

000718

30 / HBG

37

G E H E I M .

Amsterdamer Laboratorium der N.V. De  
Bataafsche Petroleum Maatschappij

Monatsbericht Mai 1942

UNTERSUCHUNGEN ARBEITSPLAN RHENANIA  
OSSAG MINERALCELWERKE A.G.

## S C H L U S S E L

=====

	<u>Seite</u>
IA Analyse und Kennzeichnung von festen Paraffinkohlenwasserstoffen.	23 - 34
B Analyse von Spaltdestillaten, Trennung von $\alpha$ , $\beta$ , $\gamma$ und Di-Olefinen.	15 - 21
C Einfluss von Spaltbedingungen auf die Polymerisationsfähigkeit und Viskosität der Syntheseöle.	- -
D Einfluss der Polymerisationsbedingungen auf die Synthese.	- -
E Trennung von Spaltdestillaten in wasserstoffarme und wasserstoffreiche Komponenten und deren Einfluss auf die Polymerisation.	- -
F Behandlung von Spaltdestillaten mit selektiven Lösungsmitteln.	- -
II Verbesserung der Schmierwirkung und Hochdruckeigenschaften von Mineralölen durch Dopezusatz.	- -
III Konstitution von Schmierölen.	7 - 16
IV Voltolisierung.	- -
V Papierleimung.	1 - 6

Mai 1942.

I A - 23

I. A ANALYSE UND KENNZEICHNUNG VON FESTEN  
PARAFFINKOHLENWASSERSTOFFEN.

(Allgemein)  
(Dr. W. M. Mazee)

Neben der Kennzeichnung natürlicher Paraffine durch Methoden, wie z.B. die Ringanalyse, ist grundsätzlich eine andere Arbeitsweise denkbar, wobei man nicht durch statistische Methoden versucht die Zusammensetzung eines komplexen Gemisches festzulegen, sondern dagegen gerade die physikalischen Konstanten individueller reiner Kohlenwasserstoffe bekannter Struktur studiert. Dennoch kann man versuchen durch Studium von Mischungen derartigen Komponenten nähere Einsicht in die natürlich vorkommenden komplizierten Gemische zu gewinnen.

Mit Rücksicht hierauf und wegen des grossen Interesses, das die Rhenania für eine Unterscheidung zwischen normalen und iso-Paraffinen hat, erschien es uns der Mühe wert eine Anzahl Daten zu ordnen, die im Laufe der letzten Jahre im Laboratorium gesammelt worden sind. Diese Daten wurden bei einer ausführlichen Untersuchung über die Eigenschaften reiner Paraffinkohlenwasserstoffe erhalten. Es wurde dabei eine Anzahl hochemolekularer, normaler und verzweigter Paraffinkohlenwasserstoffe bereitet und sehr genau auf ihre physikalischen Konstanten untersucht. Verschiedene Konstanten haben wir mehrere Male bestimmt, oft unter Anwendung weitergereinigter Präparate.

Die bereiteten und untersuchten Kohlenwasserstoffe sind:

n. Heptakosen	C <sub>21</sub> H <sub>44</sub>
n. Triakosen	C <sub>23</sub> H <sub>48</sub>
n. Tetraakosen	C <sub>27</sub> H <sub>50</sub>
n. Oktakosen	C <sub>28</sub> H <sub>58</sub>
n. Triakonten	C <sub>30</sub> H <sub>62</sub>
n. Hentriakonten	C <sub>31</sub> H <sub>64</sub>
n. Tetratriakonten	C <sub>34</sub> H <sub>70</sub>
n. Pentatriakonten	C <sub>35</sub> H <sub>72</sub>
n. Hexatriakonten	C <sub>36</sub> H <sub>74</sub>
n. Tritetraakonten	C <sub>43</sub> H <sub>88</sub>
2-Methyltrikosen	C <sub>24</sub> H <sub>50</sub>
2.2-Dimethyl-n-Dokosan	C <sub>24</sub> H <sub>50</sub>
13-Methylpentakosan	C <sub>26</sub> H <sub>54</sub>
10-Nonyl-nonadekan	C <sub>26</sub> H <sub>58</sub>
7.12-Dimethyl 9.10-di-n-hexyloktadekan	C <sub>32</sub> H <sub>66</sub>
1-Cyclohexyl-n-oktadekan	C <sub>24</sub> H <sub>48</sub>
1-Cyclohexyl-2-hexhydrobenzylheptadekan	C <sub>30</sub> H <sub>58</sub>

Die nachfolgenden Eigenschaften wurden (nicht immer von allen obenaufgeführten Kohlenwasserstoffen) bestimmt:

- 1) Siedepunkte bei Drucken variierend von 1 - 7 mm
- 2) Verdampfungswärmen, berechnet aus 1)
- 3) Schmelzpunkte
- 4) Spez. Gewichte der Kohlenwasserstoffe in flüssigem Zustande bei 2 verschiedenen Temperaturen
- 5) Spez. Gewichte der Kohlenwasserstoffe in festem Zustande mit Rücksicht auf das Auftreten eines Uebergangspunktes (dieses spez. Gewicht wurde nur bei einigen Kohlenwasserstoffen bestimmt)
- 6) Bruchungsindizes bei den unter 4) angewandten Temperaturen
- 7) Viskositäten bei verschiedenen Temperaturen
- 8) Ärllinpunkte
- 9) Spez. Wärmen bei verschiedenen Temperaturen in flüssiger und fester Form
- 10) Transformationswärmen insoweit die Kohlenwasserstoffe einen Uebergangspunkt besitzen.
- 11) Schmelzwärmen.

Weiter wurden noch zwei Kohlenwasserstoffe ( $n.C_{21}H_{44}$  und  $C_{22}H_{50}$ ) bei einer Temperatur zwischen  $20^{\circ}C$  und dem Schmelzpunkt einer Röntgenuntersuchung unterzogen. Diese Untersuchung wurde auf unserem Wunsch von Prof. Dr. J. M. Rijvoet ausgeführt, mit Rücksicht auf bestimmte in der Literatur vorkommende Daten (Müller), die nicht mit unseren Beobachtungen übereinstimmen.

Schliesslich wurde eine Anzahl orientierende Messungen an einigen Gemischen reiner Kohlenwasserstoffe verrichtet um festzustellen, ob dabei Mischkristallbildung oder aber ein Eutektikum auftritt.

Wir haben jetzt aus den bei den obenangeführten Untersuchungen erhaltenen Daten eine Wahl gemacht und verrichten augenblicklich noch etwas experimentelle Arbeit zur Erhaltung einiger fehlenden Angaben und zur Beseitigung einiger Ungewissheiten. In kurzem werden wir damit fertig sein und das Ganze zu einem zusammenfassenden Bericht verarbeiten können.

