stunde

¹⁾ H. Adkins, R. Connor, J. Am. Chem. Soc. 53, 1091 (1931)

auf dem Dampfbad erhitzt. Nach Ablauf wurde ein gleiches Volumen Wasser zugesetzt und das Ganze mit Petroleumäther ausgeschüttelt. Der Petroleumäther wurde nach Ablauf mit warmem Wasser geschüttelt zur Entfernung gelöster Seife. Nach Abdestillieren des Petroleumäthers wurde der Cetylalkohol mit einer Ölpumpe überdestilliert. Das überdestillierte Produkt erstarrte zu einer farblosen Masse. Schmelzpunkt $48,5 - 49,2^{\circ}\text{C}$. Es ist also reiner als das nach Bouveault & Blanc erhaltene Produkt. Die Ausbeute beträgt 77 g (90%).

Die Ergebnisse der Umsetzung des stearinsäuren Esters sind noch nicht bekannt und werden in den nächsten Bericht aufgenommen werden.

SCHLUSSFOLGERUNG.

Wir haben Palmitinsäure und Stearinsäure mittels des Aethylesters in Cetylalkohol bzw. Oktadecylalkohol umgesetzt. Die Bereitung dieser Stoffe haben wir nach zwei verschiedenen Verfahren ausgeführt, nämlich

1. nach der Methode von Bouveault & Blanc, die wir nach dem Beispiel von Bleyberg & Ulrich etwas abänderten, und
2. nach der Methode von Atkins.

Letztere Methode ergibt noch etwas bessere Resultate und lässt sich ausserdem viel einfacher ausführen als die Bouveault & Blanc'sche.

GEPLANTE WEITERE UNTERSUCHUNG.

Wir werden Oktadecylalkohol via das Bromid in Hexatriakontan ($\text{C}_{36}\text{H}_{74}$) umsetzen.

JANUAR 1943.

III. KONSTITUTION VON SCHMIEROELEN.

(Dr. G. W. Nederbragt)

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

Im vorigen Bericht wurde ein Viskosimeter mit Fallkörper beschrieben, das Anwendung finden wird wenn die Messungen mit dem Viskosimeter mit Ausströmkapillare durch Verdampfung des Oeles erschwert werden. Einige Oele wurden nunmehr mit beiden Viskosimetern untersucht.

ZUSAMMENFASSUNG DER UNTERSUCHUNG.

Mit dem Viskosimeter mit Ausströmkapillare (Konstante .00921) wurden Penna Neutral und L.O.T. Penna Bright Stock geprüft.

Die Hagenbach Korrektur

$$\frac{m}{8 \pi \times \text{Kapillarlänge}} \times \frac{\text{Volumen pro Zeiteinheit}}{\text{kinem. Viskosität}} \times 100\%$$

wurde mit $m = 1.00$ angewandt und betrug maximal 0,9%.

Penna Neutral TMC 748

L.C.T. Penna Bright Stock
TMC 364

132.7°C	3.124 cs	80.6°C	59.6 cs
184.7	1.658	132.2	13.29
246.1	.984	183.5	5.32
284.3	.755	245.3	2.606
306.7	.661	307.0	1.542

Beide Oele wurden gleichfalls mit dem Viskosimeter mit Fallkörper geprüft, wobei die Viskosität gefunden wird, indem man die Fallzeit mit der Dichtedifferenz zwischen Fallkörper und Oel und mit einer Eichkonstante multipliziert. Die Oeldichten wurden gleichzeitig mit den Viskositäten bestimmt, wozu ein Pyknometer von 5 cc mit langem kalibriertem Stiel neben das Viskosimeter im Dampfbad gehängt wurde. Für die Eichkonstante wurden durch Vergleich von je zwei Messungen bei gleicher Temperatur mit beiden Viskosimetern acht Werte erhalten. Da Fallrohr und Fallkörper denselben Ausdehnungskoeffizienten haben, darf die Eichkonstante sich nur wenig mit der Temperatur ändern, nämlich nicht mehr als der linearen Ausdehnung des Glases entspricht.

Aus diesem Grunde wurde einfach der Durchschnitt der verschiedenen für die Eichkonstante gefundenen Werte genommen und daraus entstehende Viskositäten berechnet.

Penna Neutral TMC 743

<u>Temp.</u>	<u>Dichte</u>	<u>Dyn. Visk.</u>	<u>Kin. Visk.</u>	<u>Abweichung</u>
°C.		cp.	cs	%
132.2	.7869	2.487	3.161	+ .4
184.2	.7540	1.264	1.677	+ .7
245.4	.7154	.713	.997	+ .8
283.5	.6913	.527	.762	+ .5

L.C.T. Penna Bright Stock TMC 364

<u>Temp.</u>	<u>Dichte</u>	<u>Dyn. Visk.</u>	<u>Kin. Visk.</u>	<u>Abweichung</u>
°C		cp	cs	%
80.8	.8537	50.2	58.8	- .5
183.5	.7903	4.16	5.27	-1.0
244.6	.7533	1.951	2.590	-1.2
305.8	.7148	1.111	1.554	+ .2

In der letzten Spalte obenstehender Tabelle sind die Abweichungen angegeben, welche die mit dem Fallkörperviskosimeter gefundenen Viskositäten im Vergleich zu den zu gleicher Temperatur reduzierten Messungen mit dem anderen Viskosimeter nachwies. Obwohl die Übereinstimmung zwischen beiden Viskosimetern mässig ist, kann wohl geschlossen werden, dass die Messungen mit dem Viskosimeter mit Ausströmkapillare nicht wesentlich durch Verdampfung beeinflusst sind.

SCHLUSSFOLGERUNG.

Es wurden mit einem Viskosimeter mit Ausströmkapillare und darauf mit einem Viskosimeter mit Fallkörper zwei Oele untersucht. Die Übereinstimmung der Messungen zeigt, dass Verdampfung noch keinen wesentlichen Einfluss gehabt hat.

GEPLANTE WEITERE UNTERSUCHUNG.

Es werden noch einige Oele, flüchtiger als obengenannte, in beiden Viskosimetern vergleichend geprüft werden. Mit der Prüfung reiner Stoffe haben wir bereits angefangen.

JANUAR 1943.III. KONSTITUTION VON SCHMIEROELEN.

(Dr. G. W. Nederbragt)

UNTERSUCHUNGSTHEMA: DAS CHROMATOGRAPHIEREN VON MINERALÖELEN.EINLEITUNG.

Im vorigen Bericht wurde beschrieben wie am Ende eines Versuches mit Freital Endvotol die Bleicherdesäule bei Bestrahlung mit ultraviolettem Licht teilweise dunkel, teilweise fluoreszierend war. Das Eluat aus dem dunklen (oberen) Teil der Säule, das die am kräftigsten adsorbierten Stoffe enthalten soll, wurde einer näheren Prüfung unterzogen.

In zwei Versuchen wurde Penna Bright Stock (PMC 364) chromatographiert, mit dem Zweck später mit diesem Bright Stock ein synthetischer Bright Stock zu vergleichen.

ZUSAMMENFASSUNG DER UNTERSUCHUNG.

Die aus dem dunklen Teil der Bleicherdesäule eluierte Fraktion von Freital Endvotol wurde Herrn Dr. Leendertse zur Bestimmung einer Elementaranalyse überlassen.

Mit Rücksicht auf die geringe verfügbare Mustermenge (320 mg) wurde von ihm der C-, H-, S- und N-Gehalt mikroanalytisch bestimmt, wobei er für C und H der Methode von Pregl, für S der mikro-Cariusmethode und für N der mikro-Dumasmethode folgte. Es blieb dann noch genügend Material übrig zur Durchführung einer C- und H-Bestimmung nach unserer "genauen" Makromethode.

Es ergaben sich die folgenden Resultate:

	<u>% C</u>	<u>% H</u>	<u>% S</u>	<u>% N</u>
Mikromethode	(77.7 77.6	11.6 11.5	0.5 0.4	0.9
Makromethode	77.2	11.5	-	-

Nach Ablauf der Makroanalyse wurde festgestellt, dass bei der Verbrennung ein weisser Rückstand zurückgeblieben war und dass auch das Verbrennungsrohr einen weissen Ansatz aufwies. Der Rückstand im Verbrennungsschiffchen betrug etwa 0.6% vom Ausgangsmaterial, der Ansatz betrug schätzungsweise wenigstens das Doppelte; die Konstruktion der Apparatur stand jedoch der Bestimmung der Ansatzmenge im Rohr im Wege. Der unverbrannte Teil ist zweifellos anorganischen Ursprungs.

C, H, N und S bilden zusammen mehr als 90%. Die restlichen 10% werden hauptsächlich aus O bestehen, mit kleinen Mengen anderer Elemente, z.B. P und K. Bei der Bereitung von Endvotol wird ein Drittel Rüböl benutzt, dessen Sauerstoffgehalt etwa 10% beträgt. Der Schwefelgehalt eines Musters Rüböl aus Freital betrug 0.05%, der des für die Bereitung von Endvotol benutzten Mineralöles 0.20%.

Besonders der Stickstoffgehalt des Eluats weist darauf hin, dass im dunklen oberen Teil der Säule Verunreinigungen des Rüböls angehäuft waren. Als Verunreinigungen von Rüböl werden u.a. genannt: Eiweisse, Schleimstoffe, Phosphatide.

In zwei Versuchen wurden 10.00 g Penna Bright Stock (TMC 364), in 20 cc aromatifreies Benzin gelöst, durch eine Säule von 60 g Bleicherde, worüber sich 20 g Aluminiumoxyd befand, filtriert. In beiden Fällen wurde mit 500 cc aromatifreiem Benzin 60/30 nachgewaschen. Beim Nachwaschen wurde die Bleicherdesäule oben wieder heller, und trennte der graue Ring sich bei Verschiebung nach unten in einen rotbraunen langsam laufenden Teil und einen grauen etwas schneller laufenden Teil.

Beim ersten Versuch war nach Verbrauch der ganzen Waschflüssigkeit etwa 38 mm der Bleicherde wieder hell gefärbt und darunter etwa 10 mm rotbraun, nach unten in den grauen Ring verlaufend.

Beim zweiten Versuch wurde nur etwa 6 mm Bleicherde wieder hell und etwa 4 mm rotbraun. Beim zweiten Versuch verschoben sich die Ring also langsamer.

Der Prozentsatz Harz war jedoch in beiden Versuchen nahezu gleich, nämlich 2.39 und 2.22%.

Bemerkenswert ist, dass die durch die Säule filtrierte Waschflüssigkeit lange gefärbt blieb, im Gegensatz zum beim B. Papan Oel beobachteten. Beim früher untersuchten mittelschweren Maschinenöl aus Balik Papan wurde das Filtrat schon bald farblos und enthielt denn auch sehr wenig Oel, wie durch Eindampfen nachgewiesen wurde. Es ist wünschenswert auch bei einem Bright Stock das Filtrat einmal in Fraktionen aufzufangen und zu prüfen, ob das Wegwaschen des Oeles aus der Bleicherdesäule dabei vielleicht länger dauert als bei Balik Papan Oel.

SCHLUSSFOLGERUNG.

Mittelschweres Maschinenöl aus Balik Papan und L.C.T. Penna Bright Stock verhalten sich bei der chromatographischen Analyse deutlich verschieden. Die harzartigen Bestandteile scheinen bei Balik Papan Oel/stärker adsorbiert zu werden.

GEPLANTE WEITERE UNTERSUCHUNG.

Zum Vergleich mit dem Penna Bright Stock wird ein synthetischer Bright Stock untersucht werden. Es wird die Verteilung des Oeles über nacheinander aufgefangenes Filtrat geprüft werden.

JANUAR 1943.III. KONSTITUTION VON SCHMIEROELEN.

(M. J. v. d. Zijden)

UNTERSUCHUNGSTHEMA: MECSVERFAHREN-FUER OXYDATIONSBESTAENDIGKEIT, AUSBREITUNG UEBER METALLOBERFLAECHEN UND KORROSION.

Ausbreitung über heisse Metalloberflächen.

Im Junibericht 1942 (Seite III - 20) erwähnten wir bereits, dass beim Auftreten eines Temperaturgradienten das Schmieröl sich nach der Stelle der niedrigsten Temperatur bewegt. Wir haben jetzt damit angefangen diese Erscheinung näher zu studieren und haben dazu einen einfachen Apparat angefertigt, der in beigehender Zeichnung (19162-A) schematisch dargestellt ist.

In einem gusseisernen Stab mit etwa 30 x 30 mm Querschnitt und etwa 300 mm Länge ist eine Rille angebracht. Der Stab wird an einer Seite mittels einer Gasflamme erhitzt und durch Abkühlung an der Luft tritt über die Länge des Stabes ein Temperaturgradient auf. Im Stab, gleich unter der Rille, sind in Abständen von etwa 13 mm Löcher (a) gebohrt um die Temperatur messen zu können. Neben der Rille sind an beiden Seiten Marken (b) angebracht; es wird die Zeit gemessen, die ein Oel nötig hat um von einer Marke bis zur folgenden zu kriechen.

Bei einigen orientierenden Versuchen wurde die Temperatur unterhalb der Rille bei der ersten Marke auf 200°C eingestellt. Die Temperatur am nicht erhitzten Ende der Rille war 30°C.

Darauf führten wir einige Versuche mit J 2 und Double Shell aus. Dabei stellte sich heraus, dass ein Tropfen Oel, zumal bei einem flüchtigen Oel wie J 2, nicht genügt, da das Oel zu schnell verdampft und das andere Ende der Rille nicht erreicht. Bei weiteren Versuchen liessen wir also zwei Tropfen Oel schnell nach einander in die Rille fallen.

Die Duplizierbarkeit der Versuche war jedoch nicht einwandfrei, was teilweise darauf zurückzuführen wäre, dass das Oel sich im kältesten Teil der Rille sehr langsam ausbreitete. Dies wurde bestätigt durch Temperaturmessung über die ganze Länge der Rille, wobei sich beigehendes Diagramm (5708-2B4) ergab. Daraus ist ersichtlich, dass der Temperaturgradient über den letzten Teil der Rille viel kleiner ist als über den ersten Teil. Wir brachten deshalb die zweite Marke dort an, wo die Rillentemperatur 100°C beträgt und führten wieder einige Messungen aus. Diese waren viel besser duplizierbar, obwohl doch noch Unterschiede von etwa 25% auftraten.

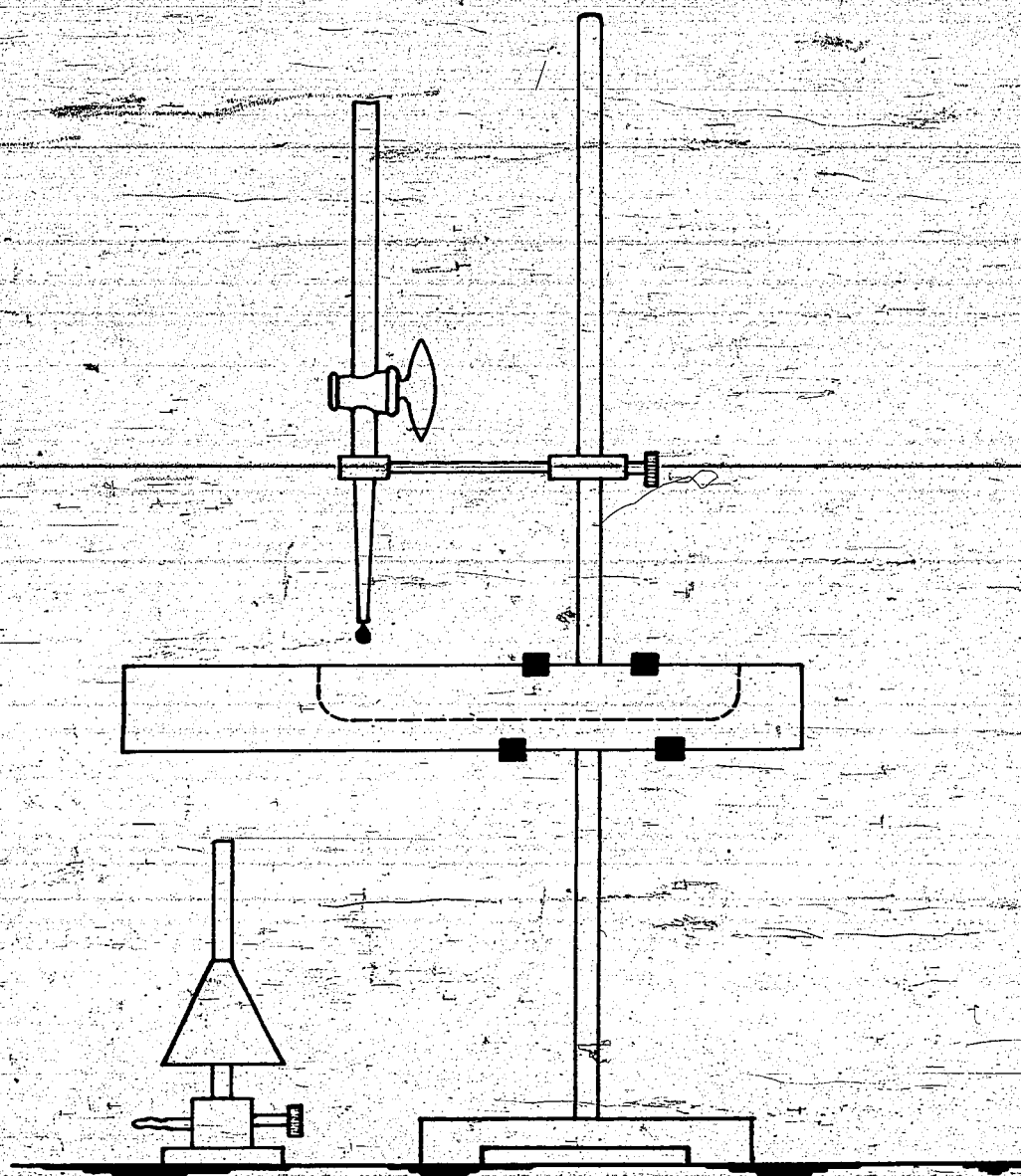
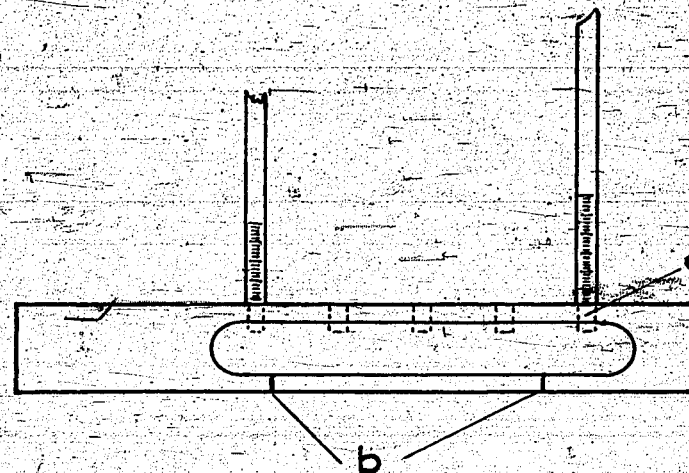
SCHLUSSFOLGERUNG.

Es wurde ein einfacher Apparat zur Messung der Ausbreitung von Oel über eine Metalloberfläche in Anwesenheit eines Temperaturgradienten angefertigt. Die Temperaturverteilung und deren Einfluss auf die Prüfergebnisse wurden geprüft.

GEPLANTE WEITERE UNTERSUCHUNG.

Es wird versucht werden die Duplizierbarkeit der Messungen zu verbessern indem über ein Gebiet mit möglichst gleichem Temperaturgradienten gemessen wird. Danach werden wir eine Anzahl Oele prüfen.

002874



L.B.P.M.A.

BENAMING:

APPARAT ZUR MESSUNG DER
AUSBREITUNG VON OELN.

No 1916Z-A4

Beziehung zwischen Temperatur und Abstand
vom Punkt mit Standardtemperatur (200°C)
bei Versuchen mit erhitztem Stab.

Temperatur °C

200

180

160

140

120

100

80

2

4

6

8

10

12

14

16

18

20

22

Länge Rille in cm.

Februar 1943.

III. KONSTITUTION VON SCHMIEROELEN.

(M.J. van der Zijden)

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

AUSBREITUNG UEBER HEISSE METALLOBERFLAECHEEN.

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

Die Laenge des Stabstueckes, ueber das diese Temperaturabnahme auftritt, ist etwa 95 mm.

Wir haben jetzt also die nachfolgenden Versuchsergebnisse:

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 betraegt, 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 Verhaeltnissen in Angriff genommen und erhielten die nachfolgenden Ergebnisse:

Anzahl Sekunden benötigt für Ausbreitung von 200°C nach 120°C.

		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 KOELENWASSERSTOFFEN.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 Methyl ester von Palmitinsäure, Stearinsäure und Oelsäure reine Palmitinsäure und reine Stearinsäure erhalten werden kann. Es wurde erwähnt, dass der Methyl ester gemisch, wie dieser durch Esterifizierung eines technische Oelsäure enthaltenden Palmitinsäure-Stearinsäure gemisches 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 palmitinsäure- und stearinsäure Esterfraktionen konnten wir reine Palmitinsäure und reine Stearinsäure bereiten.

Da jetzt die Rektifikation des ganzen Vorrates fester Ester benötigt 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 palmitinsäure Esterfraktion und der stearinsäure Esterfraktion hingewiesen. Es wurden nämlich 1600 ml palmitinsäure Esterfraktion, 500 ml Zwischenfraktion und 800 ml stearinsäure Esterfraktion erhalten. Es erhob sich nun die Frage woraus diese grosse Zwischenfraktion sich zusammensetzt. Es wurde angenommen, dass sie aus nicht-esterifizierter Palmitinsäure nebst Oelsäure und Ölsäurem 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 Ölsäure Ester anwesend. Die grosse Zwischenfraktion war also wahrscheinlich durch eine zu schnelle Rektifikation verunreinigt. Darum wurde die Zwischenfraktion aufs neue rektifiziert; es wurde jedoch jetzt viel langsamer destilliert, n. l. 60 ml pro Stunde auf den Plateaux, wobei sich herausstellte, dass 53% der Zwischenfraktion aus palmitinsäurem Ester und 25% aus stearinsäurem Ester bestand, während sich eine neue Zwischenfraktion von 12% (berechnet auf Gesamtausbeute) ergab.

Das 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 in Uebergangsgebiet 20 ml pro Stunde destilliert.

Im stearinsäuren Esterplateau konnte man die Destillation viel schneller vornehmen. Im übrigen wurde bei der Rektifikation vor Abzäpfung des palmitinsäuren Esters stets einen kleinen Vorlauf, nach Abdestillieren des stearinsäuren Esters einen kleinen Nachlauf erhalten. Der Rückstand war sehr gering. Der Siedepunkt des palmitinsäuren Methylesters ist $171^{\circ}/10$ mm. Der Siedepunkt des stearinsäuren Methylesters ist $192^{\circ}/10$ 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 ölsäurem 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 $100-110^{\circ}\text{C}$. Diese Temperatur wurde innerhalb einer halben Stunde erreicht, wobei es sich herausstellte, 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 übergang. 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 Fett-säuregemisch 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
palmitinsäure Esterfraktion	: 4470 ml Erstarrungspunkt 26,5 - 28,0°C.

Zwischenfraktion : 300 ml
 stearinsäure 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 Übergangsgebiet.

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 palmitinsäuren Esterfraktion ist niedriger als der des aus den sogenannten festen Methylestern erhaltenen palmitinsäuren Esters.

Der Erstarrungspunkt der stearinsäuren Esterfraktion ist höher als der des aus den sogenannten festen Methylestern erhaltenen stearinsäuren 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 stearinsäurem Aethylester nach der Methode von Adkins.

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

Im ersten Fall, wobei wir von 100 g stearinsäurem 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 stearinsäuren 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 aufgeköcht 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 VISKOSITÄTEN 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 $d_{20}^{20} = 0,77387$ liegt zwischen dem Wert von Evans $d_{4}^{20} = 0,4752$ 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/cm ³	79,9°C.	.7326 g/cm ³
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 Evans¹⁾ 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.

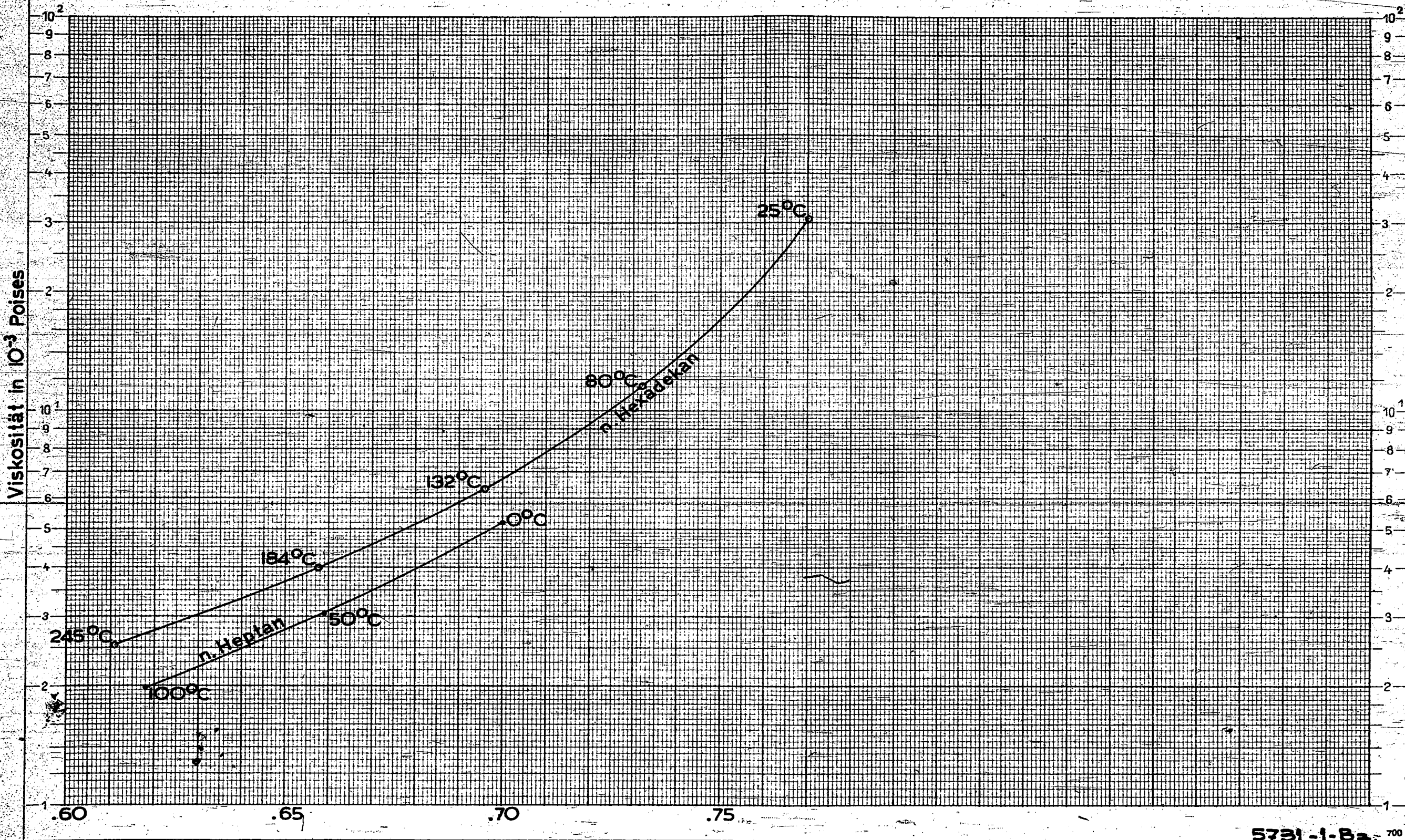
In der Literatur wird manchmal empfohlen die Viskositäten verschiedener, z.B. homologer Stoffe bei gleicher Dichte zu vergleichen. Ein einziges Mal ist auch von einer Vergleichung bei gleicher Flüchtigkeit die Rede.

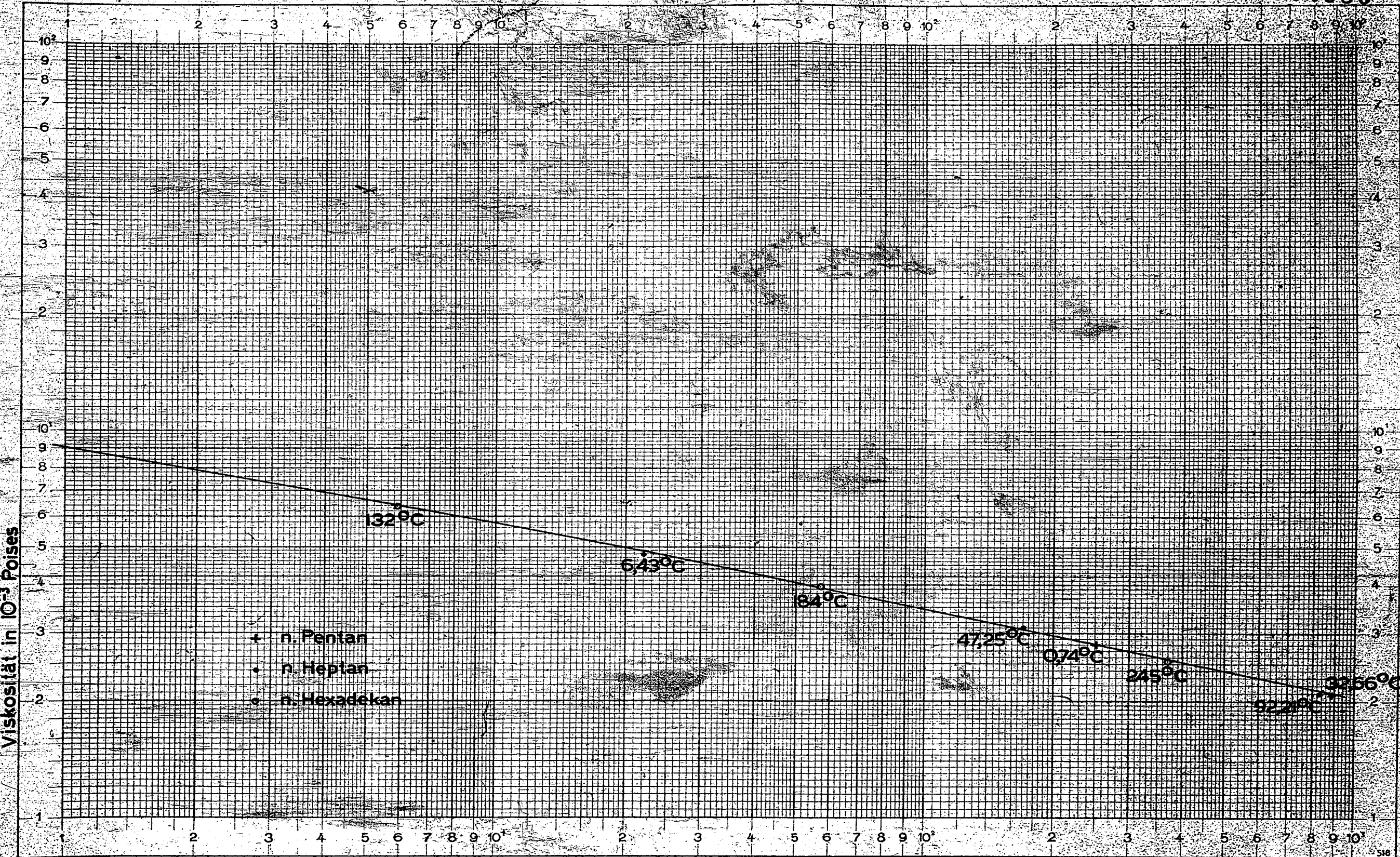
Weil Viskositäten fast immer zwischen 0 und 100°C bestimmt werden, mussten derartige Betrachtungen auf naheliegende Homologen beschränkt bleiben. Dies verändert nun durch die Messungen an n.Hexadekan bei hoher Temperatur. In den beigegebenen Diagrammen ist die Viskosität von n.Hexadekan als Funktion 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 Evans¹⁾ 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 Rodger¹⁾ 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.
²⁾ Phil.Trans.A 1895, 186, 397.





Viskosität in 10⁻³ Poeses

- + n. Pentan
- n. Heptan
- o n. Hexadekan

Dampfspannung in 10⁻³ atm.

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/cm ³	0,8224 g/cm ³
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	1,052	1,495
306,3	0,6715	0,676	1,007

SCHLUSSEZIEHUNG:

Die Viskosität von n.Hexadekan wurde mit einem Viskosimeter mit Ausströmkapillare und mit einem mit Fallkörper gemessen. Die Übereinstimmung 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. Mazee 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 aromatifreiem Benzin gelöstes Öl durch eine Säule von 60 g Bleicherde, worüber sich 20 g Al₂O₃ befinden, filtriert. Darauf wird mit aromatifreiem 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 aromatifreiem Benzin 60/80 gelöster Penna Bright Stock (TMC 364) wurden durch eine Säule von 60 g Bleicherde, worüber sich 20 g Al₂O₃ befanden, filtriert. Darauf wurde mit etwa 500 cm³ aromatifreiem 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 aromatifreiem Benzin verschwand diese Fluoreszenz ziemlich schnell. Wenn etwa 130 cm³ Filtrat aufgefangen sind, ist die Fluoreszenz 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)

<u>Filtrat</u>	<u>Oel</u>	<u>n_D²⁰</u>
10 cm ³	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 cm ³	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 aromatifreiem Benzin 60/80 gelöst und durch 60 g Bleicherde und 20 g Al₂O₃ filtriert. Mit 500 cm³ aromatifreiem Benzin wurde nachgewaschen, wobei die Säule schon bald wieder eine helle Farbe erhielt. Die Fluoreszenz war viel schwächer als bei Penna Bright Stock.

Synthetischer Bright Stock (TMC 8225)

Filtrat	Oel	n_D^{20}
10 cm ³	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 aromatifreiem Benzin noch in der Säule zurückbleibt ist beim Syntheseöl bedeutend grösser als beim Penna Bright Stock.

SCHLUSSFOLGERUNG:

Es wurde der Brechungsindex von zwei Ölen 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.

002888

n_D^{20}

1.500

1.495

1.490

1.485

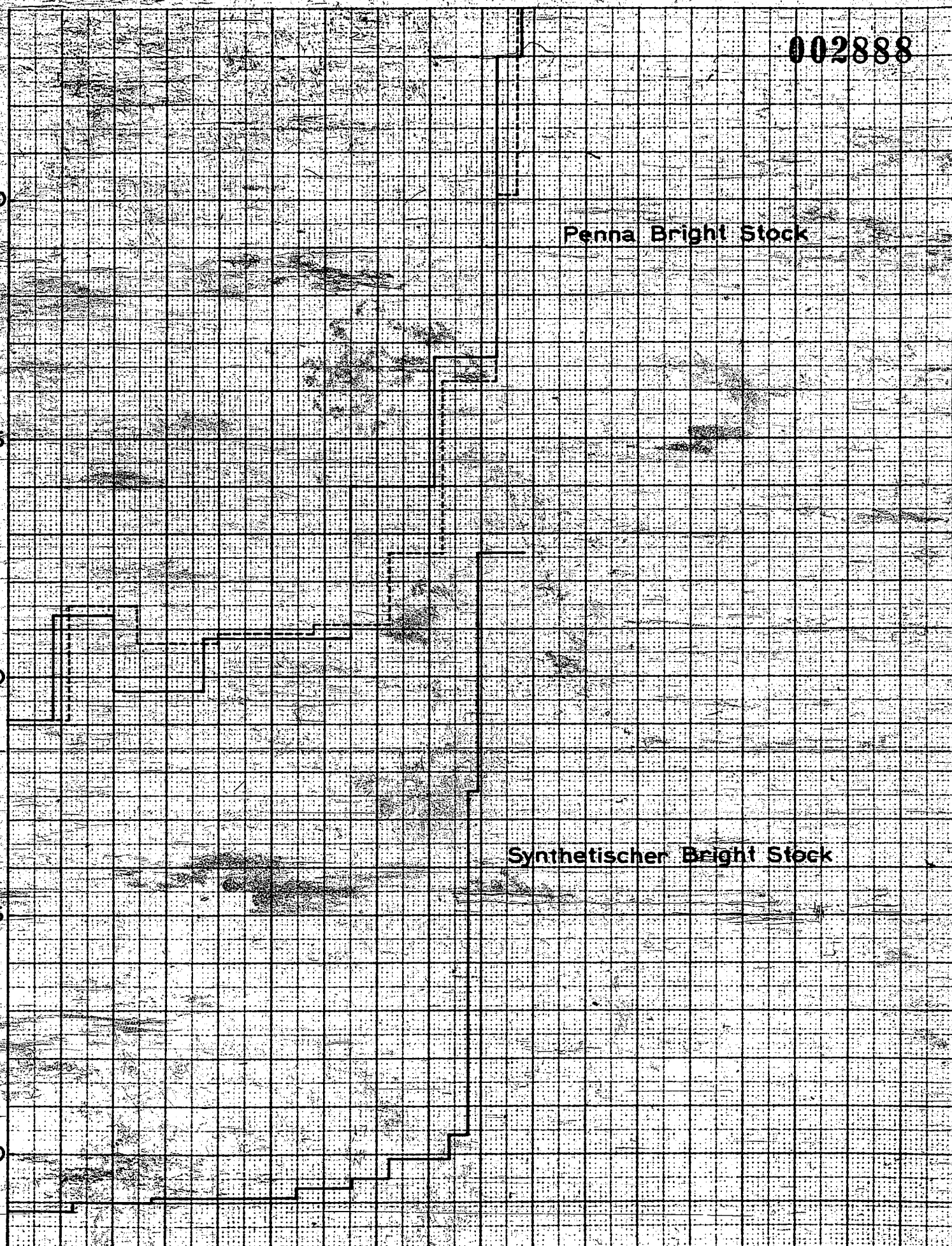
1.480

Penna Bright Stock

Synthetischer Bright Stock

0 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 Gramme

5750-B4



Februar 1943.

III. KONSTITUTION VON SCHMIEROELEN.

(Dr. J. J. Leendertse)

UNTERSUCHUNGSTHEMA: UNTERSUCHUNGEN UEBER UND ANALYSE-METHODEN FUER SYNTHETISCHE SCHMIEROELE.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 Cariummethode.

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 aromatifreiem 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 aromatifreie 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 grossen 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 Durchmesser 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 geblüht, 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 geblüht. 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 wichtigste 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 Behandlungsschemas 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 Öle einen bedeutenden Chlorgehalt besitzt; mit Ausnahme des Öles 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 Öles 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 Ölen. Obwohl wir keineswegs annehmen, dass die angewandten Methoden alle ein quantitativ immer ganz richtiges Resultat für den Chlorgehalt ergeben werden, ist es höchstwahrscheinlich, 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.

SCHLUSSEFOLGERUNG:

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 Synthesemuster der Rhenania zur Untersuchung auf Chlor erhalten werden.

TABELLE 1.

Versuch Nr.	Beschreibung des Mustere				Lamp- methode % Cl	Dampfdestillationsmethode					Behandlung mit Natrium				Kalk- meth.	Cari- usme- thode
	Polymerisa- tionsgrund- stoff	Poly- merisa- tions- temp.	Vis- kosi- tät E° 50	Behandlungsweise nach der Polyme- risation		Öl- menge g	Terrana g	Des- tilla- tions- dauer St.	Rück- stand g	Resul- tat % Cl	% Na- trium auf Öl	Reak- tions- temp.	Er- hit- zungs- dauer St.	Resul- tat % C		
1	Rhenania Spaltdest. TMC 2731	20°C	66	Normalbehand- lung	± 0,02	100	-	4	42,5	0,026	6	170°	1	0,10	0,11	± 0,15
					0,03	100	-	4	73	0,024	10	170°	1	0,12	0,09	
					0,04	50	-	4	35	0,019	16	170°	7	0,12		
3	id.	95°C	17,7	id.	0 0	100	-	2	31,5	0	11	170°	1	0	0	-
12	id.	20°C	69	id.	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,01	-
18	Balik Papan Spaltdest. TMC 8130	20°C	31,8	id.	-	100	-	1	55	0,002	16	170°	2½	0	-	-
					-	100	4	1	7	0,007						
22	id.	20°C	38,3	Oberschicht mit Wasser gewaschen und in 3 Teile, die bzw. in den folgen- den Weisen nachbeh. werden geteilt:	-	-	-	-	-	-	14	280°	5	0,005	-	-
					-	-	-	-	-	-	16	270°	2	0,005	-	-
					39,1	B. konz. NaOH-Lösung in Normalbehand- lung mit Ca(OH) ₂ Lösung (18%-ig) ersetzt.	-	-	-	-	-	-	20	280°	1½	0,006
45,8	C. konz. NaOH-Lösung in Normalbehandl. ganz ausgefallen.	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
23	Spaltdest.	20°C	30,9	Normalbe-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
24	aus Balik P.	"	29,6	handlung	-	-	-	-	-	-	16	170°	6	0	0	0
25	ABC Paraffin- Kuchen berei- tet	"	34,9	"	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
29	id.	20°C	33,2	Oberschicht ab- getrennt und ohne irgendeine Waschung mit Lauge oder Was- ser direkt mit Dampf und Ter- rana in üblicher Weise konzen- triert	-	-	-	-	-	-	18	260°	2	0,005	0,01	-
30A	id.	20°C	29,8	id.	-	-	-	-	-	-	22	260°	3	0,005	0,005	-

00289374

hol bewerkstelligt werden könnte. In der Literatur finden wir darüber jedoch keine optimistischen Mitteilungen; man erwähnt dort nämlich, dass bei Zusatz der betreffenden Lösungsmittel während der Reduktion eine starke Verharzung auftritt. Wir haben diesen Versuch denn auch unterlassen.

Die Umsetzung von Stearon in n-Pentatriakontan mit Hilfe amalgamierten Zinkes und Salzsäure wurde damals von Backer und Strating *) ausgeführt. Diese Forscher erwähnen jedoch keine Ausbeute.

Debrigens ist es bekannt, dass die Methode von Clemmensen für aromatische Ketone ein besseres Resultat ergibt als für aliphatische Ketone.

Als Vorversuch für die Reduktion des Stearons zum Kohlenwasserstoff via den sekundären Alkohol (das Stearol) bereiteten wir eine Menge Palmiton aus Palmitinsäure und stellten fest, dass die Reduktion zu Palmitol mit Wasserstoff unter 120 Atm. bei 100°C in Gegenwart von Ni auf Kieselguhr vorzüglich verläuft.

SCHLUSSFOLGERUNG:

Das Verfahren der Reduktion von Stearon zu $C_{35}H_{72}$ nach Clemmensen eignet sich nicht für unseren Zweck. Wir sahen uns deshalb nach einer anderen Methode um und wählten die indirekte Reduktion (Umsetzung des Ketons in den sek. Alkohol, Dehydratierung und Hydrierung).

Von diesen Reaktionsstufen verläuft die Reduktion zum sek. Alkohol glatt, wie im Falle der Umsetzung Palmiton ---> Palmitol nachgewiesen werden konnte.

GEPLANTE WEITERE UNTERSUCHUNG:

Wir werden, ausgehend vom erhaltenen Palmitol, prüfen, ob die gewählten Reaktionen zur Gewinnung des Kohlenwasserstoffes praktisch durchführbar sind und diese Reaktionen dann auf Stearon anwenden.

*) Rec. 59, 935 (1940).

März 1943.

III. KONSTITUTION VON SCHMIERÖLEN.

(Dr. J. J. Leendertse)

UNTERSUCHUNGSTHEMA: UNTERSUCHUNGEN UEBER UND ANALYSENMETHODEN FÜR SYNTHETISCHE SCHMIERÖLE.

Die Bestimmung des Chlorgehaltes in Syntheseölen.

EINLEITUNG:

Im Februarbericht wurde die Anwendung von fünf Methoden zur Bestimmung des Chlorgehaltes in Syntheseölen beschrieben. Die bei Anwendung dieser Methoden auf verschiedene von Dr. van Westen bereitete synthetische Öle erhaltenen Resultate überzeugten uns davon, dass in diesen Ölen im allgemeinen höchstens minimale Spuren Chlor vorkamen. Wir wiesen jedoch bereits im Februarbericht darauf hin, dass die beschriebenen Methoden in den vorliegenden Fällen mehr speziell als qualitative Bestimmungen anzusprechen seien und dass wir nicht davon überzeugt seien, dass sie auch immer als quantitative Methoden anwendbar wären, falls man Produkte, die mehr als minimale Mengen Chlor enthalten, untersuchen wollte.

In Erwartung der uns von Herrn Prof. Zerbe in Aussicht gestellten Muster Syntheseöle der Rhenania haben wir damit anfangen einige Bestimmungen an Ölen mit bekannten Chlorgehalt vorzunehmen, mit dem besonderen Zweck, zu prüfen, ob die Methoden im grossen ganzen auch für die quantitative Bestimmung des Chlorgehaltes in Ölen anwendbar sind.

Vorher wurden noch zwei synthetische Öle auf Chlorgehalt untersucht, und zwar ein Rhenania-Sludge-Öl und ein Balik Papan Bright Stock.

ZUSAMMENFASSUNG DER UNTERSUCHUNG:

1. Auf Wunsch des Herrn Prof. Zerbe wurden gelegentlich dessen Besuch am 24. Februar 1943 zwei Versuche ausgeführt; dabei wurden 200 g synthetisches Öl in Gegenwart von 10% Terrana auf 250-275°C unter Durchleiten von Stickstoff erhitzt. Der Kolben, in dem die Erhitzung der Öle stattfand, war gasdicht verbunden mit einer Waschflasche mit 0,1 n. Natriumhydroxydlösung. Periodisch wurde in der NaOH-Lösung mit Hilfe einer 0,1 n AgNO₃-Lösung auf Chlor reagiert. In dieser Weise wurden das bereits im Februarbericht genannte Öl von "Versuch Nr. 12" und ein synthetisches Balik Papan Öl (Balik Papan Bright Stock TMC 3702) untersucht. Beide Öle wiesen eine negative Chlorprobe auf. Das Öl von "Versuch Nr. 12" war bereits früher auf Chlor untersucht worden (Kalkmethode); es wurde damals ein Chlorgehalt von 0,01% gefunden. Vollständigkeitshalber analysierten wir jetzt auch noch das Balik Papan Öl sowohl nach der Kalk- wie nach der Natriummethode; dabei waren die Ergebnisse 0,00 bzw. 0,004% Chlor.
2. Es stellte sich heraus, dass in unserem Laboratorium ein Rhenania Sludge-Öl vorhanden war (TMC 2734) (Siehe Brief Rhenania vom 22. Juni 1942). Da nach Herrn Prof. Zerbe die

Syntheseöle der Rhenania im allgemeinen chlorhaltig sind, lag die Annahme nahe, dass auch in diesem Produkt Chlor vorhanden sein würde. Mit Rücksicht darauf analysierten wir dieses Öl sowohl nach der Kalk- wie nach der Natriummethode. Erstere Methode ergab einen Chlorgehalt von 0,2 - 0,3%. Die Ausführung der Natriummethode brachte in diesem Falle Schwierigkeiten mit sich wegen starker Färbung und starker Emulsionsbildung beim Aufarbeiten des Reaktionsproduktes des Oeles mit Natrium, usw.; zuverlässige Resultate wurden denn auch nicht erzielt.

3. Von den angewandten Methoden erschienen uns die Kalk- und die Natriummethode am zuverlässigsten, wenn es sich um die quantitative Bestimmung von Chlor in Syntheseölen, die mehr als minimale Mengen Chlor enthalten, handelt. Bisher benutzten wir diese Methoden tatsächlich mehr speziell als qualitative Methoden, wobei die Gefahr, unrichtige Schlüsse zu ziehen, weniger gross ist als im Falle von quantitativer Bestimmung reeller Mengen Chlor. Mit Rücksicht hierauf sind jetzt, in Erwartung der Muster Syntheseöle der Rhenania, einige Versuche zur Beurteilung der allgemeinen Anwendbarkeit der Kalk- und Natriummethode zum gestellten Zweck vorgenommen.

Als Kriterium bei der Beurteilung benutzten wir die bei der Analyse von Hexachlorbenzol erhaltenen Resultate; nach der Literatur ist die quantitative Bestimmung des Chlors in dieser Verbindung sehr schwer. Kurzgefasst fanden wir dabei folgendes:

- a. Bei Anwendung der Natriummethode wurden, ausgehend von einer etwa 0,25%-igen Lösung von Hexachlorbenzol, in chlorfreiem Syntheseöl 70-90% der anwesenden Chlormenge zurückgefunden. Andererseits fanden wir, ausgehend von einer Hexachlorbenzollösung in chlorfreiem Syntheseöl, das nur 0,022% Chlor enthielt, 0,012% Chlor. In letzterem Falle wurde bei Zusatz von Silbernitrat vor der Titration eine deutliche Trübung durch AgCl festgestellt, im Gegensatz zu den im vorigen Monatsbericht beschriebenen Bestimmungen der Syntheseöle der Versuche Nr. 3 bis einschl. 30 A.

Während der Bestimmungen stellte es sich heraus, dass die Verarbeitung und Titrierung des Reaktionsproduktes der Öle mit Natrium am besten verliefen wenn die Reaktionstemperatur nicht zu hoch gewählt wurde; vorzugsweise soll man bei höchstens 170-200°C arbeiten.

- b. Bei Anwendung der Kalkmethode wurden, von 100 mg C Cl_6 und etwa 10 g Kalk ausgehend, etwa 97% des anwesenden Chlors zurückgefunden, falls kein Syntheseöl vorhanden war.

Lösten wir jedoch das C Cl_6 in chlorfreiem Syntheseöl bis zu einem Chlorgehalt von 0,5 - 1% und analysierten wir die übliche Menge dieses Oeles (etwa 6 g pro Bestimmung), so wurden nur 70-80% des Chlors zurückgefunden. Auch der Zusatz von etwa 20% $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ zum CaO , wie von R.H. Kimball & L.E. Tufter 1) vorgeschlagen, brachte keine Verbesserung.

Hexachlorbenzollösungen in chlorfreiem Syntheseöl mit einem Chlorgehalt von 0,022% ergaben nach der Kalkmethode

1) Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 10, 530 (1938).

in der von uns bisher angewandten Ausführung 0,01 - 0,04% Chlor. Auch hierbei wurde bei Zusatz von AgNO_3 zu der zu prüfenden Lösung eine deutliche AgCl -Trübung festgestellt.

Bei unseren Versuchen fiel es uns jedoch auf, dass der Umschlag bei den Volhard Titrationen weniger scharf war als für die genaue Bestimmung dieser kleinen Chlormengen wünschenswert ist. Mit Rücksicht darauf prüften wir noch inwiefern die von J.E.Caldwell & H.V.Mayer beschriebene 2. D-Manipulation, die besonders darin besteht, dass der zu prüfenden Flüssigkeit Nitrobenzol zugesetzt wird, Verbesserung brachte. Tatsächlich stellte es sich heraus, dass hierdurch die Bestimmungsgenauigkeit wesentlich verbessert wurde (dies gilt nicht nur für die Kalkmethode, sondern gleichfalls für die Natriummethode). Wiederholung einiger Bestimmungen mit Hilfe der verbesserten Titrationmethode bestätigte die oben aufgeführten Ergebnisse. Zur Illustration folgt hier eine Serie Messungen der Syntheseöle von "Versuch Nr. 23-24-25", sowohl vor wie nach Zusatz von Hexachlorbenzol.

Kalkmethode		Natriummethode	
Wirklicher Chlorgehalt	Gefundener Chlorgehalt	Wirklicher Chlorgehalt	Gefundener Chlorgehalt
kein C_6Cl_6 zugesetzt	0,00%	kein C_6Cl_6 zugesetzt	0,001%
0,026%	0,012%	0,022%	0,015%
0,52%	0,41%	0,20%	0,18%

SCHLUSSEFOLGERUNGEN:

Aus dem Vorhergehenden lässt sich schliessen, dass sowohl die Kalk- wie die Natriummethode mit gutem Erfolg als qualitative Methoden zum Nachweisen kleiner Mengen Chlor (z.B. 0,01%) anwendbar sind. Diese Methoden ergeben jedoch zu niedrige Werte falls es sich um die quantitative Bestimmung von mehr als minimalen Mengen Chlor in Syntheseölen handelt.

GEPLANTE WEITERE UNTERSUCHUNG:

Analyse einiger von der Rhenania einzusendenden Muster Syntheseöle.

- 1) Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 10, 530 (1938).
- 2) Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 7, 38 (1935).

März 1943.III. KONSTITUTION VON SCHMIERÖLEN.

(Dr. G. W. Nederbragt)

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

Es wurde die Viskosität von Oktadecylbenzen und 1-1-Diphenylhexadekan bestimmt. Das Oktadecylbenzen, Muster Nr. 38/3986, wurde am 5. Mai 1938 von Herrn Prof. Wibaut erhalten. Als Schmelzpunkt wurde 35°C angegeben. Das 1-1-Diphenylhexadekan, Muster Nr. 38/8537, wurde am 20. Oktober 1938 von Herrn Prof. Wibaut empfangen. Der Schmelzpunkt betrug nach Angabe 22,4°C.

ZUSAMMENFASSUNG DER UNTERSUCHUNG:

Die Dichten von Oktadecylbenzen wurden mit Hilfe eines Pyknometers von etwa 1 cm³ mit langem kalibriertem Stiel bestimmt, die Viskositäten wurden mit dem Fallkörperviskosimeter gemessen. Die in den Tabellen als berechnet angegebenen Dichtewerte wurden mit der Formel

$$d^t = 0,87217 - 6,606 \times 10^{-4}t - 2,75 \times 10^{-8}t^2$$

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

Dichte von Oktadecylbenzen

	<u>gemessen</u>	<u>berechnet</u>
43,6°C	0,8433 g/cm ³	0,8433
81,0	0,8185	0,8185
132,4	0,7843	0,7842
184,0	0,7496	0,7497
245,6	0,7083	0,7083

Viskosität von Oktadecylbenzen
(Fallkörper)

<u>Temp.</u>	<u>Ber. Dichte</u>	<u>Dyn. Visk.</u>	<u>Min. Visk.</u>
40,0°C	0,846	7,39 cp	8,74
81,0	0,819	3,00	3,66
132,4	0,784	1,440	1,837
184,0	0,750	0,851	1,135
245,6	0,708	0,522	0,737
283,8	0,682	0,404	0,592

Von der letzten Messung bei 283,8°C an ist die Konstante des Viskosimeters infolge einer kleinen Reparatur 0,00488 statt 0,00484. Auch Mikeska 1) hat Viskositäten von Oktadecylbenzen gemessen, aber bei anderen Temperaturen. Um einen Vergleich zu ermöglichen, wurde durch die erste und

1) Mikeska, Ind. Eng. Chem. 28, 70 (1936).

zweite obenstehender Messungen die Linie $\log \log$ (Anzahl c.s. + 0,8) = 8,31899 - 3,33695 $\log T$ und durch die zweite und dritte die Linie $\log \log$ (Anzahl c.s. + 0,8) = 7,96633 - 3,19861 $\log T$ gezogen.

In dieser Weise konnte zwischen den eigenen Messungen bei den von Mikeska angewandten Temperaturen interpoliert werden.

	<u>133,8°F</u>	<u>147,2°F</u>	<u>171°F</u>	<u>210°F</u>
Mikeska (c.s.)	5,87	5,05	3,90	2,78
Neue Messungen interpoliert	5,87	5,03	3,92	2,79

Die Dichten von 1-1 Diphenylhexadekan wurden gleichfalls mit dem Pyknometer von 1 cm³, und die Viskositäten mit dem Fallkörperviskosimeter bestimmt.

Dichte und Viskosität von 1-1 Diphenylhexadekan (Fallkörper)

<u>Temp.</u>	<u>Dichte</u>	<u>Dyn. Visk.</u>	<u>Kin. Visk.</u>
25,0°C	0,9070 g/cm ³	(34,9) cp	(38,5) cS
80,6	0,8707	5,37	6,17
132,4	0,8364	2,116	2,530
184,4	0,8014	1,133	1,414
245,8	0,7607	0,665	0,874
306,5	0,7165	0,431	0,602

Die Messung bei 25°C wurde mit einem B.S.I. Viskosimeter mit $k = 0,0634$ vorgenommen. Die neuen Viskositätswerte liegen etwa 3% niedriger als die Werte von Landa & Cech. 2).

GEPLANTE WEITERE UNTERSUCHUNG.

Die Messungen an Pentatriakontan sind beinahe fertig. Mit einigen anderen unverzweigten Paraffinen wird begonnen.

2) S.Landa und J.Cech, Coll.Trav.chim.Tchécoslovaquie 6, 423 (1934).

März 1943.

III. KONSTITUTION VON SCHMIEROELEN.

(Dr. G. W. Nederbragt)

UNTERSUCHUNGSTHEMA: DAS CHROMATOGRAPHIEREN VON MINERALOELEN.EINLEITUNG:

Im vorigen Bericht wurde beschrieben wie ein Penna Bright Stock in eine Anzahl Fraktionen getrennt wurde, indem dieses Oel mit Benzin verdünnt durch eine Säule Bleicherde LL filtriert und die Säule mit Benzin nachgewaschen wurde. Von den Oelfraktionen, die durch Eindampfen von nacheinander aufgefangenen Filtratmengen gewonnen wurden, wurde der Brechungsindex bestimmt. Es empfiehlt sich in Zukunft soviel Oel zu behandeln, dass von den Fraktionen mehr Eigenschaften bestimmt und z.B. Ringanalysen ausgeführt werden können. Vor der Inangriffnahme dieser umfangreichen Arbeit ist es notwendig, zu wissen, ob die Trennung in Fraktionen wohl auf die effektivste Weise erfolgt. Ein Vergleich verschiedener Erden ist hierzu bestimmt erforderlich; damit wurde nunmehr angefangen.

ZUSAMMENFASSUNG DER UNTERSUCHUNG:

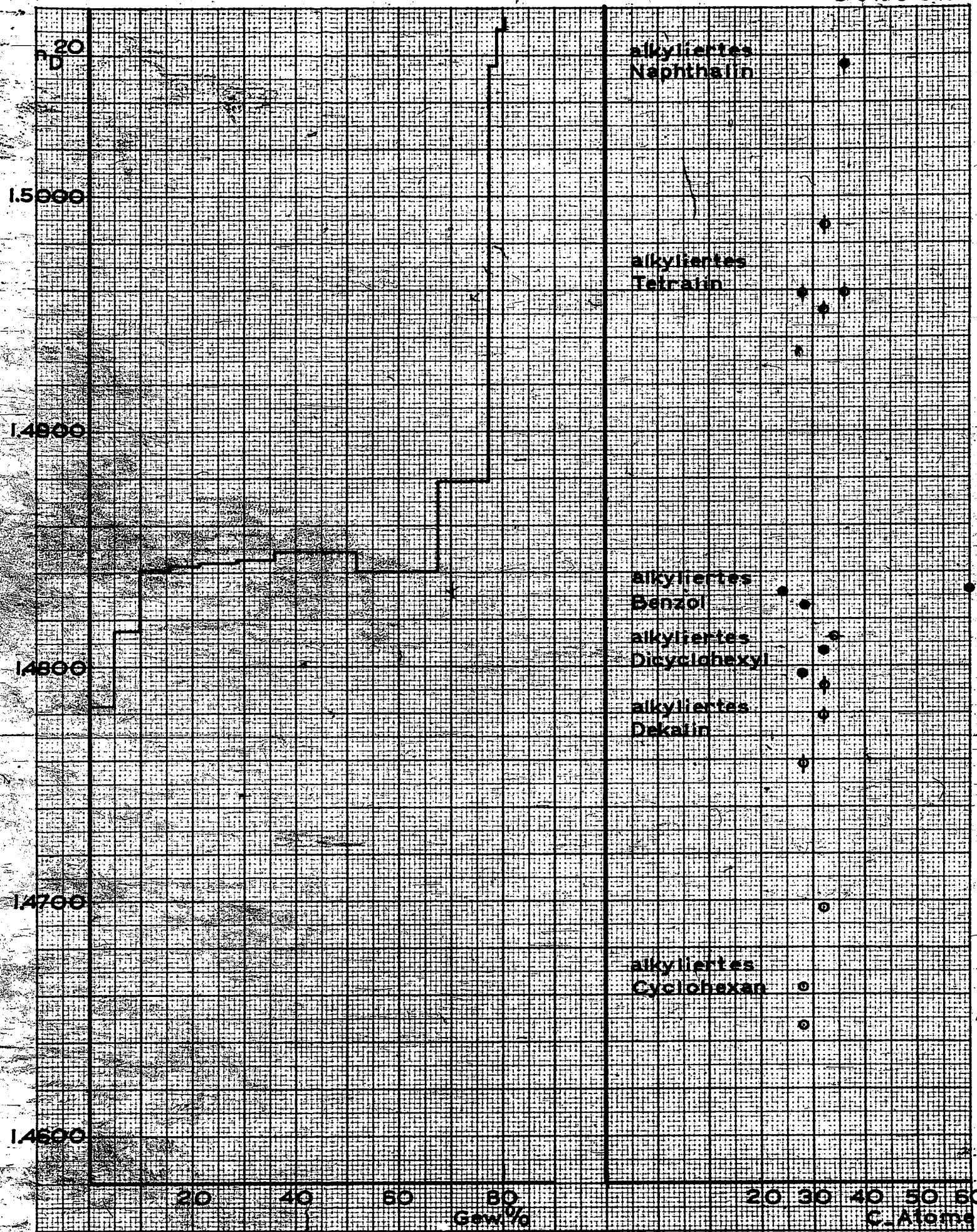
Für eine schnelle vorläufige Beurteilung von Adsorptionserden kann die aus Benzolnösung an diesen Erden adsorbierte Menge höheren Kohlenwasserstoffes als Mass gelten. Es wurde soviel Oktadecylbenzen in aromatifreiem Benzin gelöst, bis die Lösung 0,020 g pro cm³ enthielt. 40 g Erde wurden 80 cm³ dieser Lösung beigegeben. Nach Schütteln wurde über Glas filtriert und die Konzentration der abfiltrierten Lösung durch Wägen nach Eindampfen bestimmt.

Es wurden verglichen: Bleicherde LL und ein Floridin, sowohl unbehandelt wie nach einer halbstündigen Erhitzung auf 300°C. Das Floridin wurde vor der Erhitzung noch verpulvert.

Oktadecylbenzen in Lösung

	vor Erdebe- handlung g/cm ³	nach Erdebe- handlung g/cm ³
Bleicherde LL	0,0200	0,0193
Idem nach $\frac{1}{2}$ St. auf 300°C	0,0200	0,0184
Floridin TMC 267	0,0200	0,0196
Idem, verpulvert und $\frac{1}{2}$ St. auf 300°C	0,0200	0,0139

Die von der Rhenania erhaltene Bleicherde LL und das verpulverte und eine halbe Stunde auf 300°C erhitzte Floridin TMC 267 wurden auch noch verglichen, indem über beide Erden Penna Bright Stock TMC 364 filtriert wurde. Statt 10 g Oel, wie bei den vorigen Versuchen, wurden nun 5 g Oel in 20 cm³ aromatifreiem Benzin 60/80 über 60 g Erde filtriert. Beim Versuch mit Bleicherde befanden sich über dieser Erde noch 20 g Al₂O₃.