MAY 1942.

I A - 25 -

I A. ANALYSE UND KENNZEICHNUNG VON FESTEN  
PARAFFINKOHLENWASSERSTOFFEN.

(Dr. J. J. Leendertse)

UNTERSUCHUNGSTHEMA :

Die genaue Elementaranalyse von Kohlenwasserstoffmischungen.  
(Fortsetzung von Seite I A 22)

EINLEITUNG.

Nachdem wir in unserem ersten Monatsbericht über dieses Thema (Siehe Märzbericht I A 12) die wichtigsten Punkte betreffend Apparatur und Arbeitsweise zur genauen Bestimmung des Kohlenstoff- und Wasserstoffgehaltes angegeben hatten, besprachen besprachen wir im Aprilbericht (I A 20) die Wägungen, und zwar besonders die Eichung der Gewichte, die Kontrolle der Waage und die Behandlungsweise der Absorptionsröhrchen im Zusammenhang mit Feuchtigkeits- und Fetthäutchen und dgl.

Sorgfältige Behandlung der Röhrchen und genaue Wägung sind jedoch nicht genügend; die Tatsache, dass die Wägungen in der Luft ausgeführt werden, macht es erforderlich eine Anzahl Korrekturen anzubringen. Unsere Untersuchung richtete sich nunmehr auf diese Korrekturen, die im folgenden kurz besprochen werden.

Neben der Ausführung einer Serie Berechnungen und Bestimmungen, mit dem Zweck die Bedeutung dieser Korrekturen für unsere Analysengenauigkeit kennen zu lernen, bzw. die Korrekturberechnung zu ermöglichen, wurde die Verbrennungsapparatur der gründlichen Vorbehandlung unterzogen, die notwendig ist bevor man zur eigentlichen Analyse schreiten kann.

ZUSAMMENFASSUNG DER UNTERSUCHUNG.

a) Die Korrektur der beobachteten Gewichts-differenzen.

Zur Erzielung der verlangten Genauigkeit der Analyse-ergebnisse von etwa 0,02 - 0,03% ist es notwendig alle Gewichte und Gewichts-differenzen auf Vakuum zu beziehen :

1. Beim Abwägen der Menge zu analysierenden Stoffes, was in der Regel derart erfolgt, dass man gleich nacheinander das leere und das gefüllte Schiffchen wägt, gilt, dass das Gewicht des Stoffes im Vakuum = die beobachtete Gewichts-differenz vor und nach der Füllung des Schiffchens, abzüglich des Aufwärtsdruckes, den die bei dieser Differenz gehörigen Gewichte empfinden und zuzüglich des Aufwärtsdruckes, den der abgewogene Stoff empfindet.

Dass diese Korrekturen nicht vernachlässigbar sind, geht deutlich aus der Tatsache hervor, dass beim Abwägen von 300 mg Stoff die Differenz im Aufwärtsdruck der Gewichte (Gewichtensatz aus Aluminium) etwa 0,13 - 0,15 mg beträgt (abhängig von Temperatur, Barometerstand und Feuchtigkeit), während der Aufwärtsdruck des abgewogenen Stoffes sogar 0,4 - 0,5 mg beträgt (spez. Gew. des Stoffes etwa 0,8).

2. Für die Gewichtszunahme des Wasserempfängers und der Wasser- und Kohlensäure-Absorptionsgefässe kommt man zu der folgenden allgemeinen Gleichung:  
Gewichtszunahme der Gefässe (im Vakuum) = Beobachtete Gewichtszunahme der Gefässe, abzüglich der Zunahme im Aufwärtsdruck der benutzten Gewichte und zuzüglich der Gewichtsabnahme des in den Gefässen vorhandenen Gases.

Diese Gleichung trifft nur zu, wenn das Aussenvolumen der Absorptionsgefässe und der bei der Wägung benutzten Tara-gefässe gleich ist (mit Rücksicht hierauf und auch auf eventuell Differenzen in Feuchtigkeitshaut wurde auf diese Gleichheit grosse Sorgfalt verwendet). Die Gleichung lehrt, dass der Einfluss von Differenzen in Barometerstand, Temperatur und Feuchtigkeitsgehalt der Luft bei den Wägungen vor und nach der Verbrennung auf die Korrektur für die Aufwärtsdruckdifferenz der Gewichte bis zu einem Minimum zu beschränken ist, indem man auch das Gewicht der Absorptionsgefässe und zugehörigen Tararöhrchen möglichst gleich macht. (Auch in dieser Hinsicht trafen wir die nötigen Massnahmen.) Diese Korrektur beträgt dann bei Bildung von 350 mg  $H_2O$  etwa 0,1 - 0,2 mg; bei Bildung von 1000 mg  $CO_2$  etwa 0,4 - 0,5 mg (alles berechnet für Aluminiumgewichte).

Von verhältnismässig grösserer Wichtigkeit ist die Korrektur für die Gewichtsabnahme des Gases in den Gefässen. Bei der Berechnung spielt sowohl eine eventuelle Veränderung im spez. Gewicht des Gases (Barometer, Temperatur und Feuchtigkeit) wie eine Veränderung des Gasvolumens durch Volumenänderung der Absorptionsmittel bei Aufnahme von  $H_2O$  und  $CO_2$  eine Rolle.

Die benötigten Daten für die Volumenänderung der Absorptionsmittel wurden zunächst der Literatur <sup>1)</sup> entnommen und durch einige ungenügende Messungen kontrolliert. (Die Volumenänderung des Magnesiumperchlorats beträgt 0,60 ccm/g  $H_2O$ ; die des Natronasbestes 0,45 ccm/g  $CO_2$ .) Die Bedeutung dieser Korrektur leuchtet ein, wenn man bedenkt, dass bei einer normalen Analyse z.B. 800 mg  $CO_2$  aufgefangen wird; hierdurch nimmt das Gasvolumen des  $CO_2$ -Absorptionsröhrchens um 0,36 ccm ab, was bei Anwesenheit von Luft eine Gewichts-differenz von etwa 0,4 mg bedeutet.

Das Berechnen des Gewichtes des in den Absorptionsröhrchen befindlichen Gases impliziert die Kenntnis des Gas-

<sup>1)</sup> Siehe z.B. F. D. Rossini, J. Res. Nat. Bur. Standards 6, 1939 (1931)

volumens der Röhren, wie auch der in den Röhren herrschenden Temperatur und des Barometerstandes im Augenblick, dass diese geschlossen werden. (Betreffend die Bestimmung des Gasvolumens siehe unten.)