Penna Bright Stock filtriert über Bleicherde LL.

Filtrat	Oil	n_D^{20}
10 cm ³	1,119 g	1,4861
10	1,069	1,4888
10	1,002	1,4918
10	0,889	1,4941
10	0,543	1,4971
10	0,241	1,5042
20	0,066	1,5340
20	0,016	

Penna Bright Stock filtriert über Floridin.

Filtrat	Oil	n_D^{20}
10 cm ³	0,256 g	1,4783
10	0,251	1,4815
10	0,274	1,4841
10	0,299	1,4843
10	0,351	1,4844
10	0,377	1,4845
20	0,801	1,4849
20	0,779	1,4840
50	0,472	1,4879
100	0,086	1,5056
250	0,078	1,5072

Eluat
(Chloroform
Methanol)

Der Brechungsindex ist im Diagramm gegen die Ausbeute aufgetragen. Die Brechungsindizes n_D^{20} einiger Aromate und Naphtene sind im gleichen Diagramm gegen die Anzahl C-Atome aufgetragen.

SCHLUSSFOLGERUNG:

Aus den Versuchen mit Oktadecylbenzen geht hervor, dass die Wirkung von Floridin als Adsorbens viele Male grösser ist als die von Bleicherde LL. Die Wirksamkeit des Floridins geht auch aus den Messungen mit Penna Bright Stock hervor. Bei letzteren Messungen fällt übrigens auf, dass die dritte bis achte Fraktion ungefähr ähnliche Brechungsindizes haben, so dass eine Art Plateau gebildet wird.

GEPLANTE WEITERE UNTERSUCHUNG:

Anwendung von Floridin als Adsorbens für eine enge Penna Fraktion, so dass Molekulargewichtsunterschiede praktisch keine Rolle spielen.

*) Mikeska, Ind. Eng. Chem. 28, 970 (1936).

Marz 1943.III. KONSTITUTION VON SCHMIEROELEN.

(M.J. van der Zijden)

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

ZUSAMMENFASSUNG DER UNTERSUCHUNG:

Eine Serie Öle, die bereits auf anderen Apparaten untersucht worden war (siehe Monatsberichte Juni 1942 bis einschl. Dezember 1942), wurde nunmehr auf Ausbreitungsgeschwindigkeit im Temperaturgebiet zwischen 200°C und 120°C, in der Weise wie im Februarbericht (Seite III - 60) beschrieben, untersucht.

Die Resultate dieser Versuche folgen nachstehend:

<u>Öl</u>	<u>Anzahl Sekunden benötigt für Ausbreitung von 200°C nach 120°C.</u>	
Spindelöl J2 (E20=7)	16, 16, 16, 17, 15	durchschn. 16
BD1 (E50=3½)	21, 22, 24, 22, 25	" 23
B 2 (E50=7)	32, 34, 30, 34, 32	" 32
B 3 (E50=11)	37, 37, 35, 36, 39	" 37
BF3 (E50=14½)	40, 44, 42, 46, 44	" 43
Balik Papan Öl (E50=8½)	35, 38, 34, 36, 33	" 35
Penna Neutral (E50=3)	19, 20, 23, 22, 21	" 21
Single Shell (Penna) (E50=6)	34, 33, 36, 33, 30	" 33
Double Shell (Penna) (E50=9)	40, 44, 48, 45, 42	" 44
Penna Bright Stock (E50=32)	94, 92, 85, 85, 87	" 89
Rectiflow Heavy (E50=13)	47, 52, 54, 53, 51	" 51
Synth. Bright Stock (E50=45)	153, 118, 143, 140, 121	" 135
Ricinus Öl (E50=17½)	107, 238, 134, 374, 143	" ± 200
Verwendetes Double Shell Säurezahl 0,4, Verseifungszahl 2,0 (E50=10)	52, 54, 49, 59, 56	" 54

SCHLUSSFOLGERUNG:

Aus den Zahlen ist ersichtlich, dass die Viskosität einen wesentlichen Einfluss auf die Geschwindigkeit, mit der ein Öl sich von einer wärmeren nach einer kälteren Stelle bewegt, ausübt.

GEPLANTE WEITERE UNTERSUCHUNG:

Wir werden noch einige Öle prüfen und weiter von allen Ölen die Viskosität bei der durchschnittlichen Stabtemperatur (etwa 160°C) bestimmen, zur Feststellung ob die Viskosität der einzige Faktor ist, der bei dieser Art Ausbreitung eine Rolle spielt, oder ob auch noch andere Eigenschaften des Öles Einfluss ausüben.

APRIL 1943.III. KONSTITUTION VON SCHMIERÖLEN.

(Dr. G. W. Nederbragt)

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

Es wurde die Viskosität von n-Tetrakosan ($C_{24}H_{50}$), n-Pentatriakontan ($C_{35}H_{72}$) und n-Tritetrakontan ($C_{43}H_{88}$) bestimmt. Der zweite und der letzte Kohlenwasserstoff wurden im Laboratorium von Prof. Dr. H. Backer in Groningen bereitet. Das n-Tetrakosan rührt vom Laboratorium von Prof. Dr. Wibaut her.

Einzelheiten über die Bereitung und weitere Reinigung findet man im Bericht Nr. 8975 des Herrn Dr. W. M. Mazee. Ein Muster n-Pentatriakontan, dessen Bereitung vom Herrn Dr. Verberg im Märzbericht (Seite III 75 ff.) beschrieben worden ist, wurde gleichfalls untersucht. Da dieses Muster grösser war, war es möglich neben dem Fallkörperviskosimeter auch der Viskosimeter mit Ausstromkapillare zu verwenden und in dieser Weise die Zuverlässigkeit des erstgenannten Viskosimeters nochmals zu prüfen.

Die Messergebnisse für die genannten unverzweigten Paraffinkohlenwasserstoffe und das schon früher untersuchte n-Hexadekan wurden auf verschiedene Weisen verarbeitet.

ZUSAMMENFASSUNG DER UNTERSUCHUNG.

Die Dichten von den normalen Paraffinen wurden mit Hilfe eines Pyknometers von etwa 1 cm^3 mit langem kalibriertem Stiel bestimmt, die Viskositäten wurden mit dem Fallkörperviskosimeter gemessen.

Dichte und Viskosität (Fallkörper) von n-Tetrakosan, $C_{24}H_{50}$.

Temp.	Dichte	Dyn. Visk.	Kin. Visk.
56.2° C	0.7757 g/cm^3	4.61 c.p.	5.94 c.s.
80.2	0.7600	2.872	3.78
131.6	0.7264	1.365	1.873
184.0	0.6915	0.790	1.142
244.8	0.6501	0.482	0.741
306.0	0.6041	0.314	0.520

Dichte und Viskosität (Fallkörper) von n-Pentatriakontan $C_{35}H_{72}$.

Temp.	Dichte	Dyn. Visk.	Kin. Visk.
80.3° C	0.7778 g/cm^3	6.68 c.p.	8.59 c.s.
110.4	0.7592	3.83	5.04
131.9	0.7459	2.778	3.72
184.0	0.7131	1.495	2.096
245.0	0.6748	0.868	1.286
305.7	0.6342	0.556	0.877

Dichte und Viskosität (Fallkörper) von n.Tritetrakontan, C₄₃H₈₈

Temp.	Dichte	Dyn.Visk.	Kin.Visk.
90.0° C	0.7808 g/cm ³	8.61 c.p.	11.03 c.s.
112.4	0.7669	5.66	7.38
132.1	0.7543	4.15	5.50
184.2	0.7223	2.125	2.342
245.5	0.6850	1.195	1.745
306.2	0.6474	0.750	1.158

Ein von Dr.Verberg bereitetes Muster n.Pentatriakontan wurde sowohl mit einem Viskosimeter mit Ausströmkapillare (Nr. H 21 - 40, Faktor = .002685) wie mit dem Fallkörperviskosimeter untersucht.

Dichte und Viskosität von n.Pentatriakontan C₃₅H₇₂

(hergestellt von Dr.Verberg)

Ausstromviskosimeter

Temp.	Dichte	Dyn.Visk.	Kin.Visk.
80.4° C	0.7783	6.74 c.p.	8.66 c.s.
184.0	0.7133	1.494	2.094
245.6	0.6740	0.863	1.281
306.3	0.6339	0.553	0.872

Fallkörperviskosimeter

Temp.	Dyn.Visk.	Kin.Visk.
80.5° C	6.74 c.p.	8.66 c.s.
111.4	3.79	4.99
132.0	2.777	3.72
184.2	1.493	2.094
245.3	0.870	1.281
306.1	0.555	0.875

Unterschied der Viskositätsmessungen nach Umrechnung auf gleiche Temperatur, ausgedrückt in % von einer der Messungen.

Temp.	Preparat Prof.Wibaut		Preparat Dr.Verberg	
	Fallkörper	Visk. H 21-40	Fallkörper	Visk. H 21-40
80.5° C	- 1.3	0	0	- 0.2
111.4	- 0.7	0	0	
132.0	- 0.1	0	0	
184.2	- 0.1	0	0	- 0.1
245.3	- 0.5	0	0	- 0.6
306.1	0	0	0	- 0.2

Die Übereinstimmung der Messungen mit den beiden Viskosimetern ist gut, genau so wie die Übereinstimmung mit den mit n.Pentatriakontan von Prof.Backer erhaltenen Ergebnissen.

Die bis jetzt erhaltene Resultate für normale Paraffine sind in verschiedenen Weisen graphisch dargestellt.

1. Die kinematischen Viskositäten von n.Hexadekan, n.Tetrakosan, n.Pentatriakontan und n.Tritetrakontan sind auf ASTM-Papier aufgetragen (Siehe Diagramm 5758 - 1 - B 2). Die Messungen bei den höchsten Temperaturen liegen nicht mehr auf den Geraden, die den Viskositätsverlauf bei niedrigeren Temperaturen darstellen.
2. Die Logarithmen der kinematischen Viskositäten sind gegen den Logarithmen der Dampfspannungen aufgetragen (Siehe Diagramm 5758 - 2 - B 3). In einem früheren Bericht wurde für diese Auftragsart die dynamische Viskosität verwendet. Als mehr Daten zur Verfügung kamen, stellte es sich jedoch heraus, dass die Übereinstimmung zwischen verschiedenen Homologen besser wird wenn die kinematische Viskosität verwendet wird. Die Zahlen bei den Messpunkten geben die Anzahl C-Atome des betreffenden Paraffinkohlenwasserstoffes. Die Daten für n.Pentan, n.Heptan und n.Oktan rühren von Thorpe und Rodger her und wurden von Evans ¹⁾ mit anderen Daten in einer Tabelle zusammengestellt. Die Viskosität von Methan bei 90° K ist einer Veröffentlichung von Bressler und Landermann ²⁾ entnommen.
3. Die Logarithmen der dynamischen Viskositäten wurden für einige Temperaturen gegen die Logarithmen der Anzahlen C-Atome aufgetragen (Siehe Diagramm 5758 - 3 - B 3). Das Verhältnis wird ziemlich gut durch Geraden dargestellt. Auf der Gerade für 90° C liegen die Messergebnisse für n.C₂₁H₄₄ bis einschl. n.C₄₃H₈₈ aus dem Bericht Nr. 8975 von Dr. Mazez.
4. Die Temperaturen, wobei die dynamischen Viskositäten 1, 2, 3, 4 und 5 c.p. ^{errichtet} werden, sind ebenfalls gegen die Logarithmen der Anzahlen C-Atome aufgetragen (Siehe Diagramm 5758 - 4 - B 3). Das Verhältnis wird wiederum durch Geraden angegeben, n.C₄₃H₈₈ weicht jedoch deutlich ab. Auch sind Literaturdaten für n.Dekan und n.Dodekan in diesem Diagramm verarbeitet worden.

Die unter 3 und 4 beschriebenen Regelmässigkeiten führten uns zu dem Versuch die Viskositäten der verschiedenen unverzweigten Paraffinen von den Schmelzpunkten an bis 300° C durch eine einzige Formel zu beschreiben:

$$\log M = AT \log \eta + BT + C \log \eta + D$$

in der das Molekulargewicht M statt der Anzahl C-Atome benutzt worden ist. Die Koeffiziente A, B, C und D wurden durch Anwendung der Methode der kleinsten Quadrate auf die Unterschiede der beiden Teile der Gleichung bestimmt; dabei wurde ausgegangen von den Viskositäten von n.C₂₁H₄₄ bis einschl. n.C₄₃H₈₈ bei 70°, 80° und 90° aus dem Bericht 8975 von Dr. Mazez, von den Viskositäten von n.Hexadekan von 25 bis 245° C aus dem Februarbericht (Seite III 65) und von den Viskositäten von n.Tetrakosan und n.Pentatriakontan bis 306° C aus dem vorliegenden Bericht.

¹⁾ J.Inst.Petr.Techn. 1938, 24, 38.

²⁾ J.Exp.Theor.Physics 1940, 10, 250
(russ)

Die Viskositäten von n.Tritetrakosan bei hohen Temperaturen waren im Augenblick der Berechnung noch nicht bekannt und genügten, wie sich später herausstellte, auch weniger gut den unter 3 und 4 beschriebenen Regelmässigkeiten. Die Methode der kleinsten Quadrate ergab für die Formel die folgenden Werte:

$$\log M = 0.001410 T \log \eta + 0.002530 T - 0.0605 \log \eta + 1.4342,$$

dabei ist T in ° K und η in c.p. auszudrücken.

In untenstehender Tabelle ist angegeben wieviel das mit der Formel berechnete Molekulargewicht vom richtigen Wert abweicht.

<u>Kohlenwasserstoff</u>	<u>Mol.Gew.</u>	<u>Abweichungsformel</u>				
		bei 70° C	bei 80° C	bei 90° C		
Heneikosan	296.3	+ 0.1 %	- 0.4 %	- 0.6 %		
Trikosan	324.4	+ 0.0	- 0.3	- 0.9		
Tetrakosan	338.4	+ 0.2	- 0.3	- 0.6		
Oktakosan	394.5	+ 0.5	- 0.2	- 0.3		
Triakontan	422.5	+ 1.6	+ 0.5	+ 0.1		
Henriakontan	436.5	+ 2.1	+ 1.4	+ 0.4		
Tetratriakontan	478.6		- 0.5	- 1.5		
Pentatriakontan	492.6		- 0.1	- 0.7		
Hexatriakontan	506.3		- 0.2	- 1.0		
Tritetrakontan	604.7			- 1.0		
Hexadekan	226.3	bei 25° C	80° C	132° C	184° C	245° C
		+ 2.2%	+ 0.1 %	+ 0.9%	+ 0.7%	- 2.4%
Tetrakosan	338.4	bei 56° C	80° C	132° C	184° C	245° C
		+ 1.4%	- 0.2%	- 0.6%	+ 0.3%	+ 0.6%
Pentatriakontan	492.6	bei 80° C	110° C	132° C	184° C	245° C
		- 0.8%	- 1.9%	- 1.7%	0.0%	+ 2.6%

Wenn für einige Temperaturen die Viskositäten eines verzweigten Paraffins oder eines cyclischen Kohlenwasserstoffes eingetragen werden, gibt die Formel einen Eindruck in welcher Weise die Viskositätstemperaturkurve dieses Kohlenwasserstoffes das Kurvenbündel der normalen Paraffine schneidet. Dabei ist jedoch zu berücksichtigen, dass die Formel für normale Paraffine mit mehr als 35 Kohlenstoffatome ziemlich stark abweicht.

SCHLUSSFOLGERUNGEN.

Die Viskositäten der n.Paraffine bei hoher Temperatur sind niedriger als eine geradlinige Extrapolation der niedrigen Temperaturmessungen auf ASTM Papier erwarten lässt.

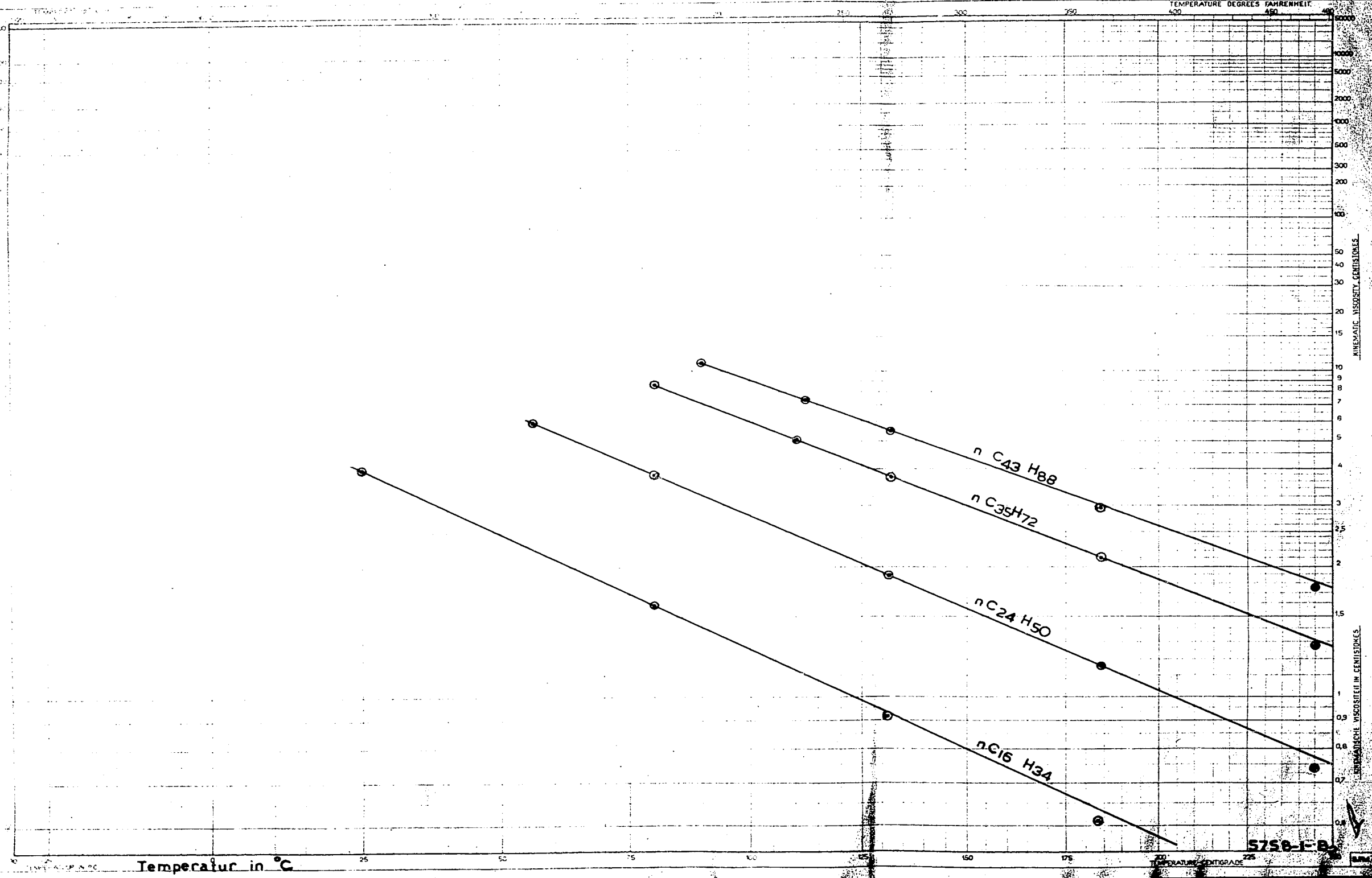
Die kinematischen Viskositäten von Methan bis einschl. n.Tritetrakontan sind bei gleicher Dampfspannung nahezu ähnlich.

Die Viskositäten von n.Hexadekan bis einschl. n.Pentatriakontan können über ein grosses Temperaturgebiet in eine einfachere Formel ausgedrückt werden.

GEPLANTE WEITERE UNTERSUCHUNG.

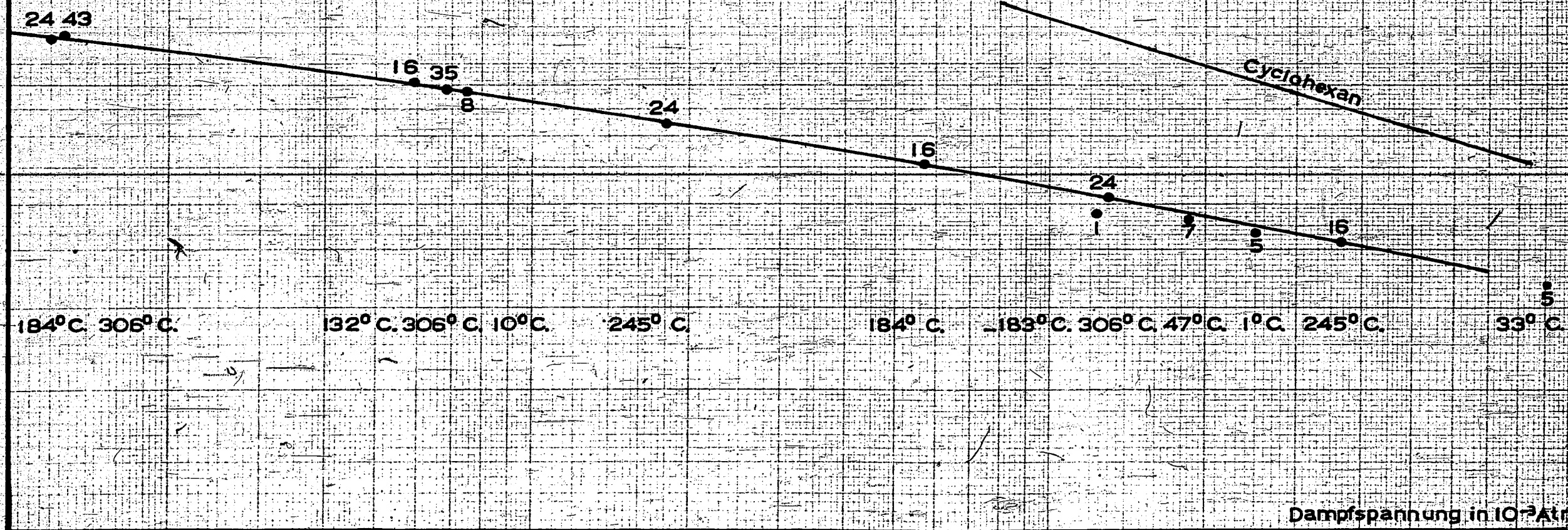
Wir werden die Viskosität einiger verzweigter Kohlenwasserstoffe messen.

Kinematische Viskosität in Centistokes

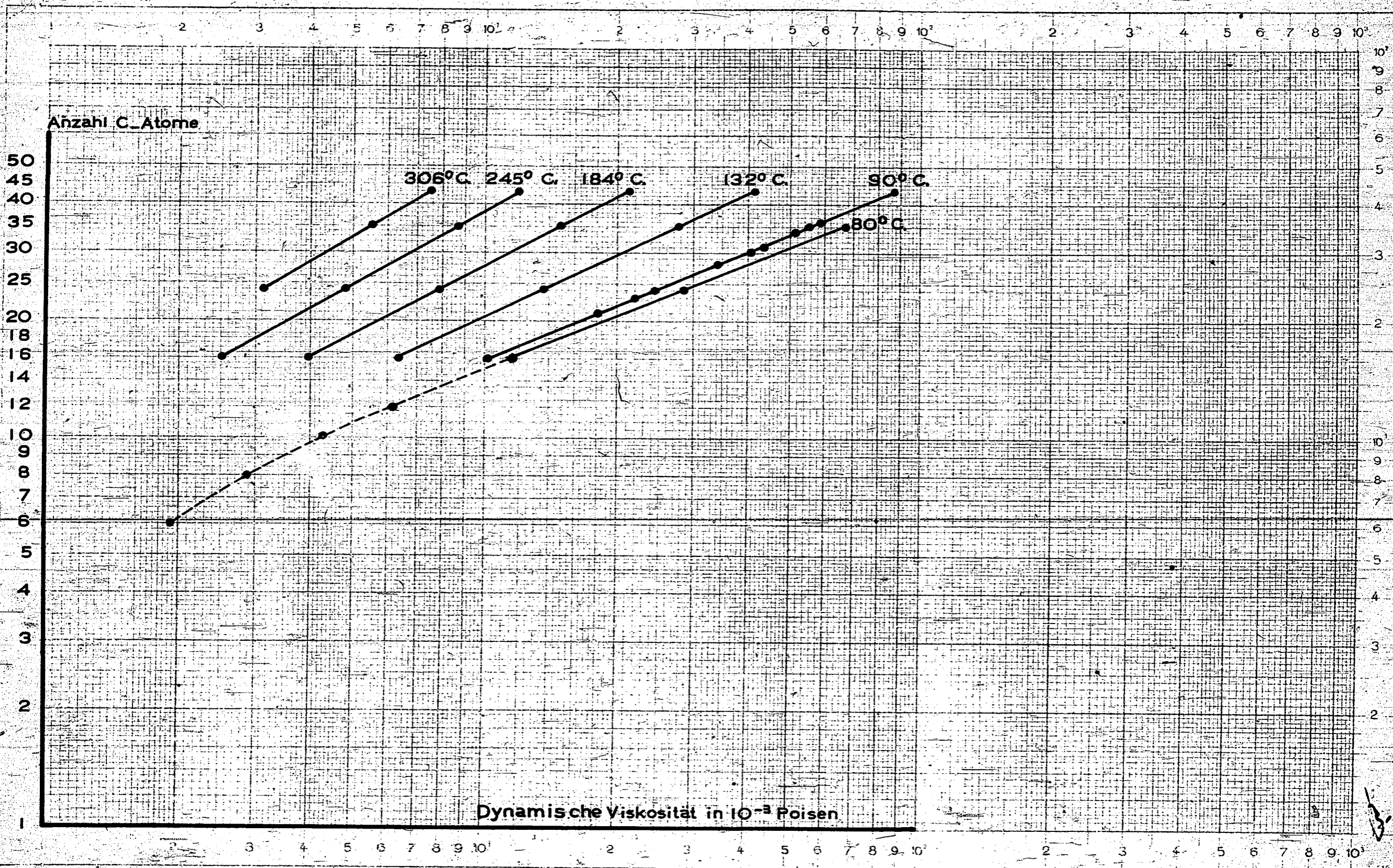


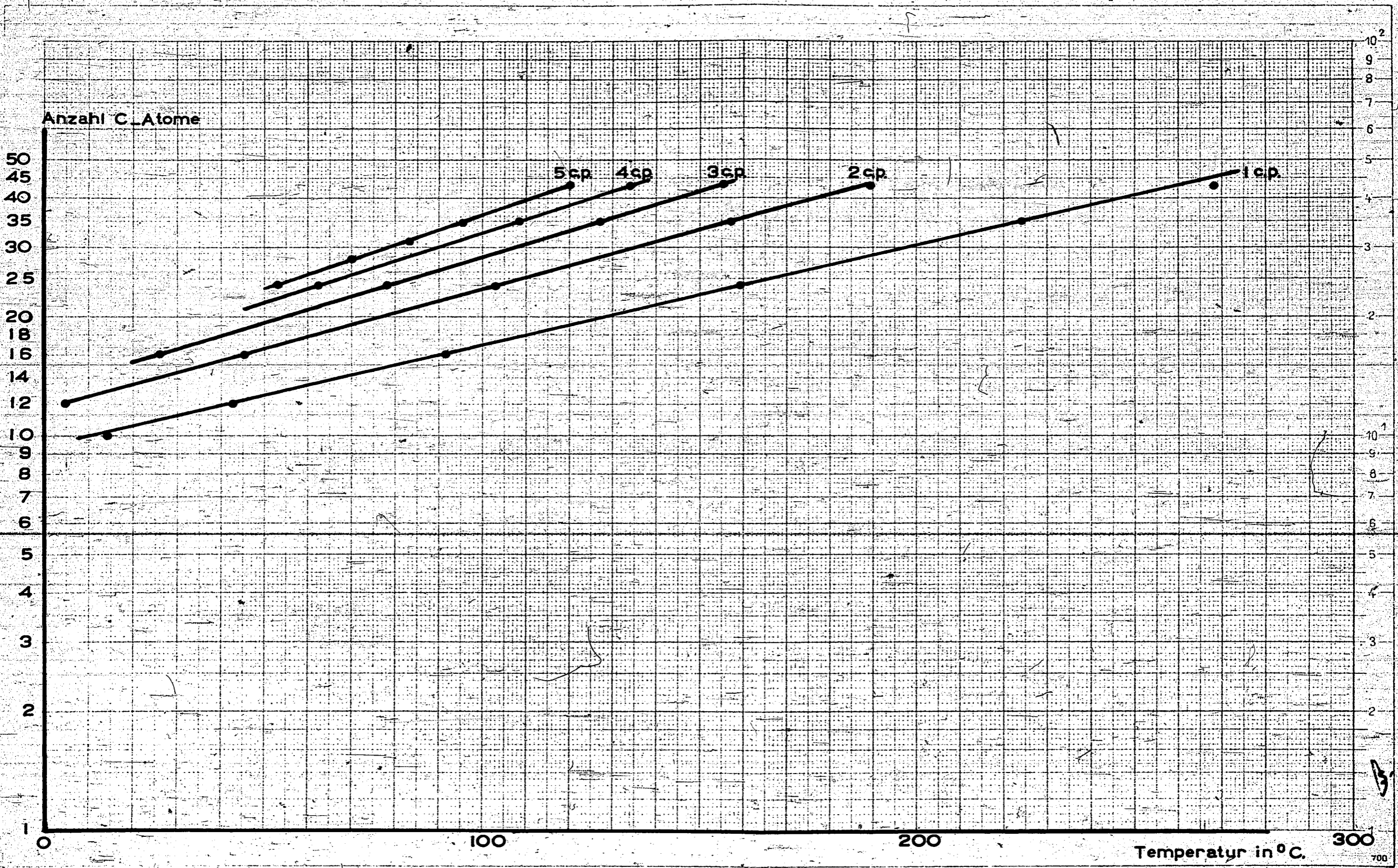
5758-1-B

Kinematische Viskosität in 10^{-5} Stokes



Dampfspannung in 10^3 Atm.





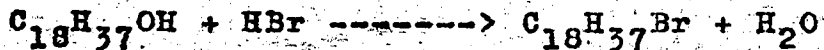
April 1943.

III. KONSTITUTION VON SCHMIERÖLEN.

(Dr. G. Verberg)

UNTERSUCHUNGSTHEMA: SYNTHESE VON REINEN KOHLENWASSERSTOFFEN.a. Bereitung von Hexatriakontan.EINLEITUNG:

Da wir jetzt über eine Menge Oktadecylalkohol verfügen (siehe Februarbericht Seite III - 63) haben wir nunmehr die Bereitung von Hexatriakontan in Angriff genommen. Wir beabsichtigen die Umsetzung von Oktadecylalkohol nach der Methode von Ruhoff, Burnett und Reid¹⁾ auszuführen:



Als bei Vorversuchen einige Schwierigkeiten auftraten, haben wir das Verfahren zuerst auf einen anderen, weniger kostspieligen Alkohol, nämlich Cetylalkohol aus dem Handel, angewandt.