Während bei der Messung des Gasvolumens eine Genauigkeit von etwa 0,5 ccm genügt, soll dem Barometerstand und der Temperatur mehr Aufmerksamkeit gewidmet werden, falls die Röhren mit Luft gefüllt sind: das Gasvolumen unserer normalen Absorptionsröhren beträgt normalerweise 10-15 ccm, so dass eine spez. Gewichts-differenz der Luft von 0,1 bereits eine Differenz von etwa 1 - 1,5 mg in Gewicht mit sich bringt. Aus einer Anzahl diesbezüglicher Messungen ist zu schliessen, dass man nur dann zuverlässige Ergebnisse erhält, wenn die Absorptionsröhren gleich vor dem Schliessen längere Zeit (z.B. 2 Stunden) auf konstanter oder nur sehr langsam verändernder Temperatur aufbewahrt worden sind. Schnelle Temperaturwechselungen der Umgebungsluft, ebenso wie Wärmestrahlung (Brenner in der Umgebung, Sonnenlicht) vor dem Schliessen, sind völlig zu vermeiden.

Die Bedeutung der Anwendung der obengenannten Korrektur ist deutlich aus dem nachfolgenden Zahlenbeispiel einer fiktiven Analyse ersichtlich: ausgehend von 300 mg Stoff (in Luft beobachtetes Gewicht; spez. Gewicht des Stoffes 0,775) wurden aufgefangen: 400 mg Wasser [Gewichtsdifferenz beobachtet in Luft und verteilt über den Wasserempfänger mit Volumen 9 ccm (360 mg) und das erste MgC<sub>2</sub>-Röhren mit Gasvolumen 14,5 ccm (40 mg)] und 1000 mg CO<sub>2</sub> (Gewichtsdifferenz in Luft, alles im ersten Natrienasbestgefäß aufgefangen). Wir berechneten darauf die korrigierten Wasserstoff- und Kohlensäure-Ergebnisse der Analyse bei verschiedenen Barometerständen, Temperaturen und Feuchtigkeitsgraden während der Wägungen. Die Resultate sind in untenstehender Tabelle zusammengefasst:

TABELLE I.

Spez. Gew. der Luft bei Wägung		Bei Gasfüllung der Röhren mit Luft		Bei Gasfüllung der Röhren mit Wasserstoff	
Vor Vorbrunnung	Nach Vorbrunnung	% H	% C	% H	% C
Ext. am niedrig (740 mm, 30°C 100% Feuchtigkeitskoeff.)	Extrem niedrig (740 mm, 30°C, 100% Feuchtigkeitskoeff.)	14,93	90,86	14,90	90,84
Extrem hoch (780 mm, 10°C, 0% " )	Extrem hoch (780 mm, 10°C, 0% " )	14,92	90,87	14,90	90,82
" niedrig (740 mm, 30°C, 100% " )	" " (780 mm, 10°C, 0% " )	14,79	90,69	14,89	90,82
" hoch (780 mm, 10°C, 0% " )	" niedrig (740 mm, 30°C, 100% " )	15,06	91,07	14,91	90,84
Ohne Anwendung von Korrekturen		14,83	90,95		

b) Ersatz der Luft in den Absorptionsröhrchen durch Wasserstoff.

Ersatz von Luft durch Wasserstoff lässt das Gewicht der Gasfüllung bis zu ungefähr 1 mg zurückgehen. Es ist klar, dass die Volumenveränderung der Absorptionsmittel und eventuelle Veränderung in Temperatur und Barometerstand keinen wesentlichen Einfluss mehr auf dieses Gewicht ausüben.

Da es in Bezug auf die Zuverlässigkeit der Ergebnisse jedoch von wesentlicher Bedeutung ist, dass die Luft immer vollständig durch Wasserstoff verdrängt wird und unsere Versuche zeigten, dass etwa  $2\frac{1}{2}$  Stunden nötig sind um ein konstantes Gewicht der Röhrchen zu erzielen, erscheint uns diese Behandlung weniger geeignet, umso mehr als sie doch die Korrekturberechnung nicht ganz in Fortfall kommen lässt, und die Wasserstoffbehandlung zweifellos eine Quelle experimenteller Fehler bleiben würde.

Das Arbeiten mit einer Luftfüllung der Röhrchen verdient denn auch u.E. den Vorzug. Durch Berechnen und Zusammenstellen einer Anzahl Tabellen haben wir die Korrekturberechnung noch bedeutend vereinfachen und beschleunigen können.

c) Die Bestimmung des Volumens der Gasfüllung der Absorptionsröhrchen.

Diese kann grundsätzlich dadurch erfolgen, dass man die Gefäße nach Füllung mit Luft eines bekannten spez. Gewichtes wägt, darauf die Luft gründlich durch  $H_2$  verdrängt und wieder wägt (siehe auch unter b). Die Gewichts-differenz in mg ist das gesuchte Gasvolumen  $x$  (das spez. Gew. der Luftfüllung bei der ersten Wägung, abzüglich des spez. Gewichtes der Wasserstofffüllung). Auf diese Weise wurden die Gasvolumina aller zu benutzenden Gefäße bestimmt.

d) Einige Vorbereitungen, die den eigentlichen Analysen vorangehen.

Bei der Ingebrauchnahme der neuen, möglichst gut gereinigten Apparatur war es nötig alle Unterteile von Feuchtigkeit, Kohlenstoff und organischem Material zu befreien. Dazu wurden alle Unterteile, insofern die Konstruktion sich dazu eignete, längere Zeit ausgeglüht. Auch musste das Kupferoxyd im Verbrennungsrohr wiederholt reduziert und neu oxydiert werden zur Entfernung von eingeengtem Kohlenstoff. Die Reinheit der Apparatur wird durch Glimmstromerz kontrolliert.

SCHLUSSFOLGERUNGEN.

Zur Ermittlung genauer Ergebnisse ist es notwendig die Wägungen zu korrigieren mit Rücksicht auf den Aufwärtsdruck der Luft und die Veränderung des Volumens der Absorptionsmittel bei Aufnahme von  $H_2O$  und  $CO_2$ . Dazu wurde eine Anzahl Berechnungen und Bestimmungen ausgeführt und wurden zur Vereinfachung der Korrekturberechnung Tabellen zusammengestellt.

Es hat sich weiter herausgestellt, dass es schliesslich von wenig Nutzen ist vor der Wägung die Luftfüllung der Absorptionsröhrchen durch Wasserstoff zu ersetzen.

Die Verbrennungsapparatur wurde gründlich von Feuchtigkeit, Kohlenstoff und organischen Verbindungen befreit und auf deren Abwesenheit kontrolliert.

GEPLANTE WEITERE UNTERSUCHUNG :

Ausführung einer umfangreichen Serie Versuchsanalysen mit einem Kohlenwasserstoff unverdächtigter Reinheit (Hexadekan).

MAI 1942.

I A 30

TEIL A. ANALYSE UND KENNZEICHNUNG VON FESTEN  
PARAFFINKOHLENWASSERSTOFFEN.

(Dr. J.J. Leendertse)

UNTERSUCHUNGSTHEMA : DIE BESTIMMUNG DES WASSERGEHALTES VON OELN  
UND ANILIN.Einleitung :

Aus unserer bisherigen Untersuchung betreffend die genaue Bestimmung des Anilinpunktes (Monatsberichte über Februar-April 1942) geht hervor, dass Anwesenheit von Feuchtigkeit im für die Bestimmungen benutzten Anilin von grossem Einfluss auf die Anilinpunktsergebnisse ist. (Eine Differenz von 0,1% im Feuchtigkeitsgehalt entspricht einer Differenz von etwa 0,5°C in den Anilinpunktswerten.) Da ausserdem eine gründliche Trocknung des Anilins sich als sehr schwierig erwies, macht sich ein Bedürfnis fühlbar an einer Bestimmungsmethode für die Wassermenge, die nach der vorher beschriebenen Reinigung und Trocknung des Anilins in unseren Präparaten zurückgeblieben war.

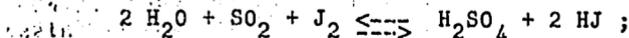
Es ist jedoch auch aus anderen Gründen nützlich, eine gute Wasserbestimmung ausfindig zu machen, besonders für diejenigen Produkte, die als Grundstoff für die Erprobung und Verbesserung der Ringanalyse dienen sollen und deswegen sehr genau zu analysieren sind. Die Anwesenheit von Wasser wird nl. bald die genaue Messung verschiedener physikalischen Konstanten ungünstig beeinflussen. Als Beispiel diene, dass man von 0,1% Wasser einen Einfluss von etwa 1% im Molekulargewicht (wenn dasselbe 200 beträgt) und von etwa 4% (wenn es 700 ist) erwarten kann; auch bei der genauen Bestimmung der Refraktion, des spez. Gewichtes und des H- und C-Gehaltes ist ein derartiger Wassergehalt meistens noch störend.

Für unseren Zweck wird eine Genauigkeit der Wassergehaltswerte bis auf 0,01 - 0,02% reichlich genügen; in den meisten Fällen wird man sogar nur wissen wollen, ob in den Produkten nicht mehr als 0,01 - 0,02% Wasser anwesend ist.

Zum Obenstehenden ist zu bemerken, dass, wie die Literatur erwarten lässt, die Löslichkeit von Wasser in den meisten Kohlenwasserstoffen und deren Gemische 0,01 - 0,02% nicht übersteigt. Dass wir trotzdem in einzelnen Fällen doch für diese Produkte eine Wasserbestimmung ausführen möchten, hängt damit zusammen, dass besonders nach Behandlungen, bei denen das Oel mit Wasser oder wasserhaltigen Flüssigkeiten in Berührung kommt (z.B. beim Auswaschen nach Extraktion) bisweilen winzige Wassertropfchen zurückbleiben, die sich dem Auge leicht entziehen.

ZUSAMMENFASSUNG DER UNTERSUCHUNG :

Zur Ausführung der Wassorbestimmungen wählten wir die Methode von Fischer <sup>1)</sup>, die nach diesem Autor grundsätzlich auf die folgende Reaktion beruhen soll :



unter Zusatz von Pyridin verläuft die Reaktion ganz nach rechts <sup>2)</sup>. Man titriert den zu untersuchenden Stoff (nach Lösung in wasserfreiem Methylalkohol) mit einer Lösung von  $\text{SO}_2$ ,  $\text{J}_2$  und Pyridin in Methylalkohol, bis die Farbe der Flüssigkeit deutlich ins Braune umschlägt.

Bei Anwendung dieser Methode liessen sich jedoch verschiedene Schwierigkeiten gelten, die uns nach einer orientierenden Untersuchung veranlassten, die Ausführungsart abzuändern. Die Abänderungen bezogen sich auf :

- a) die Bereitung der Titerflüssigkeit;
- b) das bei der Titration der zu untersuchenden Stoffe zu benutzende Lösungsmittel;
- c) die Wasserbestimmung in dunklen Oelen.

Mit Rücksicht auf das in der Einleitung über die Genauigkeit Gesagte versuchten wir nicht, genauere Ergebnisse als 0,01 - 0,02% zu erhalten.

a) Die erste Abänderung bezog sich also auf die Bereitung der Titerflüssigkeit und zwar besonders auf die Art und Weise von Trocknen des benötigten Pyridins. Es stellte sich heraus, dass die grosse Wassermenge, die im als Ausgangsprodukt benutzten Handelspräparat vorhanden ist, schnell und zweckmässig entfernt werden kann durch azeotropische Destillation mit Benzol, mit nachträglicher Fraktionierung des restierenden Benzol-Pyridin-Gemisches.

<sup>1)</sup> K. Fischer, Angew. Chemie 48, 394 (1935)

<sup>2)</sup> Nach eingehendem Studium der Methode von Fischer kamen Smith, Bryant und Mitchell, J. Amer. Chem. Soc. 61, 2407 (1939) zu einem anderen Reaktionsschema.

b) Ein weiterer wichtiger Punkt war die Abänderungen im bei den Titrationen benutzten Lösungsmittel für die untersuchten Stoffe. Fischer riet hierfür auch Methylalkohol, ebenso wie in der Titerflüssigkeit selbst. Wir stellten jedoch schon bald fest, dass gegen diesen Stoff viel einzuwenden ist: trockner Methylalkohol zieht sehr schnell grosse Mengen Feuchtigkeit aus der Atmosphäre an, wodurch die Titrationsergebnisse stark von der Titrationsgeschwindigkeit beeinflusst werden; auch ist Methylalkohol ein schlechtes Lösungsmittel für die schwereren Oelfraktionen. Nach einer Anzahl Versuche in einer anderen Richtung entschlossen wir uns zum Gebrauch von Benzol, dem Anilin zugesetzt worden war. Benzol an sich ist nicht immer genügend, da mit diesem Stoff als Lösungsmittel in manchen Fällen während der Titrationen eine ungenügende Mischbarkeit der Titerflüssigkeit und des Kolbeninhalts hervortrat. Das Verhältnis Benzol : Anilin kann nach Umständen gewählt werden; meistens benutzten wir für die Wasserbestimmungen 10 g Oel, gelöst in einer Mischung von 25 ccm trockenem Benzol und 10 ccm Anilin; übrigens wird man vorzugsweise die Anilinmenge nicht zu gross wählen (bei der Analyse von Anilin an sich benutzten wir selbstverständlich nur Benzol als Verdünnungsmittel).