ZUSAMMENFASSUNG DER UNTERSUCHUNG:

Bei der Methode von Ruhoff c.s. wird gasförmiges HBr in den auf 100-120°C erhitzten Alkohol, eingeführt. Danach wird das gebildete Bromid durch Behandlung mit starker Schwefelsäure gereinigt. Um bei der Neutralisation das Auftreten von Emulsionen - durch die Anwesenheit von schwefelsauren Estern verursacht - zu vermeiden, wird statt einer Alkalilösung, eine Lösung von Ammoniak in verdünntem Methylalkohol zugesetzt. Die Verwendung von Methylalkohol hat ausserdem den Vorteil, dass eine bessere Schichttrennung erzielt wird, weil der Dichteunterschied zwischen dem Bromid und dem Methylalkohol grösser ist als der zwischen Bromid und Wasser.

Unsere Erfahrung mit dem Verfahren von Ruhoff c.s. ist jedoch weniger günstig. Es wird bei der Bromidbereitung nämlich Wasser gebildet, das sich schwer abtrennen lässt. Demzufolge wird das doch schon dunkel gefärbte Produkt bei Zusatz der für die notwendige Refinement benötigten Schwefelsäure infolge der auftretende Wärmeentwicklung noch dunkler. Eine Trennung der Schwefelsäureschicht und der Bromidschicht wird dadurch sehr erschwert.

Bessere Ergebnisse erhielten wir dadurch, dass

¹⁾ J. Am. Chem. Soc. 1934, 56, 2784.

wir die Reaktion des Alkohols mit HBr bei 150°C ausführen. Bei dieser höheren Temperatur verdampft das gebildete Wasser. Nach Ablauf der Reaktion haben wir das dunkel gefärbte Produkt zuerst in Vakuum destilliert und danach das farblose Destillat mit Schwefelsäure behandelt. Nach Ablassen der Schwefelsäure wurde mit methylalkoholischem Ammoniak neutralisiert. Es trat hierbei jedoch eine starke Emulsionsbildung auf, so dass erst nach mehrtägigem Stehen die Bromidschicht von der methylalkoholischen Schicht getrennt werden konnte.

In Anbetracht der bei der Cetyl bromidbereitung gemachten Erfahrung wurde die Umsetzung von Oktadecylalkohol gleichfalls bei 150°C ausgeführt. Es wurde darauf das erhaltene Produkt ohne weitere Reinigung in Vakuum destilliert. Wir haben die Schwefelsäureraffination hier unterlassen weil die Bromidausbeute 90% betrug, so dass wenig unumgesetztes Produkt anwesend war; da das Bromid bei Zimmertemperatur fest ist, müsste diese Behandlung ausserdem bei höherer Temperatur ausgeführt werden; hierdurch würde das Produkt von der Schwefelsäure angegriffen werden.

Die Ausführung des Versuches war weiter wie folgt: 88 g Oktadecylalkohol wurden in einem Kolben auf 150°C erhitzt und darauf wurde HBr eingeführt. Nach 70 Min. betrug die Gewichtszunahme 16½ g, nach 90 Min. 17½ g und nach 110 Min. 17 g. Das Gewicht nimmt also ab, was auf eine teilweise Verdampfung des Oktadecylbromids zurückzuführen ist. Es wurde deshalb nach 110 Min. die Einleitung des HBr eingestellt und das Reaktionsprodukt an der Ölpumpe destilliert. Das Oktadecylbromid destilliert zwischen 186 und 193°C bei 4 mm über. Es ist eine farblose Flüssigkeit, die bald fest wird. Es blieb im Destillierkolben ein kleiner, sehr dunkel gefärbter Rückstand zurück. Die Ausbeute betrug 96 g (90%).

SCHLUSSFOLGERUNG:

Oktadecylbromid kann in sehr guter Ausbeute bereitet werden, indem man Oktadecylalkohol bei 150°C mit HBr sättigt und darauf destilliert.

b. Umsetzung von Stearon in n.Pentatriakontan.

EINLEITUNG:

Wie im vorigen Bericht (Seite III - 76) erwähnt, wollten wir die Möglichkeit, Stearon via Stearol in n.Pentatriakontan umzusetzen, zuerst mit Hilfe von Palmiton prüfen. Es wurde nun versucht das von uns aus Palmiton bereitete Palmitol in Hentriakontan umzusetzen, wobei wir davon ausgingen, dass sekundäre Alkohole sich im allgemeinen durch Erhitzung mit KHSO_4 auf 170-180° dehydratieren lassen.

ZUSAMMENFASSUNG DER UNTERSUCHUNG:

Es wurde ein Kolben, in welchen eine Mischung von 110 g Palmitol und 20 g KHSO_4 eingebracht worden war, während 3 Stunden im Ölbad auf $170-180^\circ$ erhitzt. Weil von gebildetem Wasser gar nichts zu bemerken war, haben wir noch 10 g KHSO_4 zugesetzt und weiter während $1\frac{1}{2}$ Stunden erhitzt. Nach Abkühlung zeigte sich, dass das Palmitol - einige Verunreinigungen durch KHSO_4 nicht mitgerechnet - unverändert geblieben war. Eine Wiederholung des Versuches, der nun aber durch Erhitzung auf 250° in Vakuum stattfand, ergab eine teilweise Zersetzung des Palmitols, während der Rest unumgesetzt blieb.

April 1942

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:

Von den im Märzbericht erwähnten Ölen wurde die Viskosität bei 160°C bestimmt. Diese war bei den verschiedenen Ölen wie folgt:

		Viskosität in cS bei 160°C.
Spindelöl J2	(E20 = 7)	1,5
BD 1	(E50 = 3½)	1,9
B 2	(E50 = 7)	2,7
B 3	(E50 = 11)	3,2
BF 3	(E50 = 14½)	3,6
Balik Papan Öl	(E50 = 8½)	2,5
Penna Neutral	(E50 = 3)	2,2
Single Shell Penna	(E50 = 6)	3,3
Double Shell Penna	(E50 = 9)	3,9
Penna Bright Stock	(E50 = 32)	7,8
Rectiflow Heavy	(E50 = 13)	4,7
Synth. Bright Stock	(E50 = 45)	11,8
Rizinus Öl	(E50 = 17½)	6,4
Gealtertes Double Shell	(L50 = 10)	4,6

In beigegehendem Diagramm Nr. 5759-B4, sind die für Ausbreitung von 200°C nach 120°C (am Metallstab gemessen) benötigten Zeiten gegen die Viskosität bei 160°C aufgetragen worden. Es zeigt sich hieraus, dass von den Mineralölen pennsylvanische Öle und Synthet. Bright Stock sich etwas schneller ausbreiten als die venezolanischen Öle; das Balik Papan Öl breitet sich am langsamsten aus. Die Unterschiede sind jedoch nur sehr gering. Rizinusöl breitet sich sehr viel langsamer aus als mit seiner Viskosität übereinstimmt.

SCHLUSSFOLGERUNG:

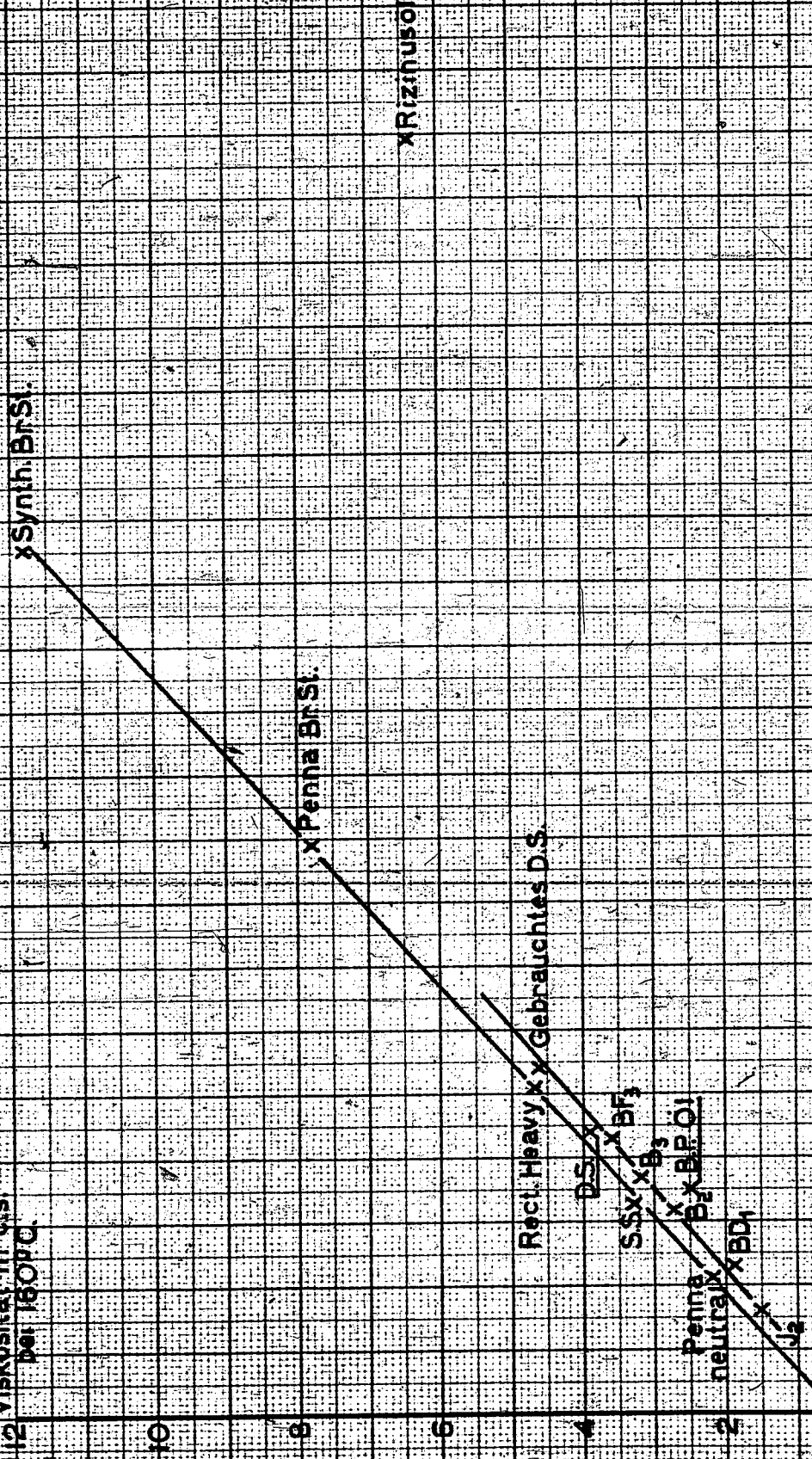
Es stellt sich heraus, dass für die Mineralöle die Ausbreitung über eine Metalloberfläche mit einem Temperaturgradient nahezu ausschliesslich eine Funktion der Viskosität ist.

GEPLANTE WEITERE UNTERSUCHUNG:

Wir werden neben Rizinusöl auch noch einige anderen fetten Öle untersuchen und zugleich die Untersuchung auf Glycerin, Olein und Stearinsäure ausdehnen.

Ausbreitung von Öl in einer heißen Rinne
zwischen 200 und 120 °C

12 Viskosität in cSt
bei 160°C



x Rizinuso

Recl. Heavy x Gebrauchtes D.S.

200 180 160 140 120 100 80 60 40 20 0
Laufzeit in Sek. von 200° C bis 120° C.

APRIL 1943.III. KONSTITUTION VON SCHMIERÖLEN.

(Dr. J. J. Leendertse)

UNTERSUCHUNGSTHEMA: UNTERSUCHUNGEN ÜBER UND ANALYSEMETHODEN FÜR SYNTHETISCHE SCHMIERÖLE.Die Bestimmung des Chlorgehaltes in Syntheseölen.EINLEITUNG:

Im Februarbericht wurde eine Untersuchung erwähnt nach der Zuverlässigkeit der Kalk- und Natriummethode zum Nachweisen und Bestimmen kleiner Chlormengen in Syntheseölen. Aus dieser Untersuchung und unseren weiteren Erfahrungen ging hervor, dass die Werte der beiden Bestimmungsmethoden im grossen ganzen sicher bis etwa 0.02 % genau sein werden wenn der Chlorgehalt klein ist (z.B. kleiner als 0.1 %); beide Methoden geben besonders qualitativ deutlich Aufschluss über die An- oder Abwesenheit von z.B. 0.01 % Chlor in den Ölen.

In Zusammenhang mit diesen Resultaten haben wir die Kalk- und Natriummethode bei der Bestimmung des Chlorgehaltes in verschiedenen Mustern Syntheseöl, die inzwischen von Dr. v. Nesten bereitet worden waren, aufrechterhalten.

ZUSAMMENFASSUNG DER UNTERSUCHUNG.

Die Bezeichnung der untersuchten Produkte nebst den Analyseergebnissen sind in anliegender Tabelle zusammengestellt. Ausführliche Daten betreffend die Polymerisation und Aufarbeitung der Polymerisationsprodukte der Versuche 40 bis einschl. 42 sind auf Seite I D 23 - 27 angegeben, die der Versuche 44 bis einschl. 48 auf Seite I D 30 u. f.

Die meisten Muster wurden sowohl nach der Natrium- wie nach der Kalkmethode untersucht. Die Analyseergebnisse sind auf Grund der gemachten Erfahrungen auf Hundertstel Prozente abgerundet. Dabei ist zu bemerken, dass in den Fällen, wo die Tabelle einen Wert von 0.00 % angibt, die nichtabgerundete Zahl meistens 0.002 - 0.004 % betrug, während nach Zusatz von Silbernitrat zu der zu titrierenden Lösung immer eine (sei es auch sehr schwache) Opaleszenz festgestellt werden konnte. Das letztere macht einen Chlorgehalt von einigen Tausendstel Prozente tatsächlich plausibel.

Aus den Resultaten ist ersichtlich, dass die bei der 40-Serie angewandte Abänderung in der Nachbehandlung des Öles (u.a. Konzentrieren ohne Anwesenheit von Terrana, bei Nr. 40-A 2 und 40 B 2) keine merkliche Änderung im Chlorgehalt der Produkte gebracht hat; der Chlorgehalt ist immer niedrig. Zur Erzielung nahezu chlorfreier Öle war also die Anwendung von Terrana während

der Konzentration nicht notwendig; es ist wohl anzunehmen, dass bei der gefolgten Polymerisationsmethode in Laboratoriumsmaßstab nahezu keine organischen Chlorverbindungen im Polymerisat entstehen.

Der Chlorgehalt des Synthesöls von Versuch 41, erhalten aus "schlechtem" Rhenania Spaltdestillat, ist sehr niedrig, demgegenüber ist der Chlorgehalt des Produktes von Versuch 42 aus "gutem" Rhenania Spaltdestillat verhältnismässig hoch. Zweifellos beruht dieser hohe Chlorgehalt jedoch auf einer Unregelmässigkeit beim Aufarbeiten des Produktes von Versuch 42 (vgl. die dunkle Farbe, die hohe Conradson Zahl und den merklichen Aschengehalt).

Der nämlichen Ursache ist die Differenz in Chlorgehalt zuzuschreiben der Produkte von Versuchen 44 und 45, welche beide auf nahezu vergleichbare Weise mit einem von der Rhenania herrührenden Aluminiumchloridpräparat ausgeführt wurden. Das Öl von Versuch 45 hatte eine abnorm schlechte Farbe und hohe Conradson Zahl und einen sehr hohen Aschengehalt.

Die Anwendung von Salzsäuregas statt Wasser zur Aktivierung des Polymerisationskatalysators hatte keinen merklichen Effekt auf den Chlorgehalt (Versuche 46 - 47 - 48).

SCHLUSSFOLGERUNG.

Zwei erklärliche Ausnahmen nicht mitgerechnet, enthalten alle untersuchten Produkte nur minimale Spuren Chlor.

GEPLANTE WEITERE UNTERSUCHUNG.

1. Analyse von Mustern Synthesöl von Dr. v. Nesten.
2. Nacharbeiten der inzwischen erhaltenen Vorschrift zur Chlorbestimmung nach der Rhenania (Dampfdestillationsmethode).

Versuch Nr.	Umkehrung des Musters				Bemerkungen	Chlorgehalt		Farbe (Union)	Conradson Carbon- zahl	Asche %
	Polymerisations- grundstoff	Polymeri- sations- temp.	Visk. E 50	Behandlung nach der Polymerisation		nach der Natrium- methode	nach der Kalk- methode			
40 A 1	Rhenania Spalt- destillat TMC 2731	20°	50.4	Normale Behandlung	Alle "40-Öle"	0.00	0.00	-	-	-
40 A 2	id.	20°	59.6	Konzentrieren mit Terrana ersetzt durch Terranabehandlung bei 70° C und Konzentrie- ren ohne Terrana	aus einer Menge Poly- merisations- -	0.01	0.00	-	-	-
40 B 1	id.	20°	50.1	Waschen der Ober- schicht mit Lauge ersetzt durch Waschen mit Wasser	oberschicht	0.00	0.00	-	-	-
40 B 2	id.	20°	56.9	Wie 40 B 1, ausser- dem Terranabehand- lung und Konzentrie- rung wie 40 A 2		0.01	0.00	-	-	-
41	Rhenania Spalt- destillat TMC 2681	20°	29.6	Normale Behandlung	"Schlechtes" Spaltdestillat	0.00	-	2.-	0.28	0.00
42	Rhenania Spalt- destillat TMC 2686	20°	72.9	id.	"Gutes" Spalt- destillat	0.08	0.13	5.-	0.85	0.25
44	Rhenania Spalt- destillat TMC 2731	20°	60.5	id.	AlCl ₃ der Rhe- nanian angewand	0.01	0.0	2½	0.41	0.00
45	id.	20°	61.5	id.	id.	0.08	0.10	5-	0.88	0.27
46	Spaltdestillat aus Balik Papan ABC Paraffinküchen	20°	20.4	id.	Aktivierung des AlCl ₃ mit HCl- gas	0.00	-	2-	0.30	0.01
47	id.	20°	23.0	id.	id.	0.00	-	2-	0.34	0.01
48	id.	20°	25.4	id.	id.	0.00	0.01	2-	0.29	0.01

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 + $\frac{1}{2}$ 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 veröffentlicht¹⁾, 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% unkristallisiert.

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 erhitzen, und darauf aus Benzol unkristallisierten. 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.

III. KONSTITUTION VON SCHMIERÖLEN.

00292

(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. Mazeo 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 C₁₈H₂₄

Temp.	Dichte	Dyn. Visk.	Kin. Visk.
19,9°C	0,9324 g/cm ³		
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 C₇H₁₆

Temp.	Dichte	Dyn. Visk.	Kin. Visk.
20,0°C	0,6973 g/cm ³	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 $\eta_{20} = 0,377$ cp überein.

Dichte und Viskosität (Fallkörper) von
10 Nonylnonadekan C₂₈H₅₈

Temp.	Dichte	Dyn. Visk.	Kin. Visk.
20,0°C	0,8085 g/cm ³		
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 C₃₂H₆₆

Temp.	Dichte	Dyn. Visk.	Kin. Visk.
20,0°C	0,8230 g/cm ³	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 Diisobutyl-naphtalens 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 Diisobutyl-naphtal 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 Diisobutyl-naphtalen, 10-Nonylnonadekan und 7,12 Dimethyl-9.10-di-n. hexyloktadekan sind auf A.S.T.M. Papier aufgetragen. 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 Diisobutyl-naphtalen 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 BD₁, 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. haxylotadekan 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)

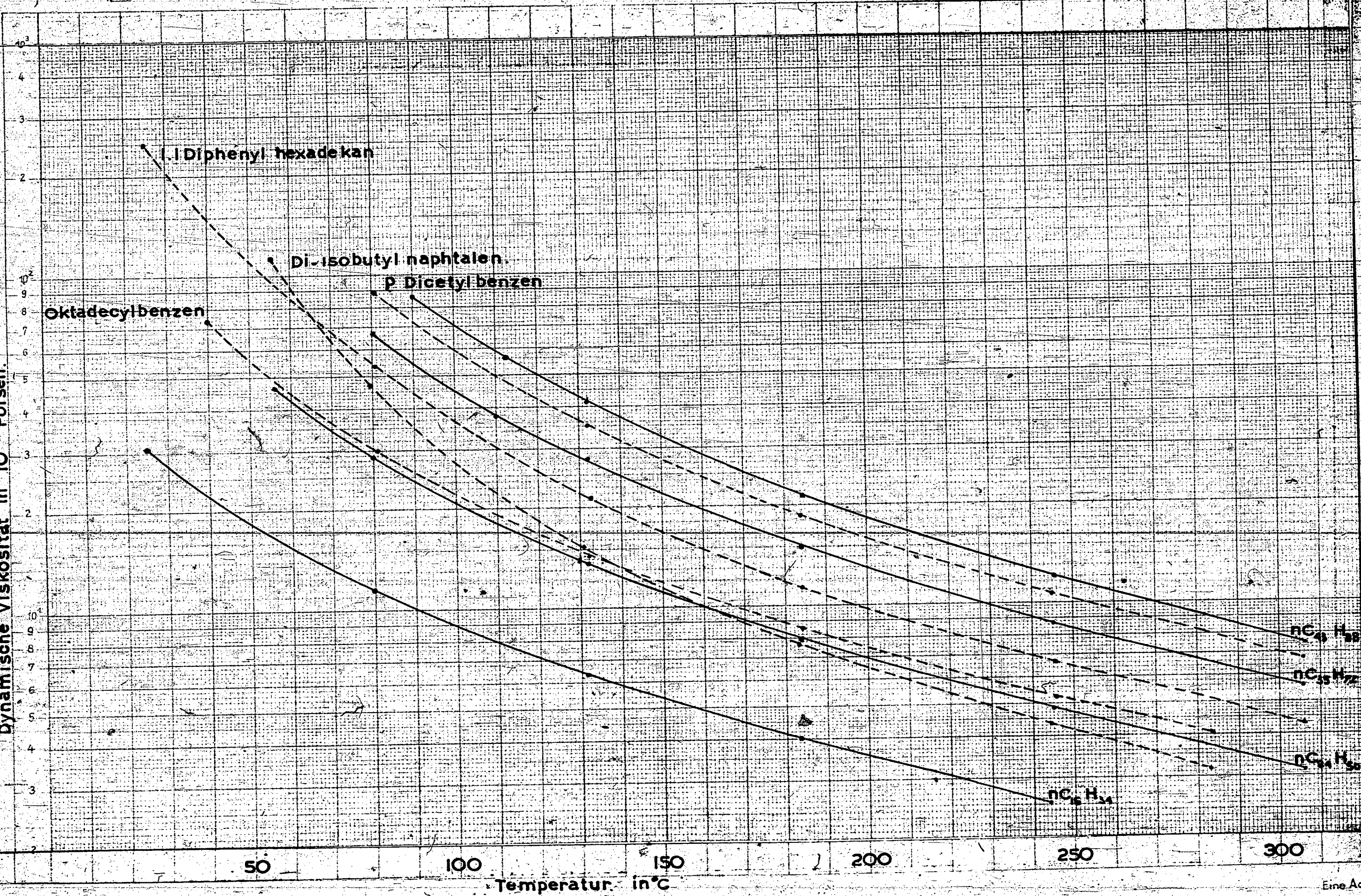
5) 24, 537 (1938)

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)

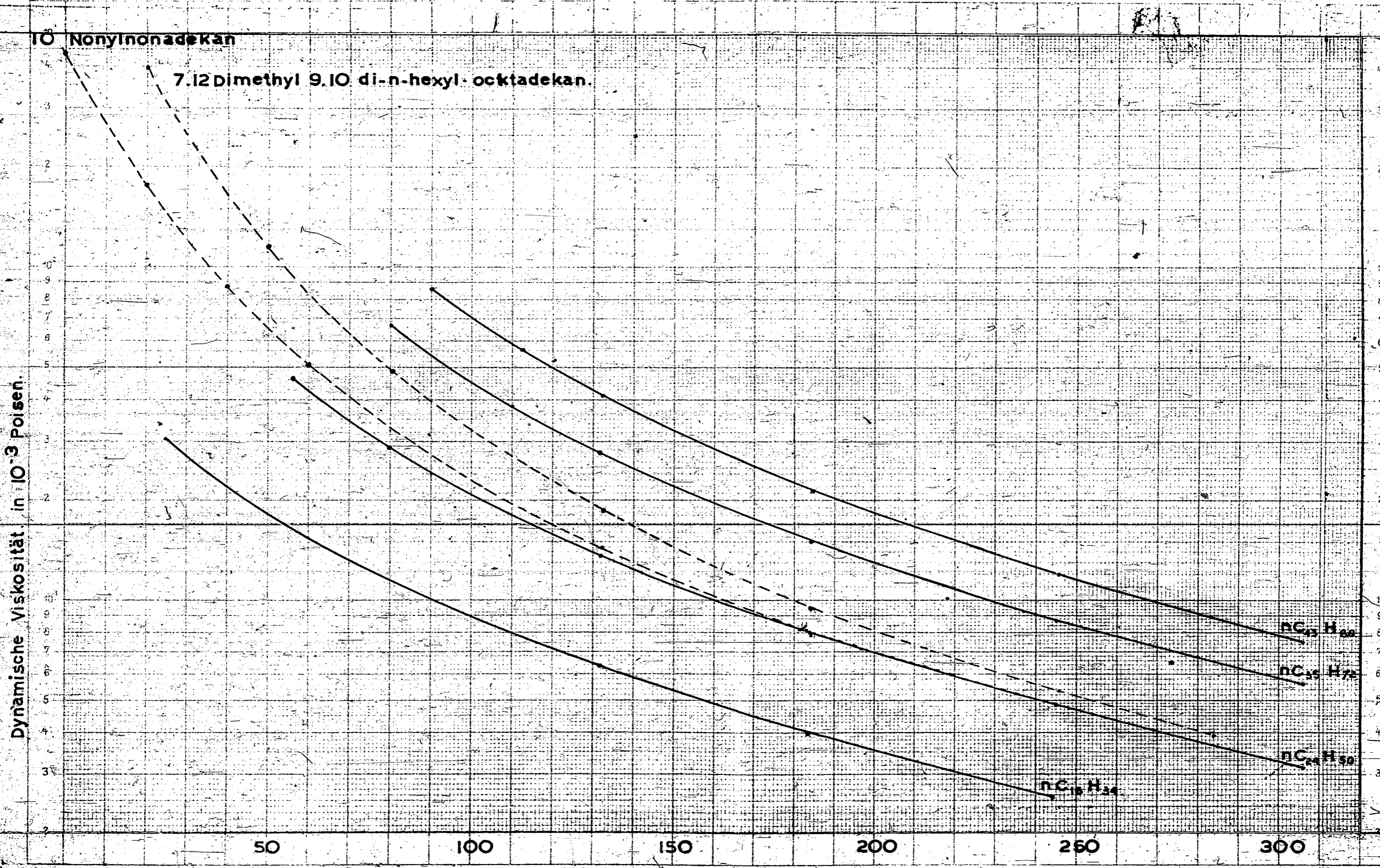
5773-1-B3

Dynamische Viskosität in 10^{-3} Poisen.