Wie auch Fischer für Methylalkohol vorschreibt, wird der Einfluss der im Lösungsmittelgemisch vorhandenen Feuchtigkeit durch einen Blindversuch ausgeschaltet.

Die bisher nach der so abgeänderten Methode erhaltenen Ergebnisse waren sehr zufriedenstellend. So fanden wir z.B. für den Wassergehalt von nicht eigens getrocknetem n-Heptan 0,01%, für durch vollständige Hydrierung von Erdölfraktionen erhaltene Oele 0,00%. Auch der Wassergehalt der jetzt von uns für Anilinpunktsbestimmungen benutzten Anilinpräparate erwies sich als etwa 0,05% oder niedriger.

Um einen Eindruck der Reproduzierbarkeit der Titrationen zu geben, entnehmen wir unseren experimentellen Daten die nachfolgenden Serien Ergebnisse:

Titrierte Flüssigkeit (25 ccm)	Anzahl ccm verbrauchte Titerflüssigkeit bei fünf aufeinanderfolgenden Bestimmungen	ccm durchschnittlich
1. Benzol, chemisch rein, getrocknet auf $MgClO_4$	0,3 - 0,4 - 0,3 - 0,3 - 0,3	0,32
2. Mischung von 400 ccm Benzol (wie 1) und 100 ccm Anilin	1,5 - 1,7 - 1,7 - 1,6 - 1,7	1,64
3. Mischung wie unter 2 genannt, in der pro 25 ccm 7,6 mg Wasser gelöst worden sind	4,9 - 5,1 - 4,9 - 4,9 - 5,0	4,96
4. Mischung wie unter 3 genannt, in der pro 25 ccm 16,37 mg Wasser gelöst worden sind	9,6 - 9,2 - 9,2 - 9,2 - 9,2	9,28

Aus den unter 2 und 3 genannten Serien Messungen ist die Stärke der Titerlösung abzuleiten: 1 ccm ist äquivalent mit 2,29 mg  $H_2O$ ; in gleicher Weise folgt aus 2 und 4: 1 ccm ist äquivalent mit 2,14 mg  $H_2O$ . Der Wassergehalt des Benzols ist also 0,003%; der des Anilins 0,06%.

c) Es treten jedoch neue Schwierigkeiten auf, sobald der Wassergehalt dunkelfarbiger Produkte bestimmt werden muss. Fischer rät die Oele mit wasserfreiem Methylalkohol auszuschüteln und darauf die Methylalkoholschicht zu titrieren. Wir bemerkten oben schon, dass der Gebrauch von Methylalkohol Nachteile hat, und diese machen sich in diesem Falle besonders geltend. Mit Rücksicht darauf prüften wir die Möglichkeit, das Wasser aus den dunklen Produkten durch azeotropische Destillation mit Benzol zu entfernen, mit nachträglicher Titration des destillierten Benzols in der üblichen Weise. Auch dabei waren die Ergebnisse sehr befriedigend; eine Genauigkeit der Werte bis auf 0,01 - 0,02% war gut erzielbar.

Nähere Einzelheiten betreffend die Methode werden im endgültigen Bericht über dieses Thema gegeben werden.

SCHLUSSFOLGERUNG.

Mit Rücksicht auf die Tatsache, dass kleine Mengen Wasser manchmal die genaue Analyse von Kohlenwasserstoffmischungen stören können, wurde die Wasserbestimmungsmethode nach Fischer in Studium genommen und der Untersuchung von Erdölfraktionen und verwandten Produkten angepasst.

Die von uns angewandte abgeänderte Form ermöglicht eine schnelle Bestimmung des Wassergehaltes mit einer Genauigkeit von  $\pm 0,01 - 0,02\%$ .

GEPLANTE WEITERE UNTERSUCHUNG.

Die Untersuchung betreffend die Bestimmung des Wassergehaltes von Oelen und Anilin ist mit diesem Bericht abgeschlossen. Wir werden die beschriebene Bestimmungsmethode zur Kontrolle des Wassergehaltes in den Fällen anwenden, wo Gefahr vor Anwesenheit störender Wassermengen in den Produkten besteht.

Mai 1942.

I B -15 -

I B ANALYSE VON SPALTDESTILLATEN:  
TRENNUNG VON  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ -OLEFINEN UND  
DIOLEFINEN.

(Ir. J. Verheus)

UNTERSUCHUNGSTHEMA: Die Oxydationsgeschwindigkeit unge-  
sättigter Kohlenwasserstoffe mit  
Peressigsäure.

Die Messung der Oxydationsgeschwindigkeit.

EINLEITUNG:

Nachdem wir die nötigen Vorbereitungen für die Ausführung der Oxydationsversuchen getroffen hatten, sind wir zur Messung der Oxydationsgeschwindigkeitskonstante für die Reaktion von Peressigsäure mit reinen Olefinen geschritten. Um mit der Methodik vertraut zu werden, wurden diese Messungen auf die von Stuurman<sup>1)</sup> vorgeschriebene Weise ausgeführt. An erster Stelle wollten wir feststellen ob tatsächlich eine grosse Differenz in Oxydationsgeschwindigkeit besteht zwischen normalen Olefinen mit endständigen Doppelbindung einerseits und denen mit der Doppelbindung an der  $\beta$  oder  $\gamma$ -Stelle andererseits; einige von Stuurman gegebenen Resultate scheinen n. diese Voraussetzung zu rechtfertigen.

K.  $10^3$  (25,8°C)

n. Penteen-1	4.3
n. Hexen-1	4.9
n. Hepten-1	5.5
n. Buten-2	93
n. Penten-2	94
n. Hexen-2	99
n. Hexen-3	129

Wir machten unsere Versuche mit den Bandisomeren des n. Heptens. Infolge des Auftretens einer cis-trans Isomerie bei n-Hepten-2 und n-Hepten-3 ist es dabei schwer die Reinheit der Präparate zu beurteilen, während wir auch im ungerissen sind über eine eventuelle Differenz in Oxydationsgeschwindigkeit zwischen Stereoisomeren, die von dem selben Bandisomere abgeleitet sind.