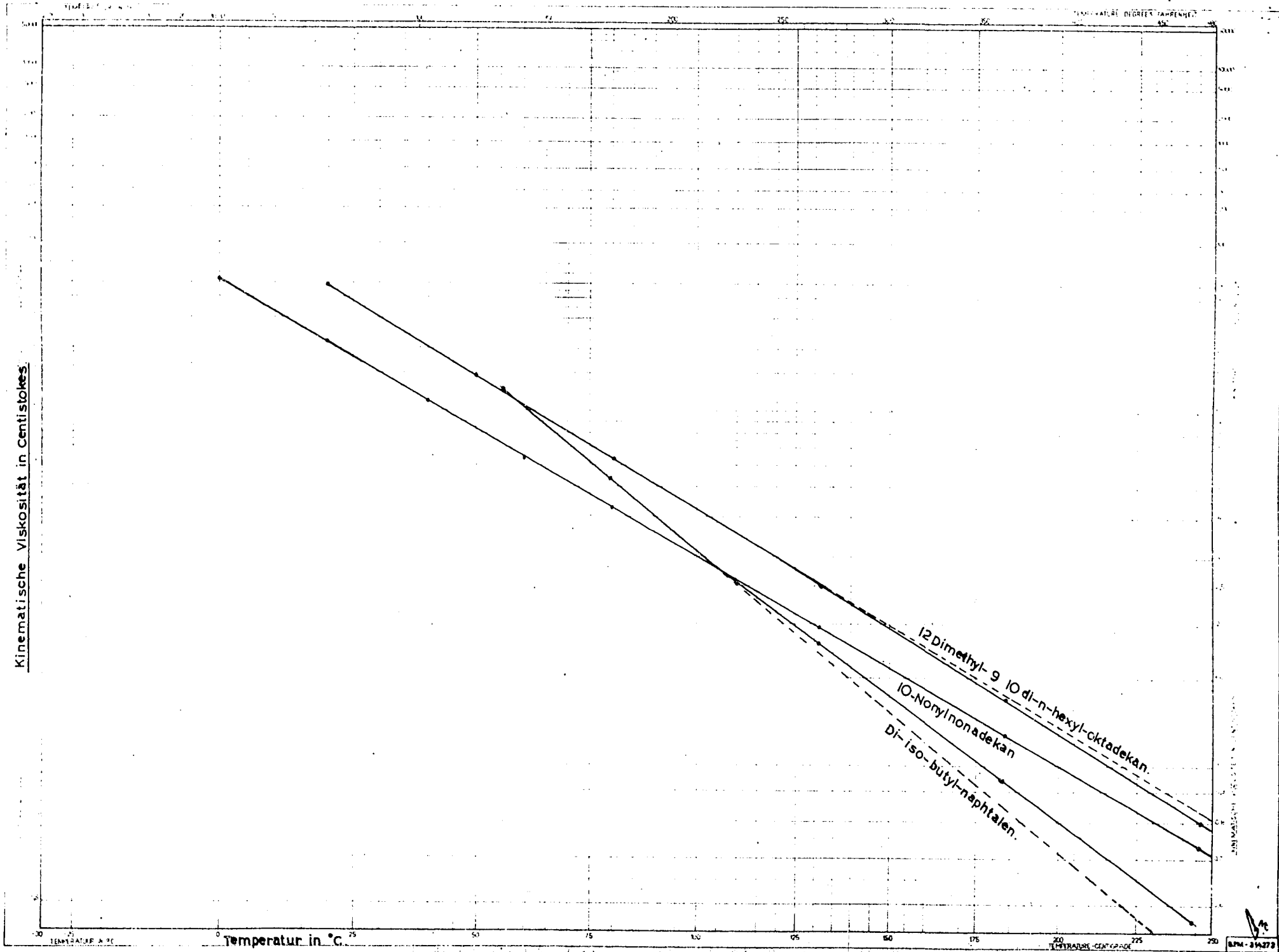


Temperatur in $^{\circ}\text{C}$

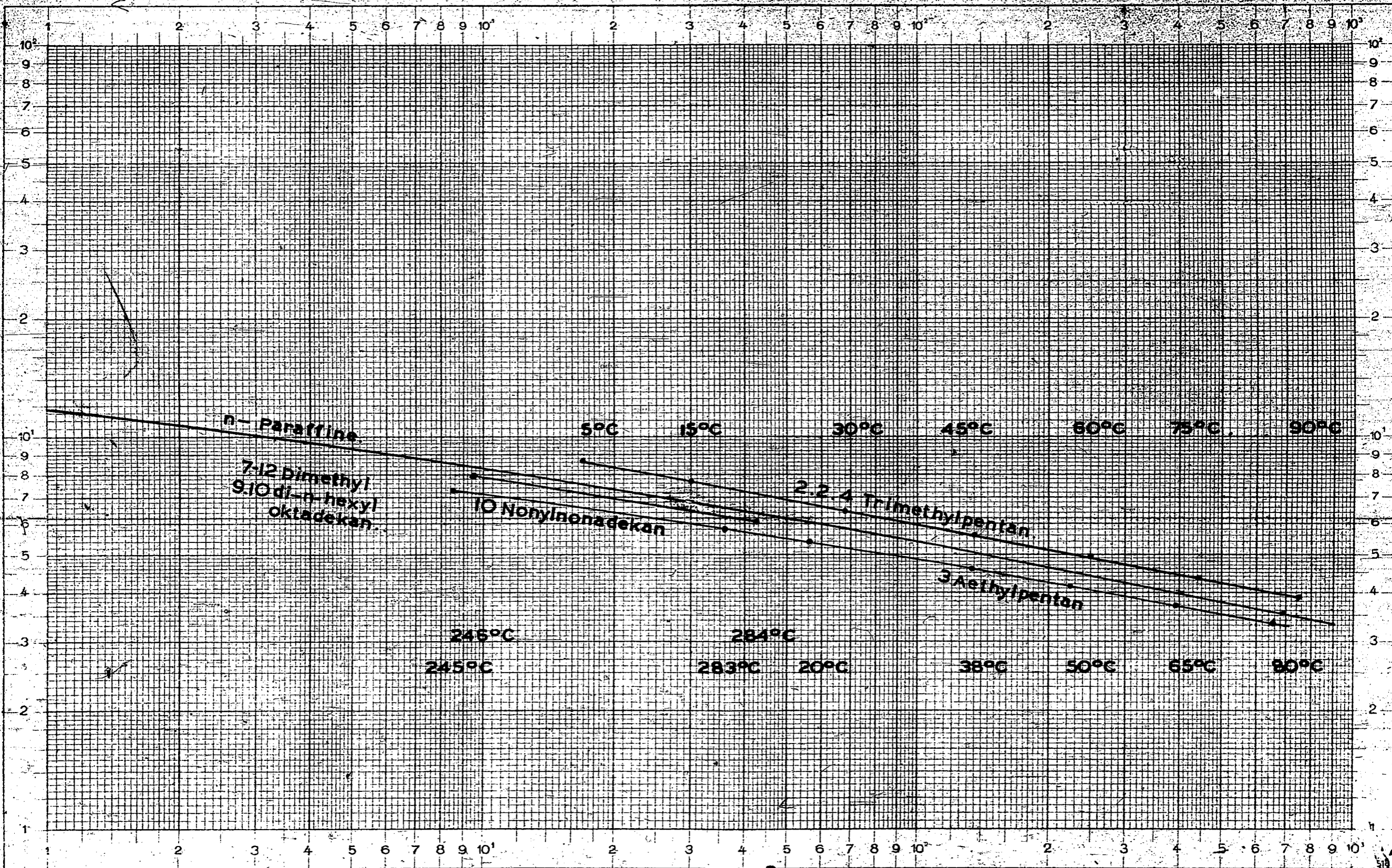
5773-2-B3



Kinematische Viskosität in Centistokes



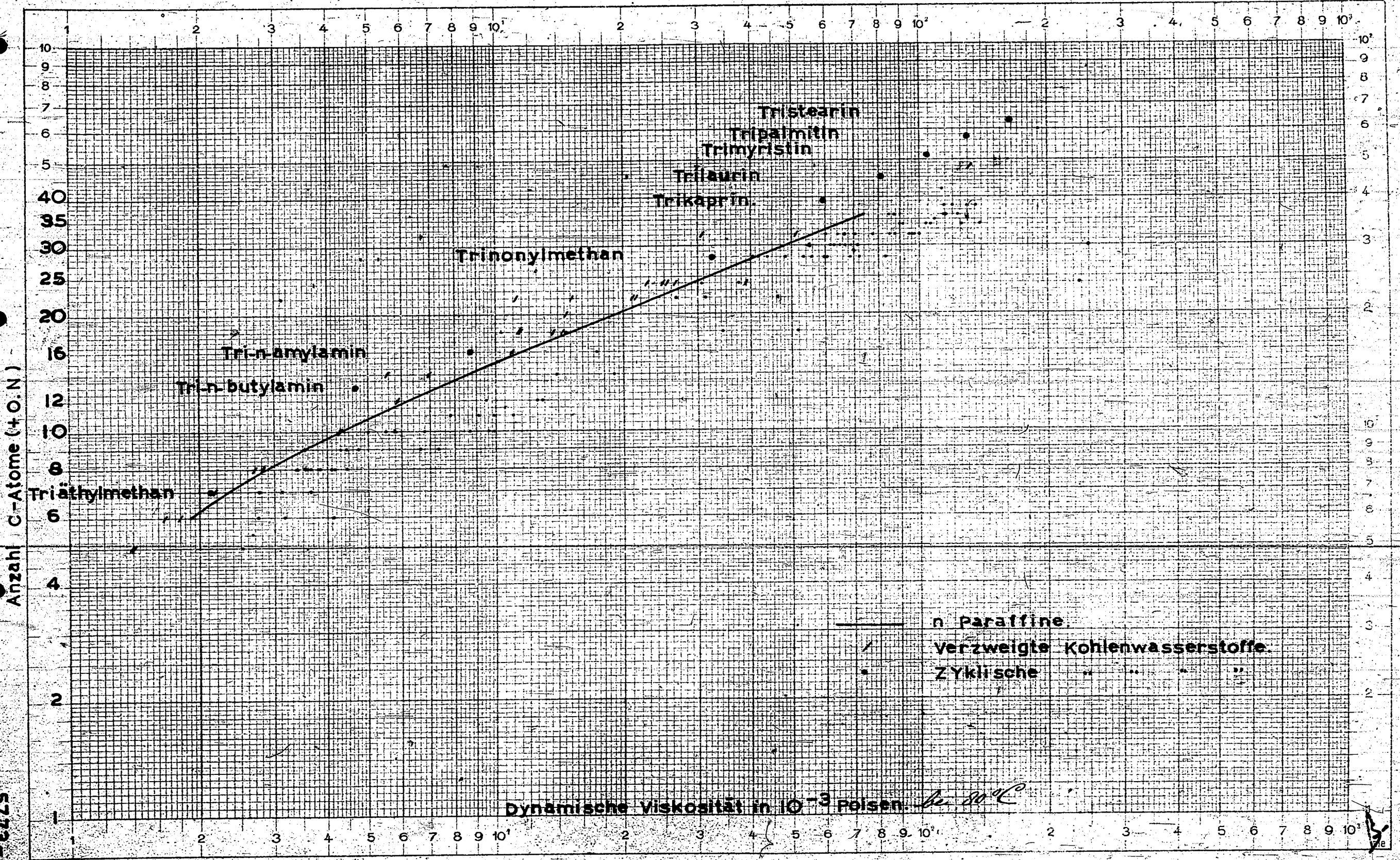
Kinematische Viskosität in 10⁻³ Stokes.



5773-4-B3

Dampf spannung in 10⁻³ atm.

5773-5



nur bis 35°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.

III. KONSTITUTION VON SCHMIERÖLEN.

00293

(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 vom 13. März 1943 RD 64 vom 24. März 1943) einige Bestimmungen des "abspaltbaren Chlors" nach der Rhenania Vorschrift aus, wobei 200 g des Oles 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 bereit 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 II-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 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, TMC 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 Hundertstel Prozente auch jetzt wieder das Höchstnachweisbare war. Insofern bei den Genauigkeitsgrenzen der angewandten Methoden noch von etwaiger Differenzierung zwischen den Produkten die Rede sein kann, ist das Ergebnis am günstigsten bei dem aus Balik Papan Paraffin erhaltenen Produkt von Versuch 53.

TABELLE 1.

Ver- such Nr.	Polymerisation				Chlorgehalt		Visko- sität E 50°	Farbe (Union)	Conrad- son Car- bon Zahl	Asche
	Grund- stoff	Temp.	Behand- lung nach Polymer.	Bemer- kungen	nach der Na- trium- meth.	nach der Kalk- meth.				
50	Rhen. Spalt- dest. TMC 2731	20°	normal	Akti- vie- rung von AlCl ₃ mit HCl-Gas	0,02	0,04	33,9	2	0,27	0,00
51	Idem	20°	Idem	Idem	0,01	0,02	40,2	2	0,39	0,00
53	Spalt- dest. aus B. Papan ABC-Pa- raffin- kuchen	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			
	Kalk- methode	Natrium- methode	Rhenania- Vor- schrift in Ham- burg	Rhenania- Vor- schrift in Am- sterdam
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 dem "spaltbaren" 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 übergedämpft 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 übergedämpft 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 Hexachlorbenzol-Lösung 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 aromatifreies 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 aromatifreies 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 Erde- behandlung g/cm ³	nach Erde- behandlung g/cm ³	adsorbiert pro Gramma Erde
Bleicherde LL	0,0200	0,0193	0,0014
Idem nach $\frac{1}{2}$ St. auf 300°C	0,0200	0,0184	,0032
Floridin TMC 267	0,0200	0,0196	,0003
Idem verpulv. und $\frac{1}{2}$ St. auf 300°C	0,0200	0,0139	,0122
Terrana TMC 5511	0,0200	0,0146	,0108
Idem nach $\frac{1}{2}$ St. auf 300°C	0,0200	0,0116	,0168
Aluminiumoxyd nach $\frac{1}{2}$ 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 32×10^4 cm² pro Gramm, für Floridin 90×10^4 cm² pro Gramm gefunden, während früher für ein Terrana 189×10^4 cm² pro Gramm und für ein

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

SCHLUSSFOLGERUNG:

Die Menge pro Gramm adsorbierten Oktadecylbenzens ist der Oberfläche annähernd 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

<u>Filtrat</u>	<u>Öl</u>	<u>n_D²⁰</u>	<u>Steigzeit in Papier</u>
10 cm ³	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	0,257	1,586	

(Chloroform
Methanol)

Hydriertes Penna IV, filtriert über Floridin.

<u>Filtrat</u>	<u>Öl</u>	<u>n_D²⁰</u>	<u>Steigzeit in Papier</u>
10 cm ³	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	Spuren		

(Chloroform
Methanol)

Nr. 5776-B4

In beigeendem 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 Brechungsindex 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-Molekulargewichtskurve bestimmt und zwar bei niedriger Konzentration (Siedepunkterhöhung 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.

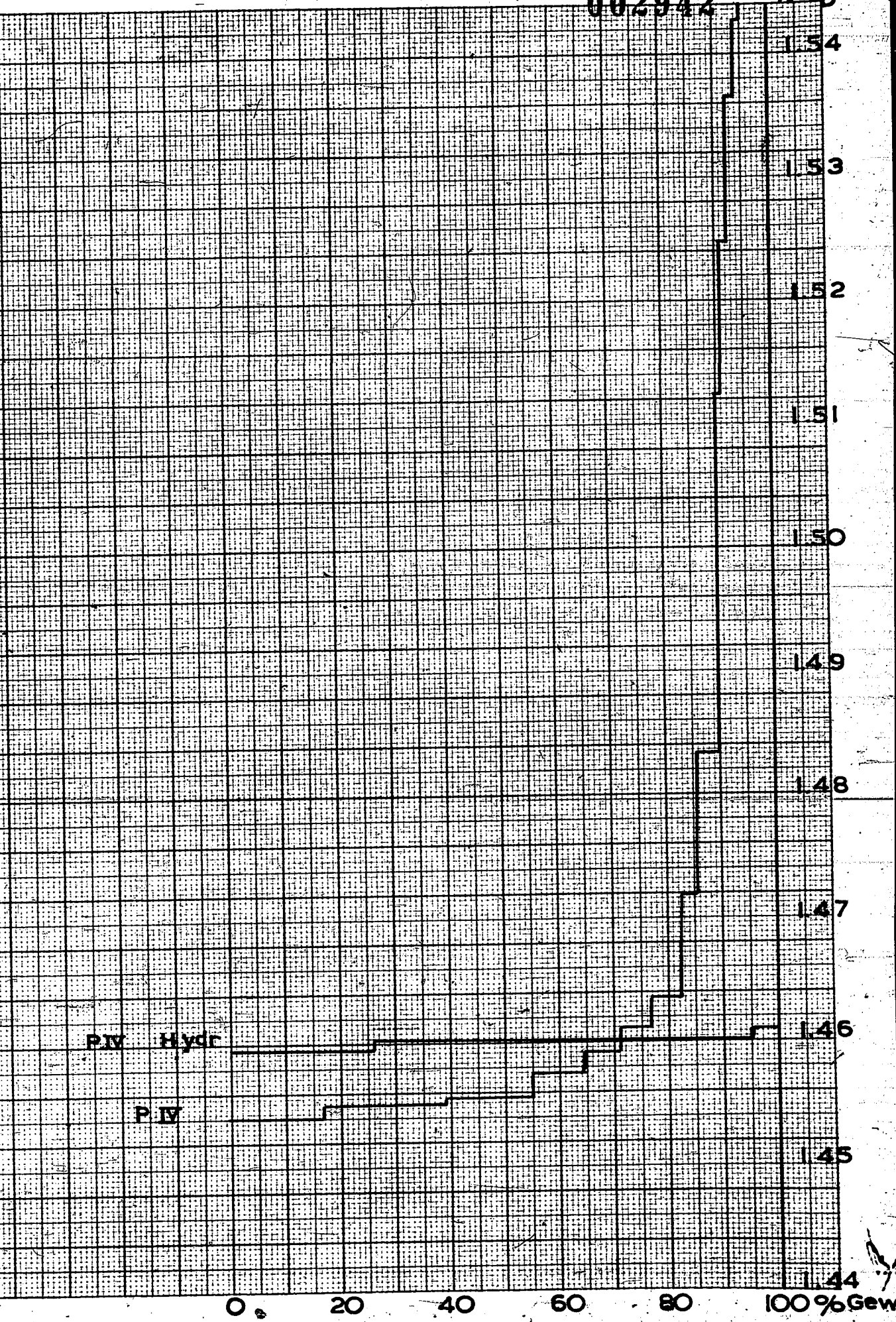
Ergebnisse:

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 annähernd 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 Ringenzahl 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.

002942

7 20
D



P.IV Hydr

P.IV

0 20 40 60 80 100%Gew

5776-0-BA

Die Daten für die spezifische Dispersion und den Wasserstoffgehalt haben auf diesem Punkte mehr Gewissheit gegeben. Die spezifische Dispersionen ($\times 10^4$) 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 Erdölfractionen 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.

GEPLANT 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_4^{20}	0,8245	0,8335	0,8425	0,8411	0,8309
$\frac{n_D^2 - 1}{n_D^2 + 2} \cdot \frac{1}{d}$ (20°)	0,3308	0,3304	0,3308	0,3307	0,3294
$\frac{n_D - n_C}{F} \cdot 10^4$	99	102	-	110	97
Molekulargewicht (ebull. in C_6H_6)	305	(305 angenom- men bei Be- rechnungen)	297	(297 angenom- men bei Be- rechnungen)	297
Anilinpunkt, °C	102,5	95,9	93,2	94,2	101,4
% H	14,34	14,08	-	15,84	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-Schwefel- säure Reaktion auf A. mat	deutlich positiv	stark positiv	-	stark positiv	nahezu negativ
% C in Aromatstruktur abgeleitet aus:					
Wasserstoffgehalt vor und nach Hydrieren	-	-	-	7	-
spezifische Dispersion	1	3	-	-	-
Schmelzpunkt und % H in Vergl. zu spez. h. fr. und % H in gesättigten Produkten	1-2	4	-	6-7	-

Juni 194 .

III. KONSTITUTION VON SCHMIERÖLEN.

(Dr. J. J. Leendertse)

UNTERSUCHUNGSTHEMA: UNTERSUCHUNGEN ÜBER UND ANALYSEMETHODEN FÜR SYNTHETISCHE SCHMIERÖLE.Die Bestimmung des Chlorgehaltes in Syntheseölen.EINLEITUNG:

Wie aus früheren Monatsberichten über diesen Gegenstand ersichtlich, strebten wir bisher beim Nachweisen und Bestimmen von Chlor in Syntheseölen keine grössere Genauigkeit als 0,01 - 0,02% an. Da die Rhenania jedoch gemäss ihrem Brief Nr. 806 vom 13. März 1943 (RO 64 vom 24. März 1943) einen Chlorgehalt von z.B. 0,019% noch als "beträchtlich" bezeichnet, lag es auf der Hand zu versuchen die Empfindlichkeit unserer Methoden weiter zu steigern. Es wurden einige Versuche in dieser Richtung angestellt, wobei wir uns mehr im besondern mit der Verbesserung der Kalkmethode befassten.

ZUSAMMENFASSUNG DER UNTERSUCHUNG:

Die Empfindlichkeit der Kalkmethode in der bisher üblichen Ausführungsform ist sehr beschränkt durch die relativ geringe Ölmenge (5-10 g), die für jede einzelne Analyse gebraucht werden kann. Besonders zum Nachweis minimaler Chlormengen in der Grössenordnung einiger Tausendstel Prozente ist es erwünscht pro Analyse eine möglichst grosse Ölmenge zu verarbeiten. Die bei Verarbeitung von 5-10 g Öl infolge der Spaltung entstehenden Mengen Kohle und andere Absetzungen auf dem Kalk sind jedoch derart, dass weitere Steigerung der Ölmenge ohne weiteres bedenklich ist.

Es lag nun auf der Hand die Absetzung von Spaltprodukten auf dem Kalk zu verhindern, indem man die Destruktion des Öls über das CaO nicht, wie üblich, ohne Luftzufuhr, sondern unter gleichzeitigem Einleiten von Luft im Reaktionsraum stattfinden lässt. Im Grunde wird die Methode hierdurch in eine perfektionierte Verbrennungsmethode verwandelt. Um die gleichmässige Verarbeitung grösserer Ölmenngen zu ermöglichen, wurde das Öl durch eine Tropfvorrichtung während der Bestimmungen regelmässig in den Reaktionsraum eingeführt. Die Versuchsanordnung und die Ausführung der Bestimmungen waren übrigens den früheren gleich.

Vergleich des Chlorgehaltes nach der veränderten Methode mit dem nach der unveränderten Ausführungsform der Kalkmethode ergab für eins der Syntheseöle (Öl von Versuch Nr. 42) ein befriedigendes Resultat (jetzt 0,14%, früher 0,13% Chlor). Dabei wurde das Öl mit einer Geschwindigkeit von etwa 13 g pro Stunde verbrannt.

Nicht völlig befriedigend waren jedoch die Ergebnisse der Kontrollanalysen, die mit chlorfreien Syntheseölen, in denen bekannte Mengen Hexachlorbenzol gelöst waren (Chlorgehalt schwankend von 0,03 - 0,1%), angestellt wurden. In diesen Fällen wurde nur etwa die Hälfte des anwesenden Chlors zurückgefunden, gegen 70-90% mit der unveränderten Kalkmethode. In der Erwägung, dass die Zufuhr von Luft während der Analyse eine viel grössere Gangeschwindigkeit verursacht als bei der unveränderten Kalkmethode im CaO-Raum auftrat, verminderten wir die Zufuhrgeschwindigkeit des Öls darauf auf 5 g/St., indem ausserdem die Kalkmenge im Reaktionsrohr verdoppelt und besser über den ganzen Rohrdurchmesser verteilt wurde. Auch diese Massnahmen brachten jedoch nicht die erwünschte Verbesserung.

Übrigens hat die Ausführung der Kalkmethode in der veränderten Form Vorzüge vor der alten Form, auch dank dem Ausbleiben von Absetzungen auf dem Kalk.

SCHLUSSFOLGERUNGEN:

In der Absicht die Empfindlichkeit der Kalkmethode zu steigern wurde eine Veränderung in der bisher üblichen Ausführungsform dieser Methode angebracht. Die veränderte Methode, die die Analyse grösserer Ölmenge zulässt, hat einige Vorzüge vor der früheren, doch führte bei Hexachlorbenzollösungen in Syntheseölen nicht zu ganz zufriedenstellenden Resultaten. Wohl fanden wir Übereinstimmung zwischen dem Chlorgehalt eines Syntheseöls nach der veränderten und dem nach der nicht-veränderten Methode.

GEPLANTE WEITERE UNTERSUCHUNG:

Nacharbeiten der noch von der Rheinania zu erhaltenden Vorschrift zur Chlorbestimmung in Syntheseölen nach der Hydriermethode.

Juni 1943.

III. KONSTITUTION VON SCHMIERÖLEN.

(M.J. van der Zijden)

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

Oxydationsbeständigkeit:

Der im Monatsbericht über Juni 1942 (Seite III-19) schematisch dargestellte Apparat (Nr. 18807-A3) zum Messen der Oxydationsbeständigkeit von Schmiermitteln bei hohen Temperaturen ist fertig gekommen. Bei einigen orientierenden Versuchen stellte sich heraus, dass die Drehgeschwindigkeit des Apparates (80 Umdr./Min.) zu hoch ist, da das Öl der Bewegung der Schälchen, besonders wenn durch Oxydation ein wenig Verdickung aufgetreten ist, nicht genügend schnell folgen kann und die Kugel dadurch mehr oder weniger "trocken" läuft, was Anlass zu Unregelmässigkeiten gibt. Wir werden deshalb noch eine 3:1 Verzögerung im Antriebmechanismus anbringen.

Ausbreitung über heisse Metalloberflächen.

Wir prüften mit der üblichen Apparatur noch einige fette Öle auf Ausbreitungsgeschwindigkeit, indem von diesen sowie von den im Maibericht genannten Ölen die Viskosität bei 160°C bestimmt wurde.

Die vollständigen Ergebnisse waren wie folgt:

	Viskosität bei 160°C in cS	Anzahl Sekunden benötigt für Aus- breitung von 200°C nach 120°C.
Ölsäure (technisch)	2,2	28"
Paraffinum liquidum	1,8	17"
Glyzerin	2,5	~
Rüböl	4,6	136, 100, 91, 133, 101, 102, durchschn. "
Schmalzöl	3,7	42, 41, 44, 69, 51, 45, durchschn. 4 "
Klaueöl	3,95	48, 41, 42, 40, 39, durchschn. 42"
Leinöl	3,3	77, 70, 68, 60, 62, durchschn. 63"
Spermöl	2,87	31, 31, 31, 31, 31, durchschn. 31"
Sesamöl	3,6	38, 37, 47, 36, 36, durchschn. 39"
Sonnenblumenöl	3,9	69, 61, 59, 55, 56, durchschn. 60"

SCHLUSSFOLGERUNG:

Unter den geprüften fetten Ölen gibt es einige (z.B. Spermöl, Sesamöl, Klauenöl), die eine ganz gleiche Ausbreitungsgeschwindigkeit haben wie Mineralöle von derselben Viskosität (siehe Diagramm 5759-B4 im Maibericht).

Dagegen breiten andere, besonders Rüböl (Seite III-96) und Rizinusöl (Seite III-92) sich viel langsamer aus als ihre Viskosität erwarten liesse. Die Duplizierbarkeit der Bestimmungen ist bei diesen Ölen auch viel schlechter als bei den anderen untersuchten Ölen.

GEPLANTE WEITERE UNTERSUCHUNG:

Wir werden prüfen, ob das abweichende Verhalten mehrerer fetter Öle auch auf die Oxydation zurückzuführen ist.

Korrosion.

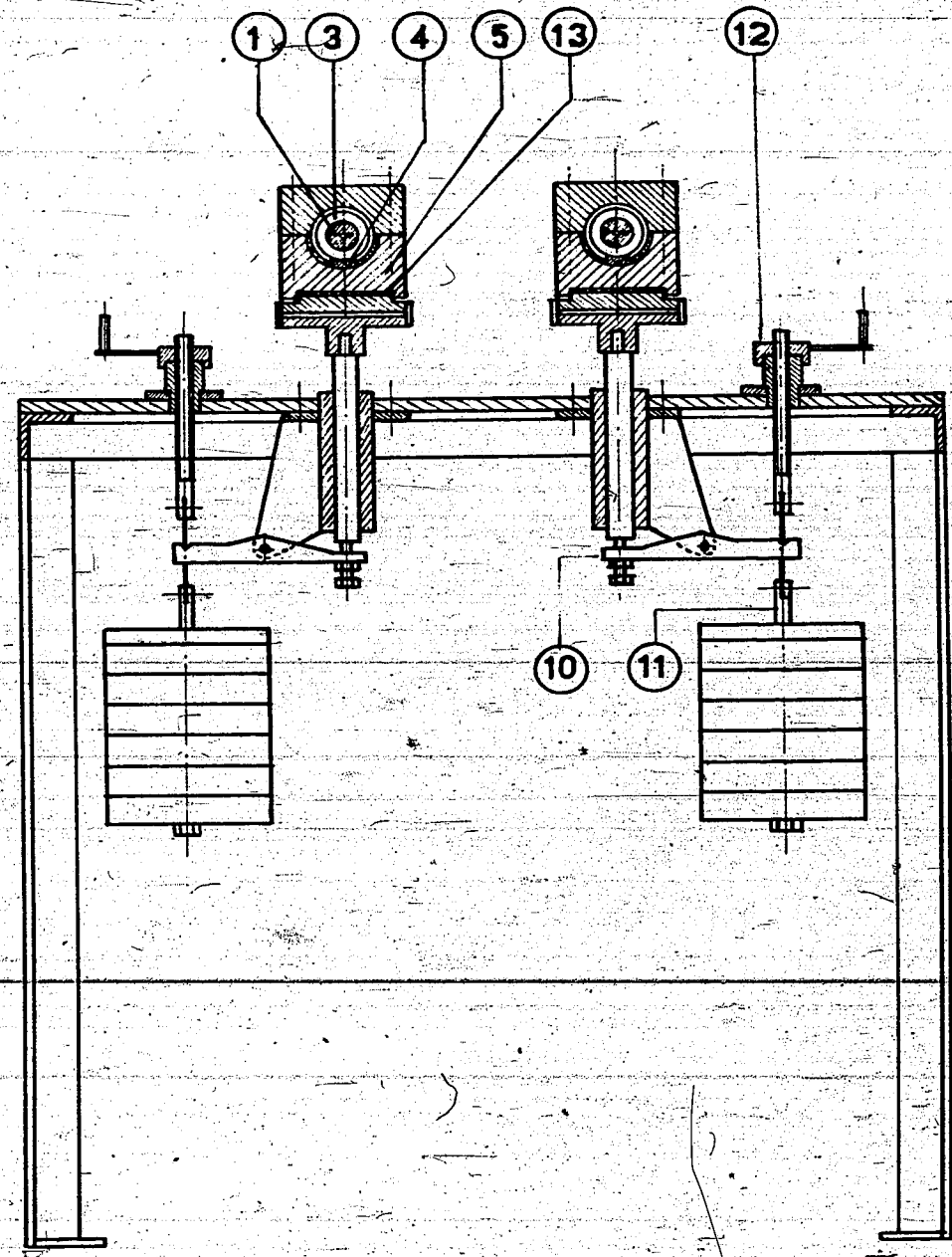
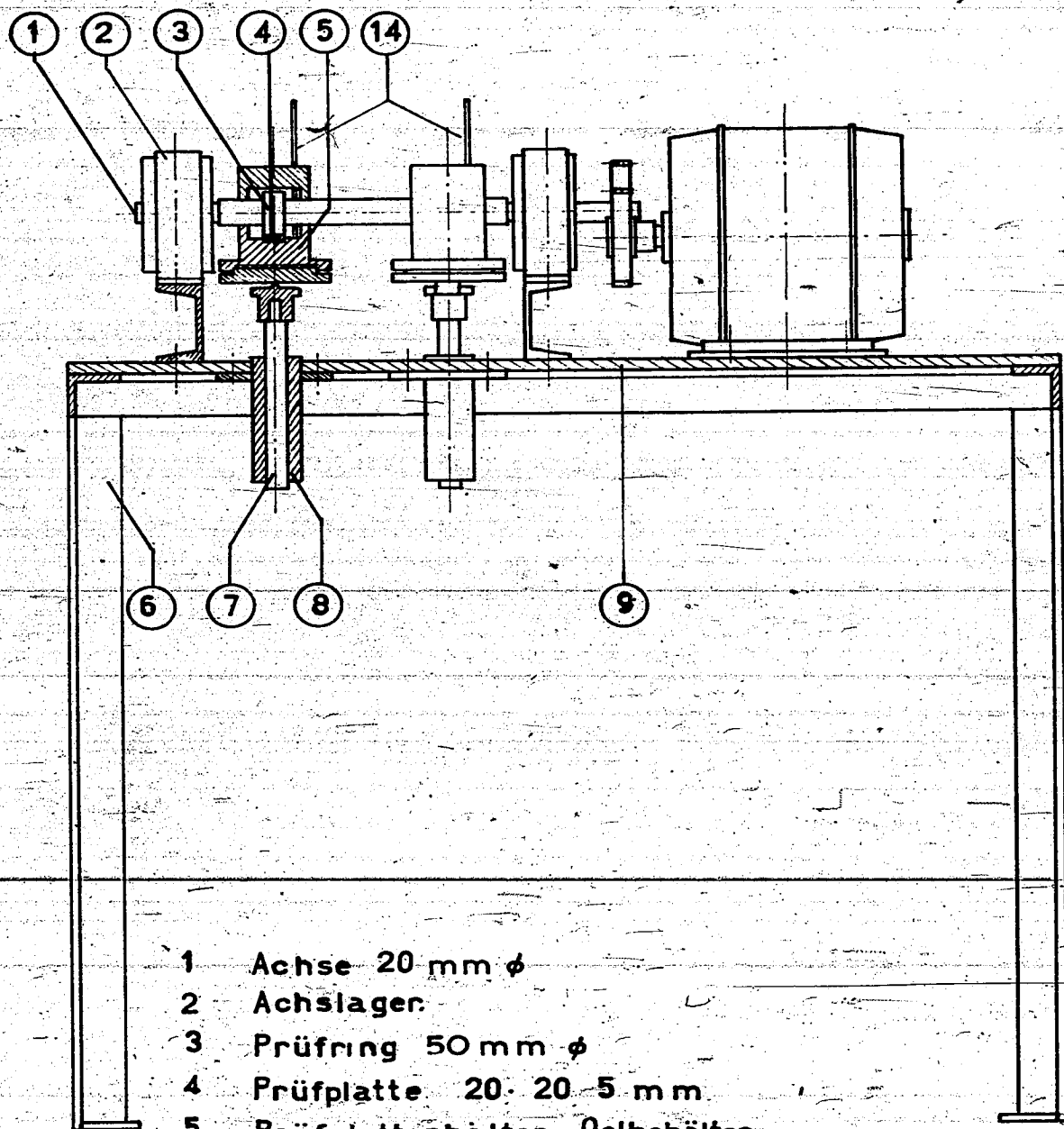
Wie bekannt, können manche Schmiermittel bei Anwendung in einem mit Lagermetallen aus Bleibronze oder Cadmiumnickel versehenen Motor zu ernsthafter Korrosion führen. Obwohl derartige Schmiermittel bei Verwendung von Lagermaterialien, die keine leicht angreifbaren Elemente enthalten, im allgemeinen nicht schädlich sind, erschien es doch erwünscht bei der Entwicklung neuer Schmiermittel dem Verhalten gegen leicht angreifbare Elemente wie Cd und Pb Rechnung zu tragen.

Wir wussten aus Erfahrung, dass Versuche, bei denen ein Stückchen Lagermetall während einer bestimmten Zeit in dem zu prüfenden Schmiermittel liegt, zu irreführenden Ergebnissen Anlass geben kann. Aus diesen Gründen wurde ein Apparat entworfen, der im Monatsbericht über Juni 1942 (Seite III-20) schematisch dargestellt worden ist. Dieser Apparat ist nunmehr in einer einigermaßen abgeänderten Form (Siehe Abb. Nr. 19563-A3) fertig gekommen.

Er besteht im Prinzip aus einem drehenden Stahlring, wogegen ein Stückchen Cd-Ni-Lagermetall gedrückt wird. Das Ganze befindet sich in einem geschlossenen Gehäuse, in das das Ölmuster eingebracht werden kann.

Da bei der Bereitung von Stoffen, die als Sonderschmiermittel dienen sollen, im Forschungsstadium nur kleine Mengen hergestellt werden, ist der Apparat so ausgeführt, dass für eine Untersuchung nach der Korrosion auf Cd-Ni ein Muster von 5 - 10 cc genügt.

Mit diesem Apparat wurden einige orientierende Versuche ausgeführt, wobei ein Mineralöl mit und ohne Zusatz von 1 Gew.% Ölsäure benutzt wurde.



- 1 Achse 20 mm ϕ
- 2 Achslager
- 3 Prüfring 50 mm ϕ
- 4 Prüfplatte 20 · 20 · 5 mm
- 5 Prüfplattenhalter - Ölbehälter
- 6 Tischfuss
- 7 Druckachse
- 8 Führungsbüchse für 7
- 9 Tischplatte
- 10 Hebel
- 11 Aufhängestange für Gewichte
- 12 Hebvorrichtung für Gewichte
- 13 Heizung
- 14 Thermometer

Es stellte sich dabei heraus, dass die Abdichtung mittels Filzringe ungenügend war und dass während des Versuchs vom doch schon kleinen Muster zu viel weggleckte. Dies hatte zur Folge, dass die Korrosionsziffern der vier Versuchsserien schlecht übereinstimmten. Nach Ausprobierung verschiedener Abdichtungsarten ergab sich als die einfachste Lösung die Entfernung der Filzringe und das Anbringen einer Rille an der Innenseite des für den Filzring vorgesehenen Raumes zum Rücklaufen des Öles.

Nach dieser Abänderung fanden wir bei einer Belastung von $5\frac{1}{2}$ kg ($1,4$ kg/cm²) als Korrosion durch ein pennsylvanisches Öl $0,0 - 0,2$ mg und durch dasselbe Öl + 1% Olsäure $10,0$ mg. Die Duplizierbarkeit war in diesem Falle gut. Es wurde bei einer Temperatur von 110°C gearbeitet, die sich als die höchst erzielbare erwies. Da diese Temperatur für ein modernes Motorlager ziemlich niedrig ist, werden wir die Heizwiderstände, die jetzt je zwei und zwei ~~parallel~~ *in Serie* stehen, in ~~Serie~~ *parallel* schalten.

GEPLANTE WEITERE UNTERSUCHUNG:

Wir werden noch eine Anzahl Versuche bei verschiedenen Temperaturen und Belastungen ausführen zur Gewinnung eines Eindrucks betr. die Brauchbarkeit des neuen Korrosionsapparates.

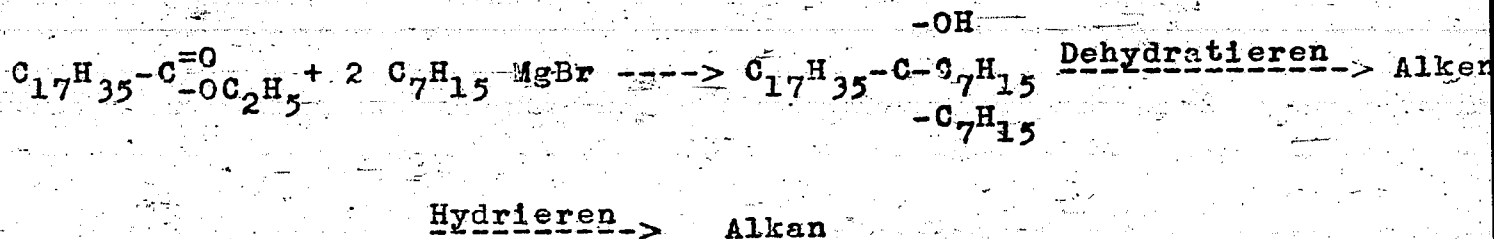
Juni 1943.

III. KONSTITUTION VON SCHMIERÖLEN.

(Dr. G. V. -berg)

UNTERSUCHUNGSTHEMA: SYNTHESE VON REINEN KOHLENWASSERSTOFFEN.Bereitung eines verzweigten aliphatischen Kohlenwasserstoffes mit einer langen Seitenkette.EINLEITUNG:

Im Monatsbericht über Mai 1942 (Seite III-12) wurde mitgeteilt, dass es die Absicht war als Beispiel eines verzweigten aliphatischen Kohlenwasserstoffes mit einer langen Seitenkette das 8-n-Heptyl-nonakosan zu bereiten. Nach dem dort festgelegten Reaktionsschema sollten wir für die Bereitung dieses Kohlenwasserstoffes von Eruksäure ausgehen. Da diese Säure unter den heutigen Verhältnissen nicht zur Verfügung steht, haben wir als den einzigen anderen verfügbaren Grundstoff mit einer grossen Anzahl Kohlenstoffatome die Stearinsäure verwendet. Mit diesem Ausgangsmaterial können wir das 8-n-Heptyl-Pentakosan nach dem folgenden Schema bereiten:



Da unser Vorrat Stearinsäure beschränkt ist, haben wir - weil diese Reaktion im Schrifttum nicht vorkommt - zunächst einen kleinen Versuch mit dem palmitinsäuren Ester ausgeführt. Als sich dabei herausstellte, dass der Ester grösstenteils unverändert im Reaktionsgemisch blieb, beschlossen wir die Reaktion erst mit Phenylmagnesiumchlorid zu versuchen, da unser Vorrat Heptylbromid ziemlich klein ist; ausserdem ist das Reaktionsprodukt des palmitinsäuren Esters mit Phenylmagnesiumbromid ein fester Stoff, so dass er sich leicht in reiner Form isolieren lässt.

Die Reaktion von palmitinsäurem Ester mit Phenylmagnesiumbromid ist wiederholt im Schrifttum beschrieben:

Ryan & Dillon 1) bereiteten das 1.1-Diphenyl-hexadekanol-1.

Wienhaus & Treibe 2) führten die Reaktion gleichfalls aus, erwähnen aber wenig Einzelheiten.

1) Proc. Roy. Irish Acad. B 29, 235 (1911-1912) - diese Literatur ist augenblicklich nicht erhältlich.

2) Ber. 1923, 56, 1648.

Schraub & Schwamberger 3) erwähnen, dass der palmitinsäure Ester sehr langsam reagiert, so dass die Reaktion lange fortzusetzen ist.

Fierz-David 4) liessen den Ester gleichfalls lange mit dem Phenylmagnesiumbromid reagieren.

Schmidt & Hartmann 5) benutzten ein Übermass Phenylmagnesiumbromid.

Wibaut, Overhoff & Jonker 6) bereiteten das 1.1.-Diphenylhexadecanol-1, erhielten jedoch ein sehr unreines Produkt.

ZUSAMMENFASSUNG DER UNTERSUCHUNG:

1. Bereitung von 1.1.-Diphenylhexadecanol-1.

Als Ausgangsmaterial benutzten wir auf Chlorkalzium getrocknetes und danach destilliertes Brombenzol und einmal aus Alkohol umkristallisiertes und danach in Vakuum über P_2O_5 getrockneten palmitinsäuren Athylester.

In einen Rundbodenkolben wurden 13,4 g Magnesium, 60 ml auf Natriumdraht getrockneter Äther, sowie ein Korn Jodium eingebracht. Aus dem Tropftrichter wurde in $1\frac{1}{2}$ Stunden eine Mischung von 81,6 g Brombenzol (0,51 Mol.) und 200 ml trockenem Äther hinzugegossen. Darauf wurde noch eine halbe Stunde nachgerührt, indem der Kolben erhitzt wurde, so dass der Äther ruhig ausfließt. Sodann wurde bei Zimmertemperatur eine Lösung von 68 g palmitinsäurem Ester (0,24 Mol.) in 100 ml trockenem Äther in $\frac{1}{2}$ Stunde zugegeben. Unter Erhitzen wurde $\frac{1}{2}$ Stunde nachgerührt. Darauf wurde der Kolben in Eis gestellt, es wurden 150 ml Eiswasser und weiter 120 ml Salzsäure 1:1 zugesetzt. Die Ätherschicht wurde darauf von der Wasserschicht getrennt und die Wasserschicht einige Male mit Äther extrahiert. Die vereinigten ätherischen Extrakte wurden mit Wasser gewaschen. Es ist nicht empfehlenswert die Ätherschicht mit Sodälösung zu schütteln, weil dabei eine Emulsion entsteht. Nach Abdampfen des Äthers wurde der Rückstand in 200 ml Alkohol aufgenommen. Daraus wollte nichts kristallisieren. Bei Abkühlung mit Eis und Salz kristallisierte ziemlich viel aus. Dieses Produkt schmolz sehr unscharf bei 42,0 - 44,9 und war also sehr unrein. Wahrscheinlich besteht die Verunreinigung aus unumgesetztem palmitinsäurem Ester. Zur Entfernung dieser Verunreinigung wurde das Produkt in der Mutterlauge gelöst, ein gleiches Volumen Wasser und $1\frac{1}{2}$ g KOH zugesetzt und im Dampfbad aufgeköcht. Nach Abkühlen wurde das auskristallisierte Produkt abgesaugt, ausgewaschen mit 70% Alkohol (zum Auswaschen von Kaliumpalmitat) und danach aus Alkohol umkristallisiert. Das daraus erhaltene Produkt schmolz bei 45-48°C und war also etwas reiner geworden.

3) Ann. 1923, 452, 136.

4) Helv. chim. acta 1939, 22, 82.

5) Ber. 1941, 74, 1325.

6) Rec. Trav. Chim. 1943, 62, 31.

Bei einem weiteren Versuch wurde ausgegangen von palmitinsäurem Ester, der nach 1 x Umkristallisieren aus Alkohol in Vakuum destilliert war. Weiter wurde nach Zusatz des palmitinsäuren Esters zum Phenylmagnesiumbromid noch 3 Stunden unter Erhitzung nachgeführt.

Nach Abdampfen des Äthers wurde der Rückstand eine Stunde mit einer Lösung von 1 g KOH in 200 ml 50% Alkohol erhitzt. Nachdem der Kolbeninhalt bekühlt war, wurde abgesaugt und zweimal aus Alkohol umkristallisiert. Es wurden 46,5 g 1.1-Diphenyl-hexadecanol-1 (Theorie 94 g) erhalten, mit einem Schmelzpunkt von 48,5 - 49,4°C, also viel reiner als beim ersten Versuch. Aus der Mutterlauge konnte noch etwas vom Produkt gewonnen werden. Das 1.1-Diphenyl-hexadecanol-1 schmolz nach wiederholtem Umkristallisieren aus Alkohol bei 48,7 - 49,4°C.

Im Schmelzpunkt sind Schmelzpunkte zwischen 43 - 49°C erwähnt.

Aus unseren Versuchen ist ersichtlich, dass es sich empfiehlt den Ester längere Zeit mit dem Phenylmagnesiumbromid reagieren zu lassen.

2. Bereitung von n-Heptylbromid.

Analog der von Asmus 1) beschriebenen Bereitung von Oktylbromid haben wir Heptanol-1 mit 48%-igem HBr in Gegenwart von Schwefelsäure in n-Heptylbromid umgesetzt. Die 48%-ige HBr-Lösung wird erhalten indem man in eine Mischung von 250 g Wasser, 750 g Eis und 600 g Brom einen schnellen Strom SO₂ derart einleitet, dass die Gaseinfuhr unter der Bromoberfläche ausmündet; sobald die Flüssigkeit eine gelbe Farbe angenommen hat, wird die SO₂-Einfuhr eingestellt und darauf destilliert. Vom Destillat wurde der farblose Teil, der zwischen 125 und 126°C übergang, benutzt zum Kochen mit Heptanol-1 während 6 Stunden unter einem Rückflusskühler. Nach Aufarbeitung und Vakuumdestillation wurde in einer Ausbeute von 80% ein Produkt mit einem $n_D^{20} = 1,4501$ und Siedepunkt $t_b = 80^\circ\text{C}$ erhalten.

Die Bereitung kann statt mit HBr-Lösung auch sehr gut mit gasförmigem HBr nach der Methode von Ruhoff (c.s. 2) durchgeführt werden.

3. Bereitung von n-Heptylmagnesiumbromid.

In der Einleitung bemerkten wir, dass die Reaktion von palmitinsäurem Ester mit Heptylmagnesiumbromid wenig Erfolg hatte. Durch die unter 1₂ beschriebene Untersuchung ist die Ursache, wenigstens teilweise, aufgeklärt. Sagen wir dabei doch, dass der Ester längere Zeit mit der Grignardverbindung reagieren muss. Es kommt nunmehr die Frage

1) Organische Synthesen, (1937), 24.

2) J. Am. Chem. Soc. 1934, 56, 2784.

auf inwiefern sich aus Heptylbromid das Heptylmagnesiumbromid gebildet hat.

Aus der Literatur (u.a. Johnson & Adkins 1), Gilman c.s. 2) und Gilman & McCracken 3)) geht hervor, dass Heptylbromid sich ganz gut grignardieren lässt.

Bei unseren Versuchen wurde zu 50 ml auf Natriumdraht getrocknetem Äther und 2,7 g Magnesium eine Lösung von 20 g Heptylbromid in 25 ml Äther unter Rühren hinzuge-tröpfelt. Nachdem das Ganze während einer Woche unter Stickstoff gestanden hatte, stellte sich bei Titration heraus, dass 55% in die Grignardverbindung umgesetzt waren. Obwohl uns bekannt ist, dass diese Umsetzung stark von der Natur des verwendeten Magnesiums beeinflusst wird, haben wir keine weiteren Versuche mehr angestellt, da augenblicklich keine anderen Magnesiumsorten erhältlich sind.

-
- 1) J. Am. Chem. Soc. 1932, 54, 1943.
 - 2) J. Am. Chem. Soc. 1929, 52, 1576.
 - 3) J. Am. Chem. Soc. 1923, 45, 2464.

Juli 1943.III. KONSTITUTION VON SCHMIERÖLEN.

(Dr. G. W. Nederbragt)

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

Bisher fanden die Viskositätsmessungen bei hohen Temperaturen mit Kohlenwasserstoffen statt. In diesem Bericht folgt die erste Mitteilung über einen sauerstoffhaltigen Stoff, nachdem zunächst die weitere Verarbeitung der Kohlenwasserstoffdaten besprochen wird. Diese Verarbeitung umfasst das Anbringen kleiner Korrekturen als Folge einer Neueichung der Thermometer, das Umrechnen zu abgerundeten Temperaturen und das Auftragen in einige Diagramme.

Der sauerstoffhaltige Stoff, dessen Viskosität danach besprochen wird, ist Dicetyläther. Dieser Äther mit Schmelzpunkt 52,5 - 53°C stammte aus dem Laboratorium des Herrn Ir. Verheus. Die Viskosität wird mit den Viskositäten der normalen Paraffine verglichen. In dieser Vergleichung werden auch einige niedrigeren in der Literatur erwähnten Äther bezogen.

ZUSAMMENFASSUNG DER UNTERSUCHUNG:

Alle bei den Viskositätsmessungen verwendeten Anschützthermometer wurden von der Eichabteilung nachgeeicht. Es stellte sich heraus, dass sich die Thermometer im allgemeinen in den seit der letzten Eichung vergangenen Jahren wenig geändert hatten. Die Dichten und Viskositäten der bisher untersuchten Stoffe, basiert auf der neuen Eichung und für ganze Grade Celsius umgerechnet, sind in den untenstehenden Tabellen zusammengestellt worden.

Die Dichten wurden in einem Diagramm (Abb. 5800-1-B4) gegen die Temperaturen aufgetragen; die dabei erhaltenen Linien weichen nur wenig von Geraden ab.

Die Reziproken der dynamischen Viskositäten, die Fluiditäten wurden gegen die Reziproken der Dichten, also gegen die spezifischen Volumina aufgetragen. Nach Batschinski (1) würden in dieser Weise Geraden erhalten werden; Abb. 5800-2-B4 zeigt jedoch, dass dies nicht für die untersuchten Kohlenwasserstoffe gilt.

Es sei in dieser Beziehung bemerkt, dass die bei derselben Temperatur, jedoch verschiedenen Drucken von Van Wijk und Mitarbeitern (2) ermittelten kinematischen Fluiditäten gegen die spezifischen Volumina aufgetragen wurden, wobei für Kohlenwasserstoffe mit niedrigem Molekulargewicht Geraden und für Kohlenwasserstoffe mit hohem Molekulargewicht Kurven gefunden wurden.

(1) A. Batschinski, Z. physik. Chem. 1913, 84, 643.(2) W. R. van Wijk c. s. Physica 1940, 7, 45.

	Temp. in °C	Dichte in g/cm ³	Dyn. Visk. in cp		Kin. Visk. in cS	Fluidität in poise ⁻¹	Spaz. Vol. in cm ³ /g	
n. Hexadekan C ₁₆ H ₃₄	25	(0,771)	3,07	3,09	3,98	32,6	1,297	
	37,8	0,7621	-	-	-	-	-	
	80	0,7325	1,161	1,167	1,585	86,1	1,365	
	132	0,6958	0,634	0,636	0,911	157,7	1,437	
	184	0,6573	0,397	0,401	0,604	252	1,521	
	245	0,610	0,251	0,253	0,411	398	1,639	
n. Tetrakosan C ₂₄ H ₅₀	56	0,7759	4,63		5,97	21,6	1,289	
	80	0,7602	2,886		3,80	34,7	1,315	
	132	0,7260	1,355		1,866	73,8	1,377	
	184	0,6914	0,789		1,141	126,7	1,446	
	245	0,6495	0,479		0,737	209	1,540	
	306	0,6037	0,313		0,518	319	1,656	
n. Pentatria- kontan C ₃₅ H ₇₂	80	0,7781	6,73	6,82	6,81	8,65	14,86	1,285
	111	0,7587	3,78	3,81		4,98	26,5	1,318
	132	0,7457	2,765	2,769		3,71	36,2	1,341
	184	0,7130	1,493	1,494	1,493	2,09	67,0	1,403
	245	0,6744	0,864	0,868	0,863	1,281	115,7	1,483
	306	0,6337	0,553	0,554	0,552	0,873	180,8	1,578
n. Tritottrakontan C ₄₃ H ₈₈	90	0,7809		8,63		11,05	11,59	1,281
	111	0,7676		5,77		7,52	17,33	1,303
	132	0,7542		4,14		5,49	24,2	1,326
	184	0,7224		2,127		2,94	47,0	1,384
	245	0,6849		1,194		1,743	83,8	1,460
	306	0,6472		0,748		1,156	133,7	1,545
3 Äthylpentan	20	0,6973		0,380		0,545	263	1,434
	37,8	0,6823		0,316		0,463	316	1,466
	50	0,6711		0,280		0,417	357	1,490
	65	0,6581		0,246		0,374	407	1,520
	80	0,6442		0,215		0,334	465	1,552
10 Nonylnona- dakan	20	0,8085						
	80	0,7693		3,27		4,25	30,6	1,300
	132	0,7355		1,427		1,940	70,1	1,360
	184	0,7008		0,799		1,140	125,2	1,427
	245	0,6594		0,480		0,728	208	1,517
	283	(0,634)		0,366		0,577	273	1,577
7.12 Dimethyl 9.10 di.n. Hoxyl- oktadkan	20	0,8230		39,8		48,4	2,51	1,215
	50	(0,804)		11,58		14,36	8,65	1,244
	80	0,7837		4,94		6,30	20,2	1,276
	132	0,7492		1,841		2,46	54,3	1,335
	184	0,7149		0,948		1,326	105,5	1,399
	245	0,6736		0,535		0,794	186,9	1,485
	283	0,6481		0,394		0,608	254	1,543

002957

III - 12° -

	Temp. in °C	Dichte in g/cm ³	Dyn. Visk. in op	Kin. Visk. in cS	Fluidität in poise ⁻¹	Spez. Vol. in cm ³ /g
2,2 Dimethyl n. Dokosan	40	0,7829	8,45	10,79	11,83	1,277
	80	0,7567	3,28	4,33	30,5	1,322
	132	0,7223	1,489	2,06	67,2	1,384
	184	0,6884	0,837	1,216	119,5	1,453
	245	0,6472	0,498	0,769	201	1,545
	283	0,6192	0,379	0,612	264	1,615
p. Dicetylbenzen	80	0,8145	9,03	11,09	11,07	1,228
	132	0,7818	3,50	4,48	28,6	1,279
	184	0,7491	1,846	2,46	54,2	1,335
	245	(0,710)	1,060	1,493	94,3	1,408
	306	0,6714	0,675	1,005	148,1	1,489
Oktaäcylbenzen	40	(0,846)	7,37	8,71	13,57	1,182
	80	0,8193	3,06	3,73	32,7	1,221
	132	0,7844	1,444	1,841	69,3	1,275
	184	0,7495	0,850	1,134	117,6	1,334
	245	0,7083	0,522	0,737	191,6	1,412
	283	(0,682)	0,405	0,594	247	1,466
1,1 Dipänyl- hexadekan	25	0,9070	34,9	38,5	2,87	1,103
	80	0,8712	5,46	6,27	18,32	1,148
	132	0,8365	2,121	2,54	47,1	1,195
	184	0,8016	1,136	1,417	88,0	1,248
	245	0,7608	0,666	0,875	150,2	1,314
	306	0,7165	0,431	0,602	232	1,396
Diisobütyl- naphthalen	20	0,9323	-	-	-	-
	56	0,9081	11,21	12,34	8,92	1,101
	80	0,8914	4,68	5,25	21,4	1,122
	132	0,8543	1,501	1,757	66,6	1,171
	184	0,8164	0,759	0,930	131,8	1,225
	245	0,7720	0,432	0,560	231	1,295
283	0,7405	0,315	0,425	317	1,350	

Während im obenstehenden eine Übersicht über die bisher ausgeführten Messungen an Kohlenwasserstoffen gegeben wurde, folgen untenstehend die mit dem als ersten untersuchten sauerstoffhaltigen Stoff, nämlich Dicetyläther, erhaltenen Ergebnisse.

Die Dichten wurden mit Hilfe eines Pyknometers von etwa 1 cm³ mit langem kalibriertem Stiel bestimmt; die Viskositäten wurden mit dem Fallkörperviskosimeter gemessen. Der Viskosimeter war nach einer Reparatur des auf dem Dampfbad passenden Schliffstückes nachgeeicht worden, bei welcher Eichung für die Eichkonstante der Wert 0,00487 gefunden wurde, was mit dem früher gefundenen Wert von 0,00488 gut übereinstimmt.

Dichte und Viskosität von Dicetyläther
 $C_{32}H_{66}O$ (Fallkörper)

Temp.	Dichte	Dyn. Visk.	Kin. Visk.
56,9° C	0,8067	9,04 cp	11,21 cS
80,6 "	0,7908	5,26 "	6,65 "
132,2 "	0,7576	2,282 "	3,01 "
184,1 "	0,7239	1,265 "	1,747 "
245,0 "	0,6842	0,748 "	1,093 "
282,6 "	0,6586	0,571 "	0,867 "

Auf abgerundete Temperaturen
 umgerechnete Werte

56.0	.8073	9.24	11.45
80.0	.7912	5.33	6.74
132.0	.7577	2.288	3.02
184.0	.7240	1.266	1.749
245.0	.6842	.748	1.093
283.0	.6583	.569	.864

Das beigehe Diagramm (Abb. 5800-3-B3) setzt uns instand den Viskositätsverlauf von Dicetyläther mit dem Viskositätsverlauf von Paraffine zu vergleichen. Für n.Hexadekan und die höheren Paraffine wurden die Daten dieses Berichtes verwendet, für die niedrigeren Paraffine die von Evans (1) tabellarisierten Viskositätswerte. In der Figur sind zugleich die von Bingham und Spooner (2) für die n.Amyläther und die n. Butyläther erwähnten Viskositäten und die von Thorpe und Rodger (3, 4) für die n. Propyläther, Diäthyläther, Äthylpropyläther und Methylpropyläther angegebenen Viskositäten aufgetragen worden.

- (1) Evans, J.I.P.T. 24, 38 (1938)
 (2) Bingham & Spooner, Journ. Rheology 3, 221 (1932)
 (3) Thorpe & Rodger, Phil. Trans 185 A, 397 (1894)
 (4) Phil. Trans 189 A, 71 (1897)

Timmermans und Mitarbeiter (5,6) untersuchten verschiedene Äther bei 15° und 30°C und fanden für di n.Amyläther 1,188 und 0,922 cp, für di n.Butyläther, 0,741 und 0,602 cp, für di n.Propyläther 0,448 und 0,376 cp, für Diäthyläther 0,279 und 0,247 cp. Die Übereinstimmung mit den zuerst genannten Untersuchern ist gut, ausgenommen im Falle des Diäthyläthers. Für Äthylpropyläther fanden Hilditch und Dunstan (7) mit 0,3393 cp bei 25°C auch eine höhere Viskosität als Thorpe und Rodger.

Aus der Figur (Abb. 5800-3-B3) stellt sich deutlich heraus, dass die Temperaturabhängigkeit der Viskosität bei den Äthern ohne Verzweigungen ungefähr dieselbe ist wie bei den normalen Paraffinen. Während die niedrigsten Äther visköser sind als die Paraffine mit einem Kohlenstoffatom mehr, sind di n.Butyläther und di n.Amyläther etwas weniger viskos und hat Dicetyläther nahezu dieselbe Viskosität als das Paraffin mit gleich viel C-Atomen.

Die Äther haben niedrigere Schmelzpunkte als die Paraffine mit gleich viel C-Atomen, z.B. di n.Amyläther -69°C gegen n.Dekan -32°C und Dicetyläther etwa 53°C gegen n.C₃₂H₆₆ etwa 70°C.

SCHLUSSFOLGERUNGEN:

Die Dichten der früher untersuchten Kohlenwasserstoffe verlaufen fast linear mit der Temperatur. Die gegen die spezifischen Volumina aufgetragenen Fluiditäten derselben Kohlenwasserstoffe, wie von Batschinski empfohlen, bilden Linien, die deutlich von Geraden abweichen.

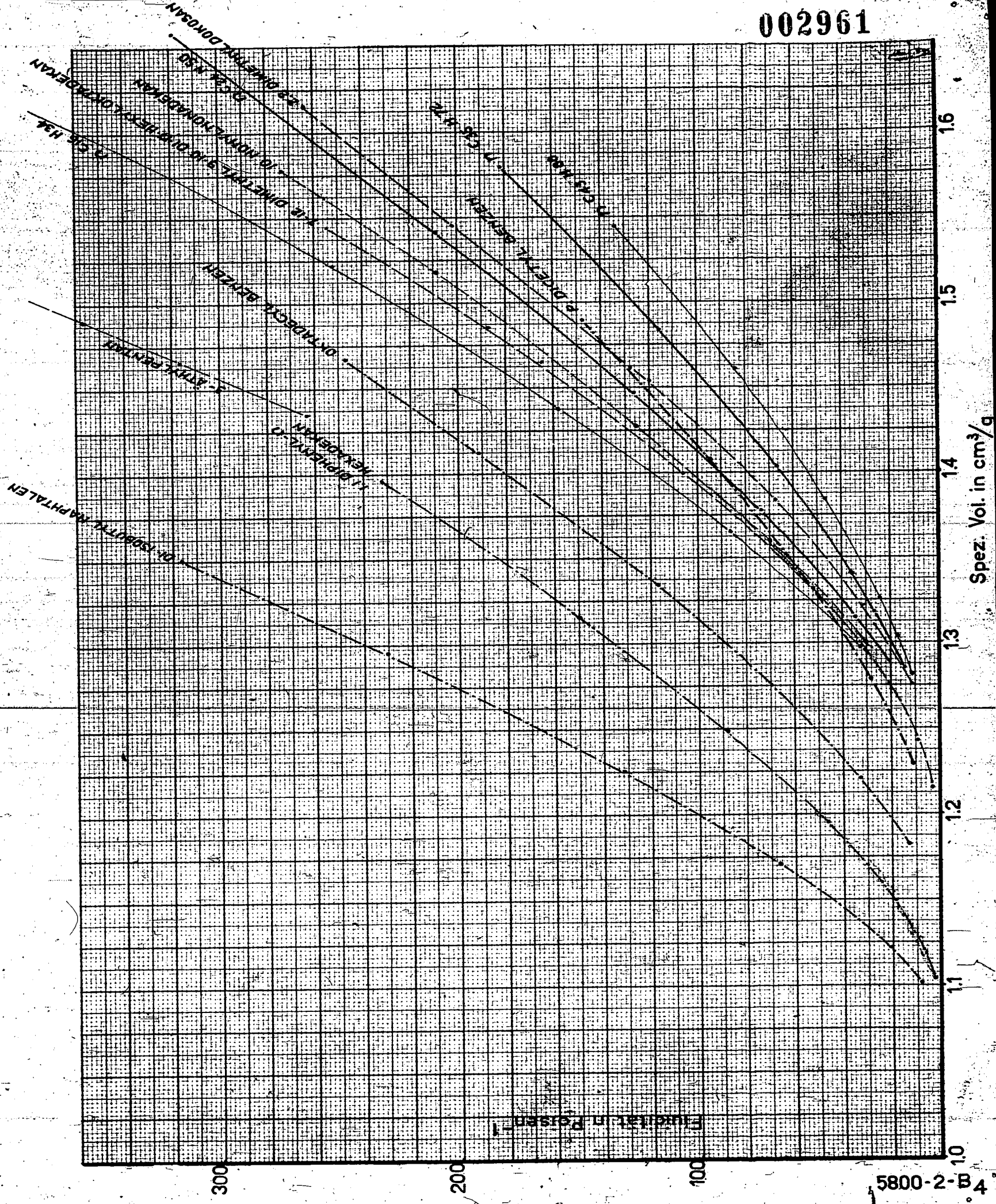
Die Temperaturabhängigkeit der Viskosität ist bei unverzweigten Äthern nahezu dieselbe wie bei gleich viskosen normalen Paraffinen.