Um trotzdem über Daten eines sehr reinen Olefins, das keine cis-trans-Isomerie aufweist und ausserdem eine grosse Oxydationsgeschwindigkeit besitzt, zu verfügen, haben wir das

<sup>1)</sup> Diss. Delft 1936, Seite 37-38

2.3 Dimethylbuten-1 mituntersucht.

Unsere Versuche haben wir stets mit nahezu äquivalenten Konzentrationen des Olefins und der Peressigsäure ausgeführt. In diesem Falle ergibt die allgemeine Gleichung einer Bimolekularreaktion:

$$K.t = \frac{1}{a-b} \ln \frac{b(a-x)}{a(b-x)}$$

(wo a = Anfangskonzentration Peressigsäure und b = Anfangskonzentration Olefin) ungenaue Resultate.

Es ist daher besser und einfacher mit der folgenden Gleichung zu arbeiten:

$$K.t = \frac{1}{c-x} - \frac{1}{c}, \text{ wo } c = \frac{a+b}{2}$$

#### Zusammenfassung der Untersuchung.

Wir bestimmten auf die von Stuurman angegebene Weise die Geschwindigkeitskonstante für die Oxydation einiger Alkenen mit Peressigsäure. Die Ergebnisse dieser Versuche sind in untenstehender Tafel zusammengefasst:

Versuch Nr.	Kohlenwasserstoff	Reaktionskonstante $K \cdot 10^3$ Milieu: Eisessig. Temp. : 25.0°C	$K \cdot 10^3$ (durchschnittlich)
1027	n. Hepten-1	5,7	
1034	"	6,0	
1035	"	5,2	
1009	n. Hepten-2	92,4	5,6
1013	"	89,3	
1014	"	96,0	
1015	"	93,0	
1020	"	89,7	
1021	"	93,4	
1022	n. Hepten-3	97,2	92,3
1024	"	93,3	
1028	"	91,0	
1029	"	96,1	
1030	"	90,9	
1037	"	95,5	
1038	"	94,8	
1039	"	94,9	
1018	2-3 dimethylbuten-1	85,9	94,2
1019	"	84,5	
1023	"	84,6	
1025	"	88,4	85,9

Aus obenstehenden Daten ergibt sich, dass die Reaktionskonstante sich mit guter Reproduzierbarkeit bestimmen lässt. Wir haben den Eindruck bekommen, dass die wichtigste Fehlerquelle in der Bestimmungsweise der Anfangskonzentration der Peressigsäure liegt, nicht durch Extrapolierung der durch Titration ermittelten Peressigsäuregehalte in Mustern welche kurz nach Anfang des Versuches gezogen worden sind.

Der für n-Hepten-1 gefundene Wert stimmt gut mit dem von Stuurman gegebenen überein, während die Geschwindigkeitskonstante, des n-Heptens-2 in dem selben Gebiete liegt als die vom Autor untersuchten, unverzweigten  $\beta$ -Olefinen mit 5 und 6 C-Atomen.

Stuurman hat auch noch festgestellt dass eine ziemlich bedeutende Differenz in Oxydationsgeschwindigkeit besteht zwischen n-Hexen-2 und n-Hexen-3. Dagegen fanden wir für die entsprechenden Heptene nur eine geringe Differenz. Dies wäre vielleicht auf das nicht identisch sein der Präparate, was die Anzahl der darin vorkommenden cis-trans Isomere anbelangt, zurückzuführen. Im übrigen war das Präparat von n-Hepten-3 wahrscheinlich das wenigst reine der von uns untersuchten Alkenen, sodass wir Folgerungen in Bezug auf Differenzen in Oxydationsgeschwindigkeit zwischen  $\beta$ - und  $\gamma$ -Olefinen erst endgültig ziehen werden können sobald wir ein ganz reines Präparat von n-Hepten-3 untersucht haben.

Die Ergebnisse unserer Versuche mit n-Hepten-2 und n-Hepten-3 geben weiter noch keinerlei Anweisung dass eine bedeutende Differenz in Oxydationsgeschwindigkeit zwischen den Stereoisomeren besteht.

Die für das 2-3 Dimethylbuten-1 gefundene Geschwindigkeitskonstante ist eine Bestätigung der von Sturmen festgestellte Oxydationsgeschwindigkeitserhöhung eines  $\alpha$ -Olefins durch Einführung einer Methylgruppe an das sek. C-Atom dass an der Doppelbindung grenzt.

### SCHLUSSFOLGERUNGEN:

An Hand der Oxydationsversuche mit den Bandisomeren von n-Hepten hat es sich herausgestellt dass eine grosse Differenz in Oxydationsgeschwindigkeit besteht zwischen dem  $\alpha$ -Olefin einerseits und den  $\beta$ - und  $\gamma$ -Olefin andererseits.

Ein verzweigtes -Olefin mit einer an der Doppelbindung grenzenden Methylgruppe (2-Dimethylbuten-1) hat ein viel grössere Oxydationsgeschwindigkeit als ein unverzweigtes  $\alpha$ -Olefin.

### GEPLANTE WEITERE UNTERSUCHUNG:

An erster Stelle werden die für n-Hepten-2 und n-Hepten-3 gefundenen Geschwindigkeitskonstanten kontrolliert werden mittels Versuchen mit Präparaten dieser Alkenen, die wir speziell für diesen Zweck herstellen werden. Es wird bei diesen Synthesen dafür gesorgt werden dass keine Verunreinigung mit Bandisomeren stattfindet, während wir beabsichtigen Präparate mit wechselndem Verhältnis der Stereoisomeren herzustellen. Weiter werden Versuche gemacht werden mit verzweigten  $\beta$ -Olefinen, Diolefinen mit oder ohne konjugierte Doppelbindungen, und mit Cyclo-olefinen.

Was die technische Ausführung der Oxydationsversuche anbelangt, werden wir uns bemühen, die Bestimmung des Anfangswertes der Peressigsäurekonzentration auszubessern, und die Versuche in bedeutend kleinerem Umfang (mit 10 ccm statt 50 ccm Reaktionslösung) zu planen, das Letzte im Zusammenhang mit dem sehr beschränkten Vorrat Kaliumjodid der zu unserer Verfügung steht.

Mai 1942.

**I B ANALYSE VON SPALTBESTANDTEILEN;  
TRENnung VON  $\alpha, \beta, \gamma$ -OLEFINEN UND  
DI-OLEFINEN.**

I B- 10 -

**UNTERSUCHUNGSTHEMA: DIE OXYDATIONSGESCHWINDIGKEIT UNGESÄTTIGTER KOHLENWASSERSTOFFE MIT PERESSIGSÄURE.**

Die Bereitung der Kohlenwasserstoffe. (Fortsetzung von Seite I B 12-14).