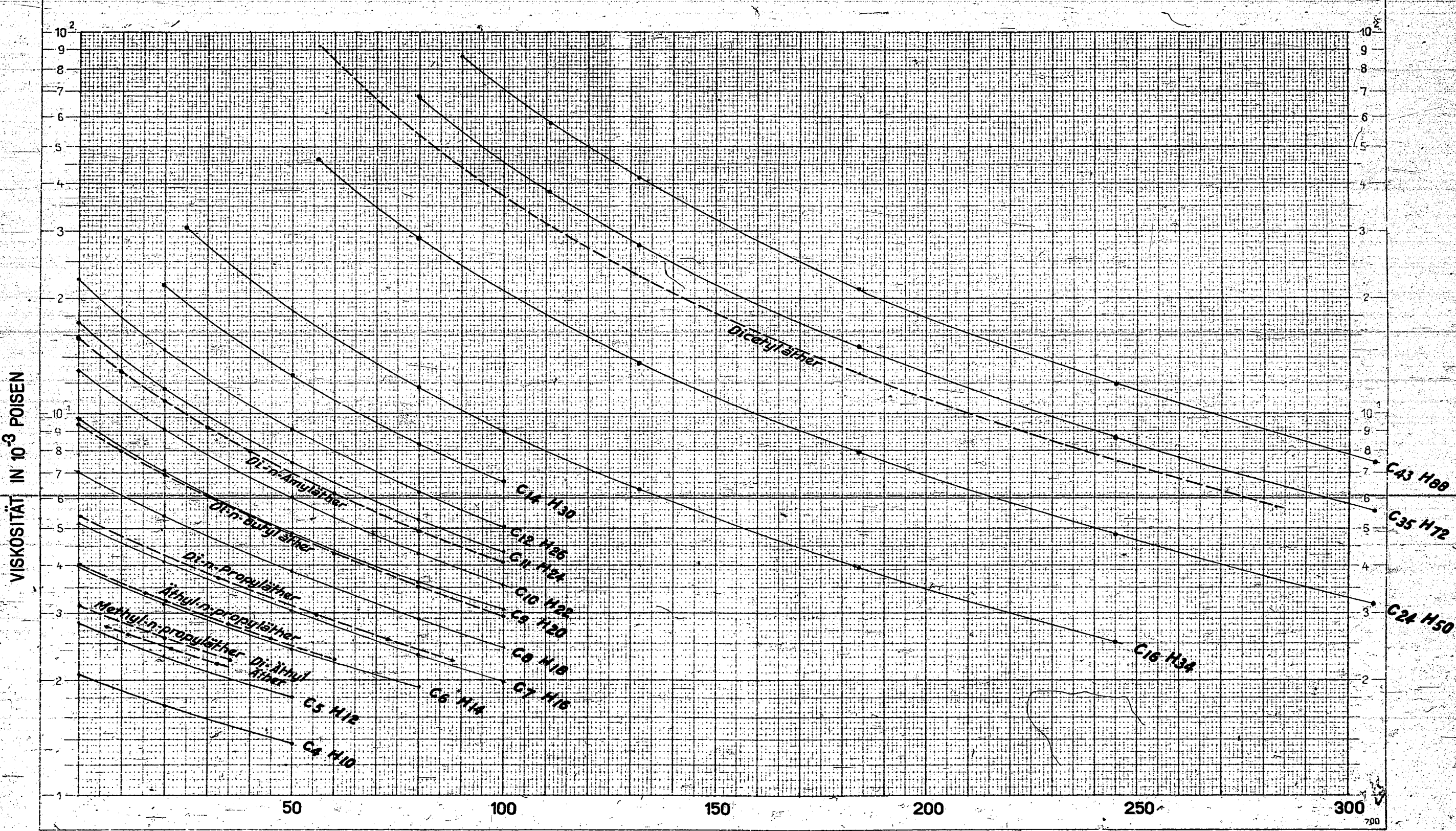
GEPLANTE WEITERE UNTERSUCHUNGEN:

Was die Kohlenwasserstoffe anbelangt muss auf das Fertiggeworden einiger Synthesen gewartet werden. Dr. Verberg wird untersuchen ob dem bestehenden Programm mit gutem Aussichts auf Erfolg, die Synthese eines aliphatischen Kohlenwasserstoffes mit einer Anzahl, wenn möglich, aufeinanderfolgender C-Atome ohne Wasserstoff infolge zwei oder dreifacher Bindungen, beigefügt werden kann.

Inzwischen wird die Untersuchung von Stoffen, die ausser Kohlenstoff und Wasserstoff noch Sauerstoff enthalten, fortgesetzt werden. An der Bestimmung der Dampfspannungslinie von Dicetyläther wird augenblicklich gearbeitet.

-
- (5) J. Timmermans & F. Martin, Journ. chim. phys. 25, 411 (1928)
 (6) & Hennant Roland, Journ. chim. phys. 27, 401 (1930)
 (7) Hilditch & Dunstan, Zt. Elek. Chem. 17, 929 (1911)





Juli 1943.III. KONSTITUTION VON SCHMIERÖLEN.

(M.J.v.d.Zijden)

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

Die im vorigen Monatsbericht vorgesehene Veränderung des Apparates ist nunmehr fertig gekommen. Die Tourenzahl beträgt nun 21 Umdr./Min. Es wurden noch keine Versuche ausgeführt.

Ausbreitung über heiße Metalloberflächen.

Wir führten einige Versuche aus zur Feststellung, ob die Oxydation infolge der Erwärmung des Öls an der Luft auch einen merkbaren Einfluss auf die Ausbreitungsgeschwindigkeit hatte. Der übliche Apparat (siehe Zeichnung 19162-A4 im Januarbericht 1943) wurde dazu mit Glas abgedeckt und durch eine Zufuhröffnung wurde während der Aufwärmperiode und während des Versuches Stickstoff geblasen.

Wir stellten einen Versuch mit Rizinusöl an. Obwohl das Öl nach dem Versuch wenig oxydiert war (wie aus der Farbe ersichtlich) breitete das Öl nahezu nicht aus. Dies führte uns zu der Annahme, dass der Stickstoff genügend Öl oder Fett enthalte, zur Anbringung eines Filmes auf die Metalloberfläche, wodurch die Ausbreitung verhindert würde. Dies könnte dann jedoch auch der Fall gewesen sein bei den vorigen Versuchen an der Luft, wobei Rizinusöl schlecht ausbreitete und wenig reproduzierbare Werte ergab.

Die Versuche betr. den Einfluss der Oxylation wurden deshalb vorläufig eingestellt und erst einige Versuche mit einer möglichst reinen Oberfläche ausgeführt. Die Rille im Apparat wurde dazu, nach Reinigung mit Alkohol-Benzol, mit Seife und einer Paste von Chromtrioxyd und Wasser geputzt und danach mit Seife unter fließendem Wasser nachgerieben bis das Metall völlig durch Wasser benetzt wurde. Hiernach wurde mit absolutem Alkohol und danach mit Ather gewaschen und nach dem Trocknen gleich mit Glas abgedeckt.

Nach Aufwärmen unter Glas wurden darauf in der üblichen Weise zwei Tropfen Öl auf der wärmsten Stelle angebracht und die Ausbreitungsgeschwindigkeit gemessen.

Auf diese Weise wurden einige Versuche mit Mineralölen und mit fetten Ölen, die bereits früher geprüft worden waren, wiederholt; dabei wurden die folgenden Ergebnisse erhalten:

Anzahl Sekunden benötigt für Ausbreitung von 200°C nach 120°C.

	breitet nicht aus		durchschn.
Glyzerin	53, 50, 47		50"
Rüböl	36, 37, 37		37"
Schmalzöl	55, 57, 64, 52		57"
Leinöl	66, 62, 68, 67		66"
Rizinusöl	45, 38, 38		40"
Sonnenblumenöl	87, 87, 89, 86		87"
Penna Bright Stock	136, 125, 130		130"
Synth. Bright Stock			

Hieraus geht hervor, dass die abnormen Ausbreitungseigenschaften, die wir erst für einige fetten Öle (besonders Rizinus- und Rüböl) fanden, nahezu ganz auf eine ungenügend gereinigte Oberfläche zurückzuführen sind. Wenn die Oberfläche in der obenbeschriebenen Weise gereinigt wird, finden wir für alle Öle Ausbreitungsgeschwindigkeiten, die nahezu auf der für Mineralöle gefundenen Linie für den Zusammenhang zwischen Viskosität und Ausbreitungsgeschwindigkeit liegen (siehe beigehendes Diagramm 5809-B4). Glyzerin breitet aber auch auf eine reine Metalloberfläche nicht aus.

Es stellt sich also heraus, dass sowohl für Mineralöle wie für fette Öle (mit einer kleinen Abweichung für Leinöl) die Ausbreitungsgeschwindigkeit bei Anwesenheit eines Temperaturgradienten eine Funktion der Viskosität bei der Versuchstemperatur ist.

GEPLANTE WEITERE UNTERSUCHUNG:

Obwohl obige Schlussfolgerung die weitere Untersuchung betreffend Ausbreitung aus praktischem Standpunkt wenig interessant macht, werden wir noch einige Versuche anstellen zur Prüfung, ob wir auch etwas über die Ursache der Ausbreitung bei Temperaturgradient ausfindig machen können.

Korrosion.

Wir führten eine Anzahl Versuche bei verschiedenen Temperaturen und Belastungen mit Double Shell und Double Shell + 1% Ölsäure aus, zur Festsetzung der günstigsten Bedingungen für einen Normalkorrosionsversuch.

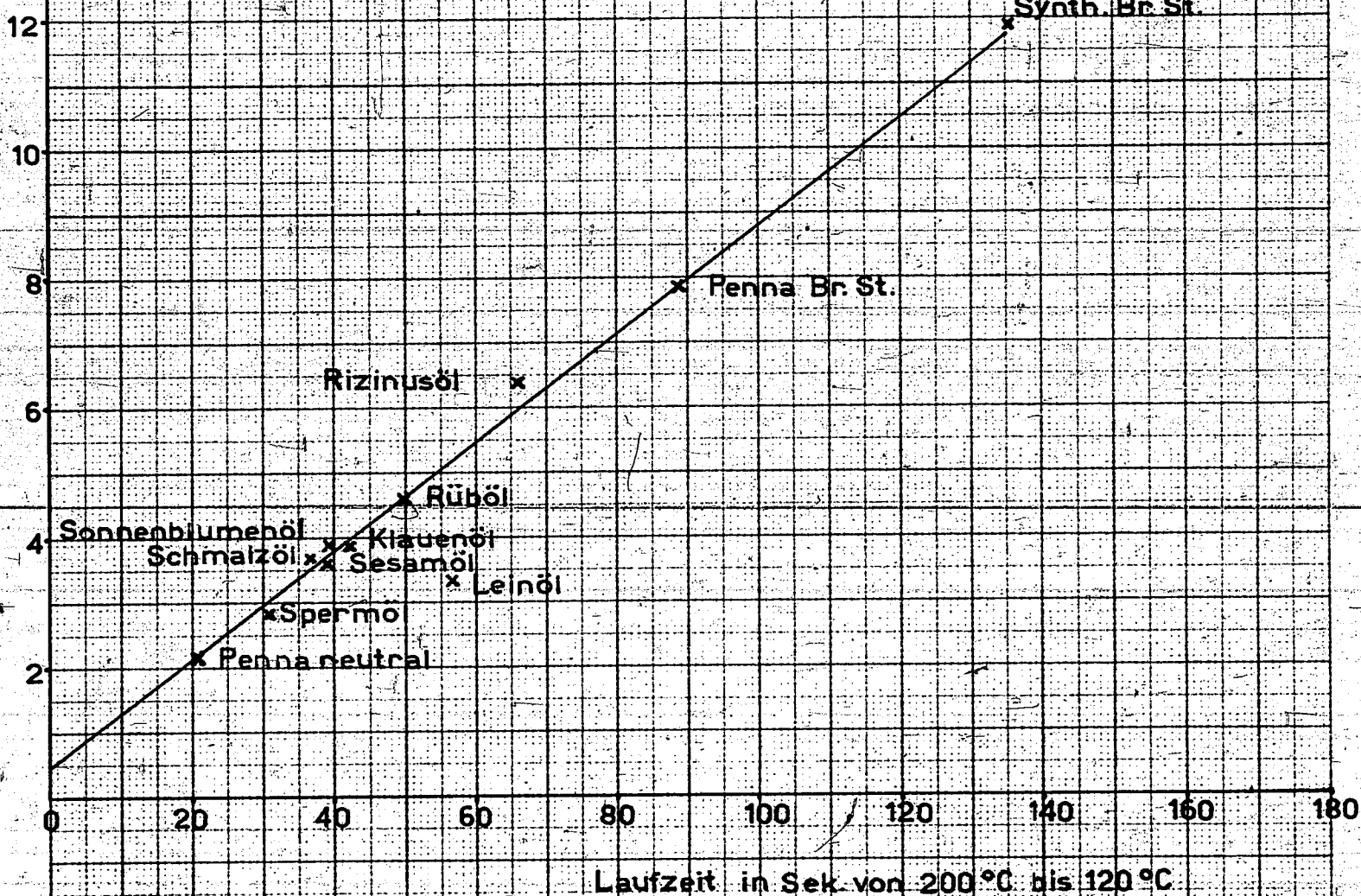
Korrosion in mg nach einer Versuchsdauer von 3 Stunden (Durchschn. von 4 Versuchen)

		Double Shell	Idem + 1% Ölsäure
Temperatur	110°C, Belastung 5,5 kg	0,1	8
"	110°C, " 17,5 "	0	12
"	130°C, " 5,5 "	0,8	10
"	130°C, " 17,5 "	0,6	11, 15

Die Versuche werden fortgesetzt.

AUSBREITUNG VON ÖL IN EINER HEISSEN RINNE
ZWISCHEN 200 °C UND 120 °C.

Viskosität in c. S. bei 160 °C



Laufzeit in Sek. von 200 °C bis 120 °C

Juli 1943.

111 - 134 -

III. KONSTITUTION VON SCHMIERÖLEN.

(Dr. G. Verberg)

UNTERSUCHUNGSTHEMA: SYNTHESE VON REINEN KOHLENWASSERSTOFFEN.Bereitung von Pentatriakontan.EINLEITUNG:

Im Aprilbericht (S. III-90-91) wurde beschrieben, dass es uns gelang Palmitol mit Hilfe von KHSO_4 zu dehydratieren.

Wir haben dann noch einen Versuch mit einem grossen Übermass Kaliumhydrogensulfat (10 g Palmitol und 20 g KHSO_4) ausgeführt. Es wurde dabei ebensowenig Wasser gebildet und beim Aufarbeiten wurde das Palmitol in ungeänderter Form zurückgefunden.

Wir beschlossen jetzt zu versuchen das Palmitol durch Pyrolyse von Palmitolacetat in Hentriakontan umzusetzen.

ZUSAMMENFASSUNG DER UNTERSUCHUNG:a. Bereitung von Palmitolacetat.

10 g Palmitol wurden während einer Stunde mit 50 g Essigsäureanhydrid, welchem 5 g wasserfreies Natriumacetat zugesetzt worden waren, am Rückflusskühler destilliert. Nach Abkühlung wurde in Wasser ausgegossen und der feste Stoff abgesogen. Durch Umkristallisieren aus Alkohol wurde ein farbloses Pulver mit einem Schmelzpunkt von 53,6 - 54,3°C erhalten; die Ausbeute betrug 9,8 g (90%).

b. Bereitung von Hentriakontan.

Die Pyrolyse haben wir in Form einer Vakuumdestillation ausgeführt, um das gebildete Hentriakontan so kurz wie möglich der hohen Temperatur auszusetzen und dadurch die Isomerisationsgefahr auf ein Minimum zu beschränken.

Der erste Versuch wurde in einem Claissenkolben mit konischem Boden ausgeführt; es wurde hierbei in Vakuo an der Wasserstrahlpumpen destilliert. Aus einem Kolben, der in einem Ölbad auf 250°C erhitzt wurde, destillierte bei 23 mm Druck nichts über. Bei Erhitzung mit der freien Flamme destillierte die grösste Menge des Kolbeninhalts über. Weil der Druck während des Versuches allmählich anstieg, verlief die Destillation immer langsamer. Nach Auskristallisieren des Destillates aus Alkohol wurde ein, zwischen 47 und 55°C schmelzender, farbloser, fester Stoff erhalten.

Ein zweiter Versuch wurde an der Ölpumpe ausgeführt; wir führten die entweichenden Pyrolyseprodukte ausserdem noch durch eine auf 450°C erhitzte Glaswollschicht, um eventuell nicht-zerlegtes Acetat nachträglich zu spalten. Der Destillierkolben wurde mit der freien Flamme erhitzt, während der Empfänger in Eis gestellt worden war. Während der Destillation stieg der Druck von 3 mm zu 25 mm. Weil die Destillation

bei diesem Druck zu langsam verlief stellten wir die Destillation während kurzer Zeit ein um nach Erniedrigung des Druckes wieder weiter zu arbeiten. Insgesamt wurden 30 g Palmitolacetat der Pyrolyse unterworfen; es wurde hierbei eine Hentriakontenausbeute von 80% erhalten. Es sei noch bemerkt, dass das erhaltene Produkt keine einfache Verbindung ist, dass es jedoch ein Gemisch von Cis- und Transisomeren ist. Eine Trennung des Pyrolyseproduktes hat keinen Zweck, weil die beiden Isomere bei Hydrierung in Hentriakontan übergehen.

c. Bereitung von Hentriakontan.

Es wurden 33 g Hentriakontan in 300 ml Cyclohexan gelöst; darauf wurde Platinoxid nach Adams zugesetzt und mit Wasserstoff so lange geschüttelt bis nichts mehr aufgenommen wurde.

Nach Ablauf war ein Teil des Hydrierungsproduktes schon auskristallisiert. Es konnte aus der Mutterlauge noch eine bedeutende Menge Reaktionsprodukt erhalten werden. Das Ganze wurde zur Reinigung während einer Stunde mit einer 6-faltigen Menge Schwefelsäure auf 130°C erhitzt. Nach Abkühlung wurde der abgetrennte Stoff abgesogen, mit Wasser ausgewaschen und aus Benzol umkristallisiert. Das in dieser Weise erhaltene Produkt, das noch einigermaßen gelb gefärbt war konnte in einer benzolischen Lösung mit Terrana völlig entfärbt werden. Nach dem Umkristallisieren aus Benzol zu einem konstanten Schmelzpunkt wurde ein Produkt mit Schmelzpunkt 67,5 - 67,8°C erhalten. (Kraft ¹⁾) erwähnt 68,4°C).

SCHLUSSFOLGERUNGEN:

Palmitol kann durch Reaktion mit Essigsäureanhydrid in Anwesenheit von wasserfreiem Natriumacetat in guter Ausbeute in Palmitolacetat umgesetzt werden.

Hentriakontan kann man bereiten indem man Palmitolacetat in Vakuo destilliert.

Hentriakontan lässt sich mit Hilfe von Adams Katalysator zu Hentriakontan hydrieren.

¹⁾ Ber. 1907, 40, 4779.

Juli 1943.III. KONSTITUTION VON SCHMIERÖLEN.

(Dr. J. J. Leendertse)

UNTERSUCHUNGSTHEMA: UNTERSUCHUNGEN ÜBER UND ANALYSENMETHODEN FÜR SYNTHETISCHE SCHMIERÖLE.Die Bestimmung des Chlorgehaltes in Syntheseölen.EINLEITUNG:

Gelegentlich seines letzten Besuches behändigte Herr Prof. Zerbe uns die Rhenania Vorschrift zur Chlorbestimmung in Syntheseölen durch Hydrieren. Bei Anwendung dieser Methode wurden nach Herrn Prof. Zerbe bei der Rhenania grosse Mengen Chlor in den Syntheseölen gefunden, viel grössere als bei Anwendung anderer Methoden. Es lag denn auch auf der Hand dieser Rhenania Methode, die der Hydriermethode nach ter Meulen-Heslinga sehr ähnlich ist, nachzuarbeiten und auf einige in Amsterdam hergestellte Syntheseöle anzuwenden, wobei wir dann zugleich die Resultate der Hydriermethode mit denen der bisher von uns angewandten Kalk- und Natriummethode vergleichen könnten.

ZUSAMMENFASSUNG DER UNTERSUCHUNG:

1. Mit Ausnahme einiger nebensächlicher Abänderungen folgten wir bei der Ausführung der Bestimmungen ganz der Rhenania Vorschrift. Die Abänderungen bezogen sich auf:

- a. die Absorption der aus dem Reaktionsrohr tretenden Ammoniumchloridnebel. Dabei wurde keine gewöhnliche Waschflasche, wie die Rhenania Vorschrift angibt, benutzt, sondern eine mit einem Glasfilter versehene Absorptionsvorrichtung, wie bei der Schwefelbestimmung nach Heslinga-ter Meulen (S.A.M. Methode 39/38). In Anbetracht der schlechten Erfahrungen mit der vollständigen Absorption von Nebeln durch Flüssigkeiten in Waschflaschen (u.a. bei der Schwefel- und Chlorbestimmung) dürfte man von dieser Abänderung nur eine Verbesserung erwarten;
- b. die Bereitung der Wasserstoff-Ammoniak-Mischung. Ebenso wie ter Meulen und Heslinga liessen wir den Wasserstoff einfach durch eine Waschflasche mit konzentriertem Ammoniak durchperlen. Dies macht den Gebrauch eines Gasometers überflüssig, der Wasserstoff kann während der Bestimmungen gleich einem Zylinder entnommen werden;
- c. das Auskochen der Cyanverbindungen. Mit Rücksicht auf die grossen Mengen Cyanverbindungen, die sich bei diesen Bestimmungen bilden können, bevorzugten wir sicherheitshalber eine Verlängerung der Auskochzeit von 15 auf etwa 60 Minuten. Wie sich später herausstellen wird, ist es notwendig nach dem Kochen festzustellen, ob die Flüssigkeit genügend sauer geblieben ist;

d. die Rhenania Vorschrift gibt nicht an, wieviel Syntheseöl pro Analyse verarbeitet wird und wieviel Zeit für Verdampfung und Hydrierung dieser Ölmenge erforderlich ist. Um bei diesen niedrigen Chlorgehalten eine noch genügend zu titrierende Chlormenge zu erhalten, analysierten wir jedes Mal 1 g Öl, das in etwa 2 Stunden verdampft und hydriert wurde. (Die Vorschrift von ter Meulen-Heslinga erwähnt eine Verdampfungsgeschwindigkeit von 30-50 mg per $\frac{1}{2}$ Stunde, so dass die von uns angewandte Geschwindigkeit vergleichsweise sehr hoch ist).

2. Die Rhenania Hydriermethode wurde ausgeführt mit einer Serie Produkte, hauptsächlich Syntheseöle, deren Chlorgehalt schon früher mit Hilfe der Kalk- und Natriummethode bestimmt war.

Zur Überprüfung der Apparatur und des von uns gefolgten Verfahrens sind auch wieder einige Lösungen von Hexachlorbenzol in Öl mit bekanntem Chlorgehalt geprüft worden; daneben wurde auch eine hydrierte und perkolierte Erdölfraction (Tarakan Fraction) analysiert. In letztgenanntem Produkt war auf Grund der Herkunft und der Vorbehandlung kein Chlor zu erwarten.

Eine Übersicht der untersuchten Produkte und der damit erhaltenen Resultate ist in Tabelle 1 zusammengestellt. Bei der Ausführung der Analysen galten die oben unter 1. beschriebenen Versuchsbedingungen als die normalen; daneben wurden jedoch auch einige Bestimmungen ausgeführt, wobei durch Veränderung der Verdampfungsgeschwindigkeit des Öls deren Einfluss auf die Ergebnisse geprüft wurde. Beim Öl Pr. 40 B 2 wurde sie sogar bis etwa 3 g/St. gesteigert. Schliesslich wurde eine Bestimmung angestellt, wobei die Hydrierung nicht in einer Mischung von Wasserstoff und Ammoniak, sondern in Wasserstoff ohne weiteres durchgeführt wurde¹⁾. Tabelle 1 stellt die Resultate sämtlicher von uns durchgeführter Bestimmungen dar.

Während der Untersuchung fiel es uns auf, dass es merkwürdigerweise mitunter vorkam, dass nach dem Auskochen der Cyanverbindungen die zu titrierende Flüssigkeit nicht mehr sauer reagierte. Einige eher ausgeführte Bestimmungen wurden nach dem Auskochen nicht auf Säuregrad geprüft, sodass auch für diese Bestimmungen die Möglichkeit eines zu niedrigen Säuregrades vorhanden ist, was an sich ein ungenügendes Auskochen der Cyanverbindungen und also einen zu hohen Chlorwert herbeigeführt haben kann. Diese Bestimmungen sind in der Tabelle besonders bezeichnet.

Bei der Ausführung der ersten Analysen konnten wir noch nicht über ein genügend reines Nickelblech als Hydrierkatalysator verfügen (diese Bestimmungen haben in der Tabelle auch Sonderbezeichnung); später wurde das Material angewandt, das bei der Analyse nach ter Meulen-Heslinga benutzt wird.

Aus Tabelle 1 ist ersichtlich, dass bei sämtlichen völlig zuverlässig ausgeführten Bestimmungen die Chlorwerte gehörig mit dem berechneten oder früher auf anderem Wege ermittelten Chlorgehalt übereinstimmen. Im allgemeinen ist der Wert nach der Hydrier-

¹⁾ Siehe auch Diss. A.Slooff, Delft 1939.

methode um 0,02 - 0,05 höher als nach den anderen Methoden, aber grosse Unterschiede von der Grössenordnung einiger Zehntel Prozente liegen nicht vor. Auch die Hydriermethode bestätigt wieder vollkommen unsere damalige Folgerung, dass die in Amsterdam bereiteten Syntheseöle im allgemeinen höchstens Spuren Chlor enthalten.

Dass die Hydriermethode jedoch leicht zu hohen Chlorwerten führt, geht hervor aus den Resultaten der Bestimmungen, bei denen wir nicht alle Vorsorgen beachtet hatten. Die Vermutung liegt nahe, dass in diesen Fällen besonders die obenerwähnte Frage des Säuregrades beim Auskochen eine Rolle gespielt habe.

Die bei höheren Verdampfungsgeschwindigkeiten als die normalen ($\frac{1}{2}$ g/St.) erhaltenen Ergebnisse machen den Eindruck, dass diese Geschwindigkeitserhöhung vollkommen zulässig ist.

Die mit Wasserstoff ohne Zusatz von NH_3 ausgeführte Bestimmung ergab ein den Ergebnissen mit Wasserstoff + Ammoniak identisches Resultat. Es empfiehlt sich vielleicht, diesen Punkt noch näher zu prüfen, da das Weglassen des Ammoniaks die Gefahr vor Fehlern wegen der Cyanverbindungen nahezu auf Null reduziert.

3. Die Tatsache, dass der Säuregrad während des Auskochens in einigen Fällen stark zurückgegangen war, veranlasste uns dazu nochmals zu prüfen, ob durch das Auskochen der Cyanverbindungen auch Salzsäureverlust zu befürchten wäre, da dies eine Gefahr vor zu niedrigen Chlorwerten im Gefolge hätte. Dazu wurden zu Lösungen von 50 cm³ 0,1 n. Sodalösung in 225 cm³ Wasser 25 cm³ 2 n. Salpetersäure und verschiedene Mengen Salzsäure 0,1 n zugesetzt (0,14 - 1,4 cm³). Nach einstündigem heftigem Kochen wurde das Chlor noch vollständig zurückgefunden. Auch wenn gleichzeitig KCN zugegeben wurde, trat kein Chlorverlust auf.

SCHLUSSFOLGERUNGEN:

Anwendung der Chlorbestimmung durch Hydrieren nach der Rhenania Vorschrift auf einige unserer Syntheseöle bestätigte vollkommen unsere damalige Folgerung, dass die in Amsterdam bereiteten Öle im allgemeinen nur Spuren Chlor enthalten.

Die Resultate der Hydriermethode erwiesen sich als in gehöriger Übereinstimmung mit dem für die untersuchten Produkte auf anderem Wege gefundenen Chlorgehalt. Eine ungenügende Beachtung der nötigen Vorsorgen führte jedoch leicht zu sehr hohen Chlorwerten.

GEPLANTE WEITERE UNTERSUCHUNG:

Wenn möglich Anwendung der Rhenania-Methode auf einige Muster Syntheseöl der Rhenania.

Tabelle 1.

Öl	Versuchsbedingungen	% Cl nach Hydriermethode	% Cl Kalkmeth.	% Cl Natriummeth.
Pr. 3	normal	0,83 ¹)°) - 0,00 ¹)°) - 0,00 ¹)°)	0	0
Pr. 3 + C ₆ Cl ₆ (0,25% Cl)	"	0,57 ¹)°)	-	-
Pr. 22 C	"	0,58°) - 0,03	0,01	0,01
Pr. 40 Br	"	0,04°) - 0,00 0,05	0,00	0,01
	Verdampfungsge- schwindigkeit etwa 3 g/St.			
	Idem, etwa 1g/St.	0,03		
	Nur H ₂ verwendet, kein NH ₃	0,04		
Pr. 42	normal	0,13 ¹)°) - 0,02°) 0,11	0,13	0,08
	Verdampfungsge- schwindigkeit 2,5 g/St.			
Pr. 42 + C ₆ Cl ₆ (0,37% Cl)	normal	1,23°)		
Idem (0,48% Cl)	"	0,50		
Propenpoly- mer VP/HK	Verdampfungsge- schwindigkeit 1 g/St.	0,05	0,03	
T _V hydriert und perkoliert (0% Cl)	normal Verdampfungsge- schwindigkeit 1,5 g/St.	0,03 ¹)°) - 0,02°) 0,02	-	-

1) Analysen ausgeführt mit nicht. genu reinem Nickel

o) Analysen, wobei nach dem Auskochen der Cyanverbindungen der Säuregrad unbeachtet blieb.

AUGUST 1943.III. KONSTITUTION VON SCHMIEROELEN.

(M. J. van der Zijden).

UNTERSUCHUNGSTHEMA : Messverfahren für Oxydationsbeständigkeit, Ausbreitung über Metalloberflächen und Korrosion.

OKYDATIONSBESTÄNDIGKEIT.

Nach der im vorigen Monatsbericht erwähnten Veränderung führten wir mit dem Oxydationsapparat einige Vorversuche aus. Als Öl verwendeten wir einen Penna Bright Stock, mit dem alle 8 Schalen gefüllt wurden. Bei einer Oxydationstemperatur von 250°C (gerade unter der Oberfläche der Schale gemessen) zeigte es sich, dass es sehr lange dauerte (> 20 Stunden) bevor eine derartige Verdickung des Oels auftrat, dass diese mittels eines geringeren Ausschlages der rotierenden Kugel gemessen werden konnte. Nach 20 Stunden wurde der Versuch eingestellt. Es stellte sich heraus, dass der Verdampfungsverlust 20 - 40% betrug. Das Öl war in kaltem Zustand sehr dick; es enthielt jedoch keine in 60/80 Benzin unlösliche Bestandteile.

Bei diesem Versuch zeigte es sich, dass die Temperatur der Schalen ziemlich verschieden war (bis zu 15°C). Diese Temperaturunterschiede wurden noch grösser als wir auf eine Schalentemperatur von 300°C übergingen. Bei dieser Temperatur trat nach etwa 10 Stunden eine derartige Verdickung auf, dass die Kugel nahezu keinen Ausschlag mehr zeigte. Die Verdickung war jedoch, vermutlich infolge der Temperaturunterschiede zwischen den Schalen, verschieden. Bei obenstehenden Versuchen kroch das Öl über den Schalenrand.

GEPLANTE WEITERE UNTERSUCHUNG:

Wir werden die Temperaturunterschiede zwischen den Schalen zu beheben versuchen. Der Ausschlag der rotierenden Kugel wird auf Öle bekannter Viskosität geeicht werden. Die Schalen werden mit einem höheren Rand versehen werden.

AUSBREITUNG UEBER HEISSE METALLOBERFLÄCHEN.

Bei den im vorigen Monatsbericht (Seite III-122) erwähnten Ausbreitungsversuchen stellte sich heraus, dass Glycerin auch bei Verwendung einer reinen Metalloberfläche nicht ausbreitet. Auch mit Wasser trat keine Ausbreitung auf (bei einer Temperatur zwischen 20 und 80°C). Es fällt bei

diesen Versuchen auf, dass die beiden Flüssigkeiten, welche Sorgfalt man auch auf die Reinigung verwende, das Metall nicht genügend befeuchten. In beiden Fällen kann man einen grossen Randwinkel feststellen. Auch aus der Literatur ist bekannt, dass man für Wasser und Metall sehr schwierig einen niedrigen Randwinkel erreichen kann.

Bei den anderen untersuchten Ölen ist der Randwinkel mit dem von uns verwendeten Gusseisen nahezu Null. Wir haben deshalb versucht die Befeuchtungseigenschaften von Glycerin und Wasser zu verbessern durch Zusatz von 0.1 Gew.-% Estersalze. Wir erhielten nun in der Tat einen bedeutend geringeren Randwinkel zwischen Glycerin, bzw. Wasser und Gusseisen als ohne obengenannten Zusatz. Die sich in der Rille befindlichen Tröpfchen breiteten nun auch ein wenig mehr aus; Ausbreitung von höher nach niedriger Temperatur kam jedoch nicht vor.