1) Bereitung von 2-3-Dimethylbuten-1 (I. J. Verheus).

Um unsere Analysenmethoden erproben und weiter entwickeln zu können, ist es notwendig über eine Anzahl ungesättigter Kohlenwasserstoffe verschiedenen Typus, die entweder in reinem Zustande oder in Form synthetischer Gemische benutzt werden, zu verfügen.

Um festzustellen, ob die Bestimmung der Geschwindigkeitskonstante der Reaktion von Olefinen mit Peressigsäure zu reproduzieren ist, brauchten wir einen ungesättigten Kohlenwasserstoff, der leicht in sehr reinem Zustande zu erhalten ist, eine ordentlich grosse Oxydationsgeschwindigkeit besitzt und keine cis-trans-Isomerie aufweist. Wir haben dazu das 2-3-Dimethylbuten-1 gewählt, da davon ein Präparat vorhanden war, das erwarten liess dass es leicht durch Destillation zu reinigen sein würde. Dieses Präparat war n.l. wie folgt erhalten: bei Dehydratierung reinen Pinakolylalkohols über Aluminiumoxyd entstehen ausschliesslich 2-3-Dimethylbuten-1 und 2-3-Dimethylbuten-2. Diese Verbindungen, die keine cis-trans-Isomerie aufweisen, haben Siedepunkte von 56 bzw. 73°C, so dass sie in unseren normalen Kolonnen (mit etwa 20 theoretischen Böden) sehr gut zu trennen sind. Die Anwesenheit einer Methylgruppe an der endständigen Doppelbindung des 2-3-Dimethylbutens-1 lässt erwarten, dass das Olefin eine ziemlich grosse Oxydationsgeschwindigkeit besitzen wird. Das andere Isomere erscheint uns zu unserem Zweck weniger geeignet - obwohl der höhere Siedepunkt wohl günstig wäre in Bezug auf das Auftreten von Verdampfungsverlusten bei der Handhabung des Präparates - wegen der vermutlich sehr grossen Oxydationsgeschwindigkeit.

Die Reinigung von 2-3-Dimethylbuten bestand daraus, dass wir aus einem unreinen Muster dieses Produktes erst mit Hilfe einer sauren Ferrosulfatlösung die Peroxyde entfernten und danach rektifizierten. Die Fraktionen, die weniger als 0.01°C in Siedepunkt differierten (40 ml., 27 g), wurden zusammengefügt und als reines Endprodukt betrachtet. Wir bestimmten davon einige Konstanten, die in untenstehender Tabelle, zusammen mit den von D.B. Brooks, F.L. Howard & H.C. Crafton <sup>1)</sup> angegebenen

<sup>1)</sup> Journal of Research Natl. Bur. Standards 24, 44, 1940.

Werten, dargestellt sind.

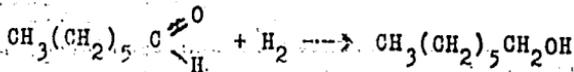
Siedepunkt, °C, 760 mm.	55.66	(55.62)
$n_D^{20}$	1.3900	(1.3902)
$d_4^{20}$	0.6779	(0.6780)

Aus 100 ml unreinem 2-3-Dimethylbuten-1 konnte mit einer Ausbeute von 40% durch Rektifikation ein sehr reines Präparat dieses Kohlenwasserstoffs erhalten werden.

## 2). Bereitung von Hepten-1. (Dr. G. Verberg).

Um ein reines Hepten-1 zu erhalten, müssen wir erst über reines Heptanol-1 verfügen (siehe Aprilbericht Seite I B 14). Für dessen Bereitung gingen wir aus von Oenanthol (erhalten nach der auf Seite III dieses Berichtes beschriebenen Methode), das einer Hydrierung unterworfen wurde.

Beim Arbeiten in einem rotierenden Autoklaven stellte sich heraus, dass bei 100°C und in Gegenwart von feinverteiltem Nickel als Katalysator bei einem Maximumdruck von 117 at die Wasserstoffaufnahme sehr glatt verläuft und zwar nach der Formel :



Das erhaltene Reaktionsprodukt erwies sich bei Rektifikation als nahezu reines Heptanol-1. Die Ausbeute war gut und betrug etwa 80% der Theorie.

## 3). Bereitung von Hepten-3. (Dr. G. Verberg).

Der Synthese von Hepten-3, das wir durch Dehydrieren von Heptanol-4 erhalten wollten, liegt der Gedanke zugrunde, dass symmetrische sekundäre Alkohole durch Einwirkung von 2 mol Alkylmagnesiumhalogenide auf 1 mol eines Ameisensäuren Esters bereit werden können. Bei der Ausführung haben wir ganz der Vorschrift für die Bereitung von Nonanol-5, wie im bekannten Werk "Organic Synthesis 15, 11 beschrieben, gefolgt.

000738

I B - 21 -

Ausgehend von vorher getrocknetem und rektifiziertem n-Propylchlorid wurde mit Hilfe von Mg-Spänen und in Gegenwart von absolutem Aether, wie bei der Bereitung von Grignard-Verbindungen üblich, n-Propylmagnesiumchlorid bereitet. Die Reaktion, die anfangs überhaupt nicht einsetzte, wurde durch Zusatz einiger Tropfen n-Propylbromid in Gang gesetzt. Nach Beendigung der Reaktion wurde ein Gemisch von rektifiziertem Aethylformiat und absolutem Aether hinzugetröpfelt. Nach Aufarbeitung des Reaktionsproduktes und endgültiger Rektifikation stellte sich heraus dass die Ausbeute an Heptanol > 80% war (Siedepunkt  $148.8^{\circ}\text{C}$ ,  $n_{20}^D = 1.4197$ ).

D

## 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 <sup>1)</sup> haben nachgewiesen, dass der Temperatur-Viskositätsverlauf von Öelen 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.

<sup>1)</sup> 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	
	$\eta$	$\frac{1}{\eta} \frac{d\eta}{dt}$	$\eta$	$\frac{1}{\eta} \frac{d\eta}{dt}$
Golden Shell Heavy	1,3 c.p.	.010	.6 c.p.	.006
16 n. Butylhatrikontan $C_{35}H_{72}$	.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 20 c.c. beträgt die Ausströmzeit etwa 8 Minuten (berechnet nach dem Poiseuille'schen Gesetz).

Die Abmessungen eines Apparates mit Falkkörper können mit der folgenden Formel berechnet werden (s. 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

- $\eta$  = Viskosität
- $t$  = Fallzeit
- $s$  = Fallweg
- $d$  = Durchmesser Falkkörper
- $\gamma_v$  = Dichte Falkkörper
- $\gamma_o$  = Dichte Oel
- $\delta$  = Spaltenweite.