Wir können also nicht feststellen ob das nicht-Ausbreiten von Glycerin und Wasser unter Einfluss eines Temperaturgradienten die Folge einer ungenügenden Befeuchtung des Metalls ist, oder aber dass andere Faktoren hier eine Rolle spielen.

Auch über die Treibkraft bei den Ausbreitungserscheinungen bei Temperaturgradienten können wir uns noch kein deutliches Bild machen. Es ist sehr wahrscheinlich, dass der Unterschied in Oberflächenspannung zwischen der kalten und der wärmeren Seite des Tropfens eine Rolle spielt.

Man könnte jedoch auch noch denken, dass die Ausbreitung von einem Unterschied in spez. Gewicht der Flüssigkeit im Tropfen infolge eines Temperaturgradienten beeinflusst werde. Dieser Punkt könnte dadurch bewiesen werden, dass man eine Flüssigkeit nimmt, bei der das spez. Gewicht bei Temperaturerhöhung zunimmt. Hierfür käme z.B. Wasser mit einer Temperatur niedriger als 4°C in Betracht. Weil es und jedoch nicht gelungen ist das Metall genügend mit Wasser zu befeuchten, können wir diesen Versuch nicht ausführen.

GEPLANTE WEITERE UNTERSUCHUNG :

Weil eine weitere Untersuchung nach der Treibkraft bei der Ausbreitung viele Arbeit kosten, und dabei u.E. von wenig praktischer Bedeutung sein würde, werden wir die Untersuchung was die Ausbreitung von Ölen auf heisse Metalloberflächen anbelangt, vorläufig einstellen.

Korrosion.

Die Versuche mit dem Lagerkorrosionsapparat wurden fortgesetzt, wobei die nachfolgenden Ergebnisse erhalten wurden:

			Korrosion in mgr nach einer Versuchsdauer von 3 Stunden.	
			Double Shell	Ditto + 1 % Ölsäure
Temp. 110°, Belastung	5.5 kg		0.1	8
" " "	17.5 "		0.0	12
" " "	37.5 "		0.7	11
" 130°, "	5.5 "		0.8	10
" " "	17.5 "		0.6	11, 15
" " "	37.5 "		0.4	10, 16
" 150°, "	5.5 "		0.0	19
" " "	17.5 "		0.1	13
" " "	37.5 "		0.6	27, 34

Aus diesen Versuchen geht hervor, dass Temperaturänderungen zwischen 110 und 150° bei Belastungen bis zu 17.5 kg wenig Einfluss auf die Korrosion haben.

Wir beabsichtigen denn auch den Korrosionsversuch mit diesem Apparat auf eine Belastung von 17.5 kg (etwa 4.4 kg/cm²) und eine Temperatur von 130° C zu normen.

Unter diesen Bedingungen wurde noch der Einfluss der Versuchsdauer untersucht. Es zeigte sich, dass zwischen 7 und 6 Stunden nahezu keine Korrosionsunterschiede mit 1 % Säure-haltigem Öl auftraten, dagegen wohl mit einem synthetischen Öl. Es gab auch mit diesem Öl kein Unterschied zwischen einer Versuchsdauer von 3 und 6 Stunden, sodass wir diese auf 3 Stunden normen werden.

GEPLANTE WEITERE UNTERSUCHUNG:

Es werden einige Mineralöle und fetten Öle auf Korrosion untersucht werden.

AUGUST 1943.III. KONSTITUTION VON SCHMIERÖLEN.

(Dr. G. W. Nederbragt)

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

Der vorige Bericht enthielt die gesammelten Ergebnisse der Viskositätsmessungen an Kohlenwasserstoffen. Diese Ergebnisse wurden weiter verarbeitet. Die Logarithmen der Viskositäten wurden gegen die reziproken Werte der Temperaturen aufgetragen. Für die normalen Paraffine sind die Abweichungen von Geraden nicht besonders gross. Dies führte uns dazu, die Viskositäten dieser Paraffine zu interpolieren mit Hilfe eines mit der Methode der kleinsten Quadrate berechneten linearen Verbands zwischen dem Logarithmus der Viskosität und dem reziproken Wert der absoluten Temperatur.

ZUSAMMENFASSUNG DER UNTERSUCHUNG:

Die Viskositäten der zwölf untersuchten Kohlenwasserstoffe wurden auf hyperbolisch-logarithmisches Papier aufgetragen. Aus Abb. 5826 - 1 - B 4 ist ersichtlich dass der Logarithmus der Viskositäten aufgetragen gegen die reziproken Werte der Temperaturen im allgemeinen keine Geraden ergibt. Der Viskositätsverlauf von Kohlenwasserstoffen über einem grossen Temperaturgebiet kann also im allgemeinen nicht mit einer Formel $\log \eta = a + \frac{b}{T}$ beschrieben werden. Für die normalen Paraffine bleiben die Abweichungen jedoch denartig, dass die Formel, komplettiert mit einer Abweichungskurve, für Interpolationszwecke brauchbar ist.

Mit der Methode der kleinsten Quadrate wurden für n.Hexadekan, n.Tetrakosan, n.Pentatriakontan und n.Tritetrakontan die folgenden Viskositätsformeln berechnet:

$n \text{ C}_{16} \text{H}_{34}$	$\log \eta = - 2.0663 + \frac{758.26}{T}$
$n \text{ C}_{24} \text{H}_{50}$	$\log \eta = - 2.0316 + \frac{882.81}{T}$
$n \text{ C}_{35} \text{H}_{72}$	$\log \eta = - 1.9435 + \frac{971.95}{T}$
$n \text{ C}_{43} \text{H}_{88}$	$\log \eta = - 1.9063 + \frac{1026.46}{T}$

Die Unterschiede zwischen den berechneten Werten von $\log \eta$ und den experimentellen Werten sind in Abb. 5826 - 2 - B 4 gegen die Temperatur aufgetragen worden. Mit Hilfe der Formel und der zugehörigen Abweichungskurven wurden von $\log \eta$ und damit von η Werte für abgerundete Temperaturen berechnet.

TABELLE.

Temp. in °C	n. Hexadekan			n. Tetrakosan			n. Pentatriakontan			n. Tritetrakontan		
	log η	η in cp	$\frac{\eta}{d}$ in cS	log η	η in cp	$\frac{\eta}{d}$ in cS	log η	η in cp	$\frac{\eta}{d}$ in cS	log η	η in cp	$\frac{\eta}{d}$ in cS
20	(0.5360)	(3.44)	(4.45)									
30	0.4410	2.76	3.60									
40	0.3515	2.25	2.96									
50	0.2699	1.862	2.47	0.7210	(5.25)	(6.74)						
60	0.1958	1.570	2.10	0.6290	4.26	5.50						
70	0.1279	1.343	1.817	0.5418	3.48	4.54						
80	0.0652	1.162	1.587	0.4606	2.89	3.80	0.8284	6.74	8.66			
90	0.0073	1.017	1.403	0.3876	2.44	3.24	0.7417	5.52	7.15	0.9363	8.63	11.05
100	0.9540	0.900	1.253	0.3199	2.09	2.80	0.6608	4.58	5.99	0.8504	7.09	9.15
110	0.9038	0.801	1.127	0.2568	1.806	2.44	0.5853	3.85	5.07	0.7690	5.87	7.64
120	0.8563	0.718	1.018	0.1980	1.578	2.15	0.5173	3.29	4.37	0.6973	4.98	6.54
130	0.8110	0.647	0.927	0.1428	1.389	1.908	0.4541	2.85	3.81	0.6302	4.27	5.65
140	0.7682	0.586	0.848	0.0912	1.234	1.711	0.3945	2.48	3.35	0.5668	3.69	4.92
150	0.7273	0.534	0.782	0.0430	1.104	1.546	0.3391	2.18	2.97	0.5071	3.21	4.32
160	0.6877	0.487	0.720	0.9974-1	0.994	1.406	0.2870	1.936	2.66	0.4508	2.82	3.83
170	0.6498	0.447	0.669	0.9542	0.900	1.284	0.2384	1.732	2.40	0.3975	2.50	3.42
180	0.6132	0.410	0.620	0.9132	0.819	1.180	0.1924	1.558	2.18	0.3471	2.22	3.06
190	0.5779	0.378	0.579	0.8742	0.749	1.090	0.1485	1.408	1.986	0.2998	1.994	2.78
200	0.5435	0.350	0.543	0.8362	0.686	1.007	0.1067	1.278	1.818	0.2552	1.800	2.53
210	0.5101	0.324	0.509	0.7997	0.631	0.936	0.0665	1.165	1.674	0.2127	1.632	2.31
220	0.4775	0.300	0.476	0.7644	0.581	0.871	0.0279	1.066	1.545	0.1723	1.487	2.12
230	0.4459	0.279	0.449	0.7301	0.537	0.814	0.9906-1	.979	1.431	0.1334	1.360	1.960
240	0.4149	0.260	0.423	0.6967	0.497	0.761	0.9543	.900	1.327	0.0955	1.246	1.811
250	(0.3849-1)	(0.23)	(0.401)	0.6641	0.461	0.714	0.9196	.831	1.237	0.0591	1.146	1.680
260				0.6323	0.429	0.671	0.8859	.769	1.156	0.0235	1.056	1.564
270				0.6014	0.399	0.631	0.8534	.714	1.085	0.9893-1	0.976	1.459
280				0.5715	0.373	0.598	0.8216	.663	1.017	0.9559	0.903	1.362
290				0.5418	0.348	0.564	0.7907	.618	0.958	0.9235	0.838	1.275
300				0.5118	0.326	0.535	0.7605	.576	0.903	0.8921	0.780	1.200

Die in der Tabelle eingeklammerten Ziffern sind durch Extrapolation über einige Graden, die übrigen Ziffern durch Interpolation erhalten. Im Diagramm 5826 - 3 - B 2 sind die Logarithmen der Viskositäten von n.Hexadekan, n.Tetrakosan, n.Pentatriakontan und n.Tritetrakontan gegen die Logarithmen der Molekulargewichte aufgetragen worden. Die Messpunkte bei gleicher Temperatur sind durch Geraden verbunden. Die im Handbuch von Engler und Höfer ¹⁾ angegebenen und von Ubbelohde und Agthe herrührenden Viskositäten von n.Tetradekan und n.Oktadekan liegen nicht auf diesen Geraden, die viel rezenteren Messergebnisse von Evans ²⁾ für n.Dödekan aber wohl. Aus den Tabellen von Evans ist weiter ersichtlich, dass die niedrigen Paraffinkohlenwasserstoffe abweichen. Obwohl natürlich nicht feststeht, dass die Viskositäten höherer Homologen wohl auf den Geraden liegen werden, haben wir diese doch nach

¹⁾ Engler-Höfer, Das Erdöl 1913, Vol. I, Seite 33.

²⁾ E. B. Evans, J. I. P. T. 24 (1938), 38.

höheren Molekulargewichten verlängert, weil wir die Absicht haben das Diagramm zur Beurteilung des Viskositätsverlaufs anderer Stoffe zu verwenden.

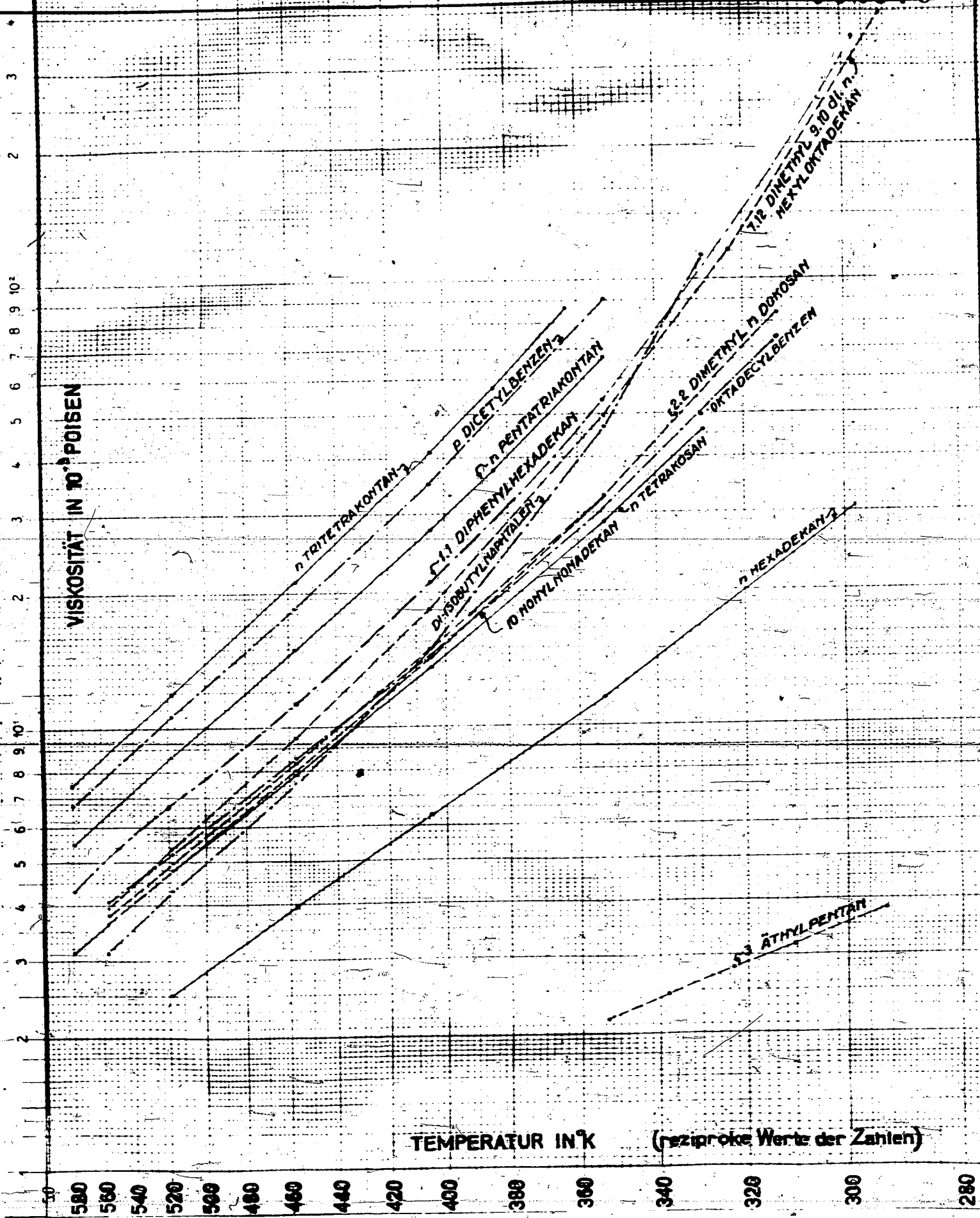
SCHLUSSFOLGERUNGEN:

Für die normalen Paraffine vom Doddekan ab bis zum höchstuntersuchten Tritetrakontan besteht ein linearer Verband zwischen Viskosität und Molekulargewicht.

GEPLANTE WEITERE UNTERSUCHUNG:

Der Viskositätsverlauf verschiedener Stoffe wird mit Hilfe der Abb. 5826 - 3 - B 2 beurteilt werden.

Die Untersuchung einiger Ester, mit der schon ein Anfang gemacht worden ist, wird beendet werden.



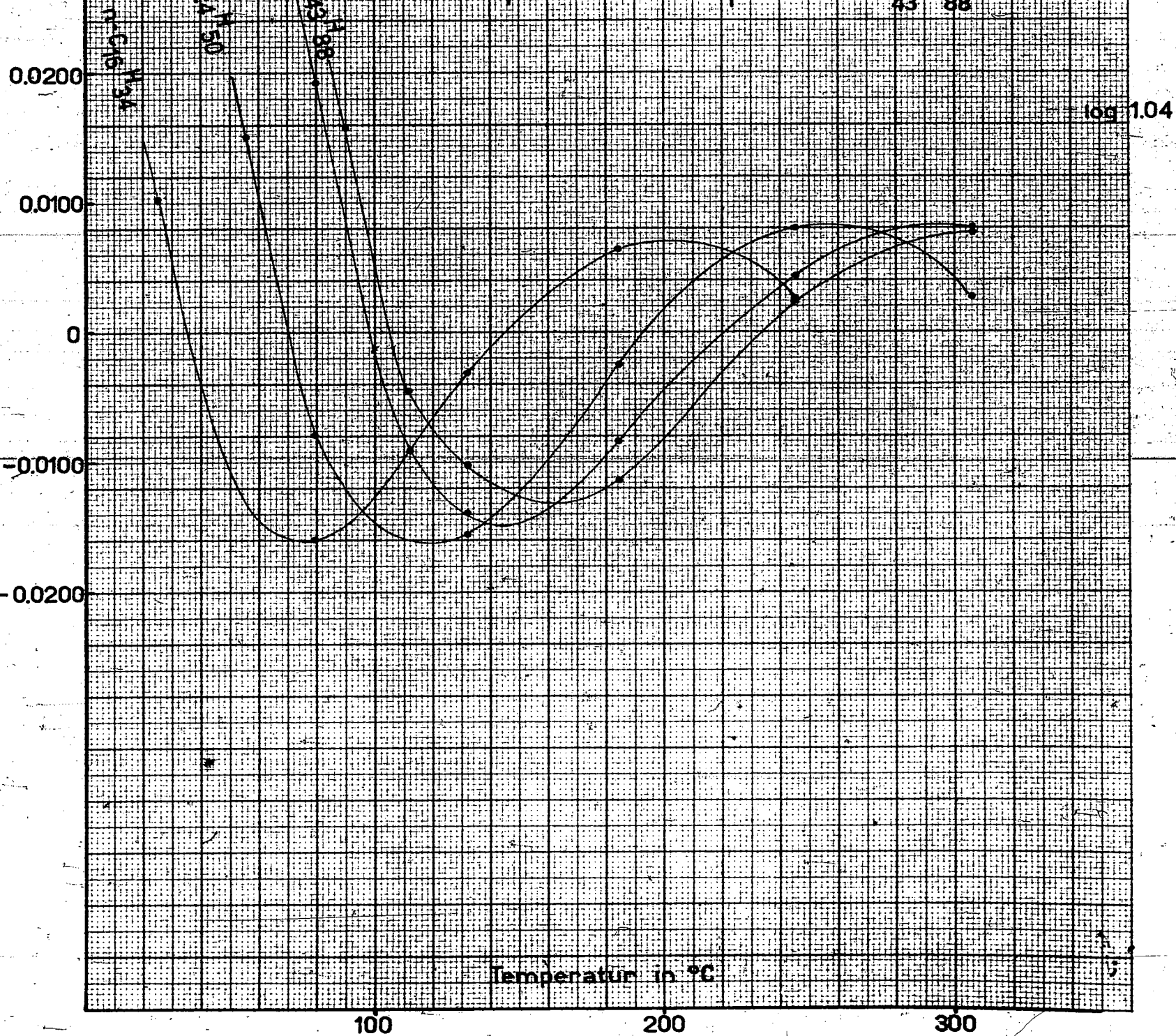
Unterschiede zwischen gemessenen Viskositäten
und Viskositäten berechnet mit

$$\log \eta = -2.0653 + \frac{758.26}{T} \quad \text{für n-C}_{16}\text{H}_{34}$$

$$\log \eta = -2.0316 + \frac{882.81}{T} \quad \text{für n-C}_{24}\text{H}_{50}$$

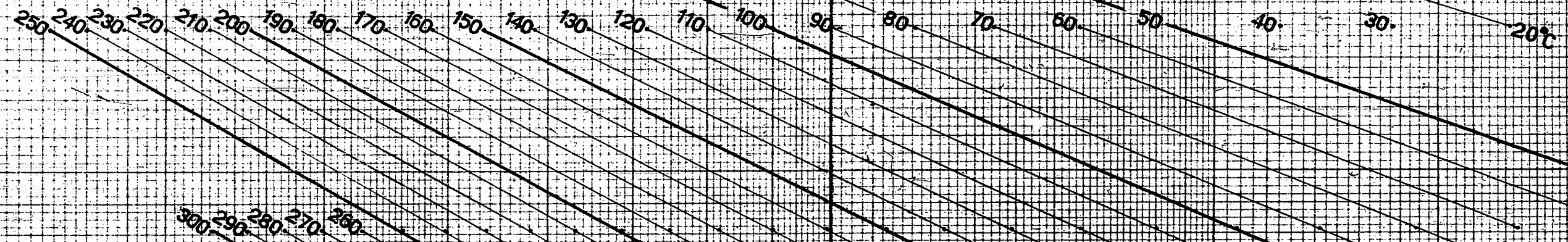
$$\log \eta = -1.9435 + \frac{971.95}{T} \quad \text{für n-C}_{35}\text{H}_{72}$$

$$\log \eta = -1.9063 + \frac{1025.46}{T} \quad \text{für n-C}_{43}\text{H}_{88}$$



002980

VISKOSITÄT IN 10^{-3} POISEN

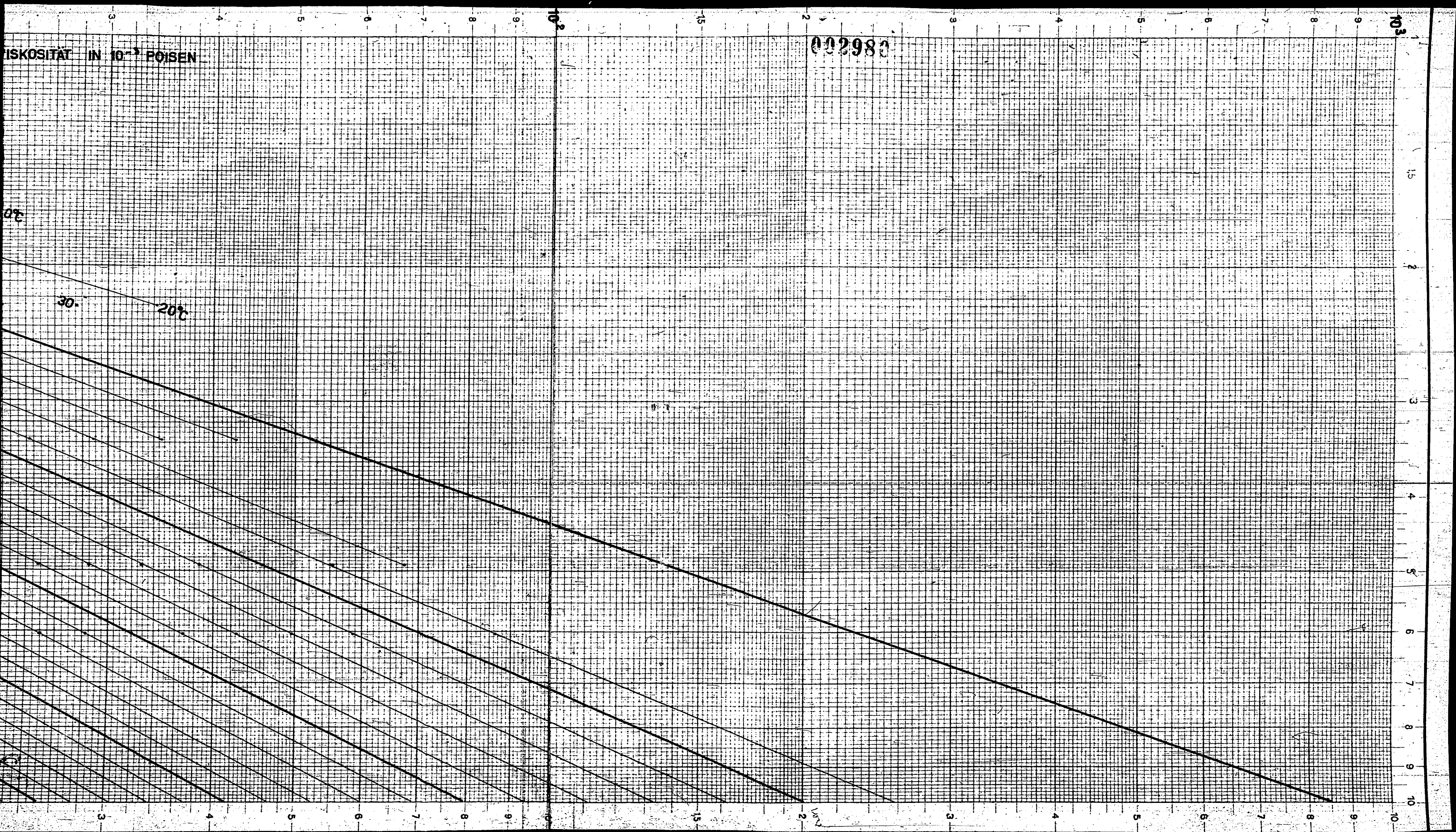


MOLEKULAR GEWICHT

5826-9-B2

VISKOSITÄT IN 10^{-3} POISEN

002980



September 1943.III. KONSTITUTION VON SCHMIERÖLEN.

(M.J. van der Zijden)

UNTERSUCHUNGSTHEMA: MESSVERFAHREN FÜR OXYDATIONSBESTÄNDIGKEIT UND KORROSION.Oxydationsbeständigkeit.

Im vergangenen Monat wurden neue Aluminiumschalen mit einem hohen Rande angefertigt. Gleichzeitig wurde eine Anzahl Gusseisenschalen in ganz einheitlicher Form hergestellt. Es stellte sich heraus, dass der höhere Rand an den neuen Schalen das Überkriechen von Öl zur Genüge verhindert.

Wir prüften weiter den Zusammenhang zwischen der Viskosität des Öles und dem Durchmesser der Kugelbahn. Der Kugelbahndurchmesser war gleichfalls, wie zu erwarten war, von der Grösse der Füllung abhängig. Bei einer Füllung von über 10 cm³ war dieser Einfluss nur gering. Von einigen Ölen massen wir bei 25°C die nachfolgenden Durchmesser:

<u>Öl</u>	<u>Durchmesser Kugelbahn</u>
J 2	81 mm
Double Shell	71 mm
1 Tl. J 2 + 3 Tl. Synth.Br. Stock	51 mm
Synth. Bright Stock	27 mm

Wir müssen von diesen Ölen noch die Viskosität bei 25°C bestimmen.

Korrosion.

Wir untersuchten eine Anzahl Öle mit dem Lagerkorrosionsapparat (siehe Seite III-20) bei 1400 Touren, einer Belastung von 17,5 kg/und einer Temperatur von 130°C. \angle etwa 4,4 kg/cm²

	<u>Korrosion in mg/4cm²</u>
Double Shell (Penna)	< 1, < 1
Penna Bright Stock	< 1, < 1
CY 2	< 1, < 1
BE3	< 1, < 1
Rectiflow heavy	< 1, < 1
B. Papan Öl E 50 = 10	< 1, < 1
Synth. Öl E 50 = 18	6, 6
Synth. Bright Stock	7, 13
Weissöl P 36	100, 83, 77, 79
Paraffin	35, 60, 35, 57
Rizinusöl	100, 70
Schmalzöl	175, 100
88% Rectiflow Öl +	
12% Voltol	2½, 1, 2, 1

Es stellt sich heraus, dass fette Öle, stark ausraffinierte Öle und synthetische Öle unter den Versuchsbedingungen deutlich korrosiv auf Cd-Ni sind. Während einer dreistündigen Korrosionsprobe bei 130°C tritt auch eine ziemlich starke Alterung des Öles auf. Diejenigen Öle, welche korrosiv sind, hatten nach der Probe nämlich eine merkliche Säurezahl.

Säurezahl nach
der Probe

Weissöl P 36	8,5
Paraffin	5,3
Synth. Öl E 50 = 18	0,5
Synth. Bright Stock	0,5
Rizinusöl	5,2
88% Rectiflow. Öl +	
12% Voltol	0,5

GEPLANTE WEITERE UNTERSUCHUNG:

Wir können nunmehr die Stoffe, welche für den Schmieröluntersuchungsplan synthetisiert werden, auf Korrosion prüfen.

September 1943.

III. KONSTITUTION VON SCHMIERÖLEN.

(Dr. G. W. Nederbragt)

UNTERSUCHUNGSTHEMA: DAS CHROMATOGRAPHIEREN VON MINERALÖLEN.

EINLEITUNG:

In früheren Versuchen wurde die Aktivität verschiedener Erden verglichen, indem geprüft wurde wieviel Oktadecylbenzen diese Erden aus einer Lösung in aromatifreiem Benzin adsorbieren. Dabei wurde immer von Lösungen mit 0,020 g Oktadecylbenzen per cm³ ausgegangen. Jetzt wurde für eine einzige Erde, nämlich Floridin, geprüft wie die Menge adsorbiertes Oktadecylbenzen mit der Konzentration dieses Stoffes in der Lösung zusammenhängt; d.h. es wurden einige Punkte der Adsorptionsisotherme von 20°C bestimmt. Vorher war jedoch das bei den früheren Versuchen verbrauchte Oktadecylbenzen aus den Erden zurückzugewinnen und zu reinigen.

ZUSAMMENFASSUNG DER UNTERSUCHUNG:

Durch Soxlet-Extraktion mit aromatifreiem Benzin wurde das Oktadecylbenzen einigermaßen verunreinigt aus den Erden zurückgewonnen. Es ist nicht unmöglich, dass die Verunreinigungen durch Polymerisation entstanden sind. Durch wiederholte Umkristallisierung aus Benzol-Butanon bei etwa -30°C wurde ein gereinigtes Produkt erhalten. Damit wurden einige Punkte der Adsorptionsisotherme von 20°C bestimmt. Als Lösungsmittel wurde dabei Isooktan verwendet. Es wurden Lösungen mit den in der ersten Spalte von untenstehender Tabelle genannten Konzentrationen hergestellt. Von den beiden ersten Lösungen wurden 20 cm³ mit 5 g Erde, von den übrigen Lösungen 40 cm³ mit 10 g Erde geschüttelt. Die Erde war bei 300°C aktiviertes Floridin.

Von den Lösungen, die nach dem Schütteln der Erden abfiltriert werden konnten, wurden die Oktadecylbenzen-Konzentrationen durch Eindampfen und Wägen bestimmt.

Dass die auf diese Weise gefundenen Konzentrationen richtig sind, ging hervor aus der Untersuchung von zwei der Lösungen vor Erdebehandlung; für die Lösung mit 0,0400 g per cm³ wurde 0,0398 g per cm³ gefunden und für die Lösung mit 0,0050 g per cm³ gerade 0,0050 g per cm³.

002984

III - 149 -

<u>Oktadecylbenzen in Lösung</u>		<u>Oktadecylbenzen</u>
<u>vor Erde-</u> <u>behandlung</u>	<u>nach Erde-</u> <u>behandlung</u>	<u>adsorbiert</u> <u>pro Gramm</u> <u>Erde</u>
<u>g/cm³</u>	<u>g/cm³</u>	
0,0800	0,0700	0,040
0,0400	0,0308	0,037
0,0200	0,0102	0,039
0,0100	0,0045	0,022
0,0050	0,0008	0,017

Aus den Konzentrationen der Lösungen vor und nach Erdebehandlung konnten die Mengen an der Erde adsorbiertes Oktadecylbenzen berechnet werden. Bei der Rückgewinnung des Oktadecylbenzens nach Ablauf dieser Versuche wurde die Ausbeute bestimmt. Lange nicht alles Oktadecylbenzen war zurückgewonnen, ein Teil scheint von der Erde hartnäckig festgehalten zu werden.

GEPLANTE WEITERE UNTERSUCHUNG:

Es soll näher geprüft werden in welcher Masse an einer aktiven Erde wie Floridin adsorbiertes Oktadecylbenzen Verwandlungen unterliegt.