Bei einem magnetisch aufzuziehenden Falkkörper 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 Falkkörper 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.

III - 10

III. KONSTITUTION VON SCHMIEROELEN.

UNTERSUCHUNGSTHEMA: MESSVERFAHREN FÜR OXYDATIONSBESTÄNDIGKEIT, KORROSION UND AUSBREITUNG UEBER 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.

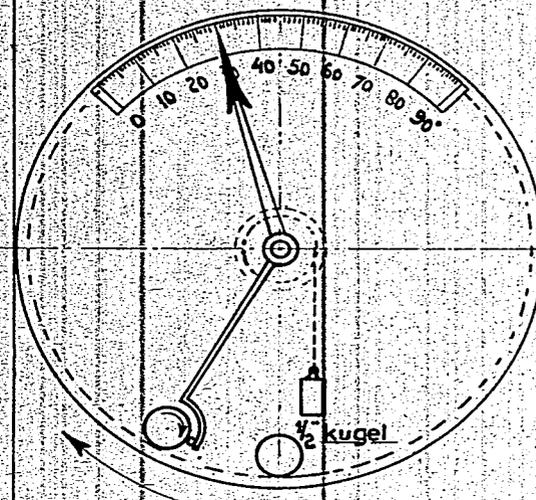
Weiter erscheint es uns erwünscht Näheres zu erfahren betreffend das rheologische Verhalten der Produkte, die sich durch Oxydation des untersuchten Schmiermittels bilden.

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

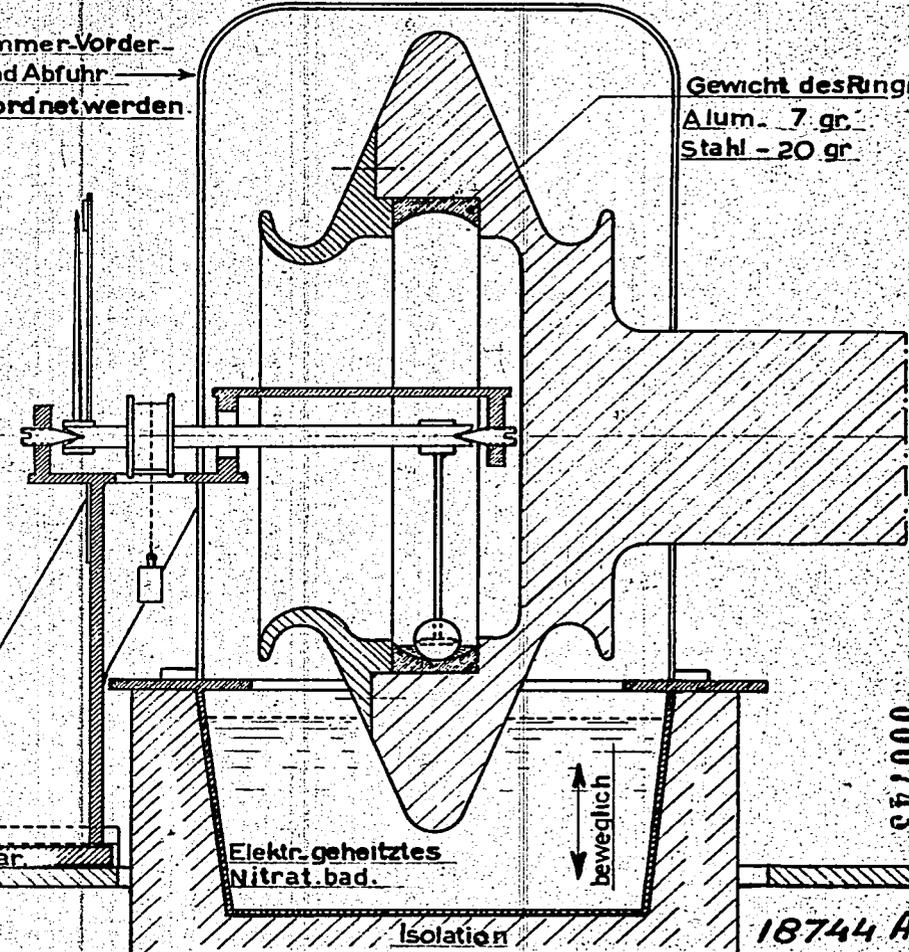
1. Es soll möglich sein mit der Apparatur sehr kleine Muster zu prüfen (z.B. 5 - 10 ccm).
2. Die Temperatur, wobei gealtert wird, soll variiert und hoch gesteigert werden können. Dabei wurde an eine Strecke von z.B. 200°C bis 300°C gedacht.
3. Eine Viskositäts- oder plastizitätsmessung der Oxydationsprodukte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

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

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



Umdr 20-60 /min.



000743

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.

Mai 1942.

## III. KONSTITUTION VON SCHMIERÖLEN

III - 12 -

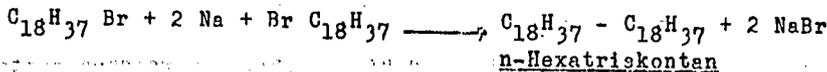
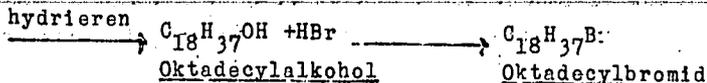
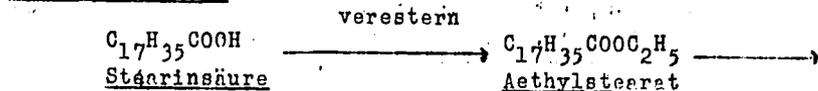
(Dr. G. Verberg)

UNTERSUCHUNGSTHEMA: SYNTHESE VON REINEN KOHLENWASSERSTOFFEN.EINLEITUNG.

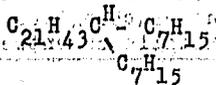
An Hand der in unserem vorigen Monatsbericht (April III 5-6) beschriebenen Ansprüche, die den für die Schmieröluntersuchung geeigneten Kohlenwasserstoffen gestellt werden müssen, haben wir, nach Studium der Literatur, einen - nach der auf Seite III 6 angegebenen Einteilung - vorläufigen Arbeitsplan aufgestellt. 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.

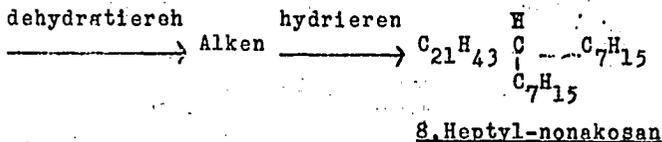
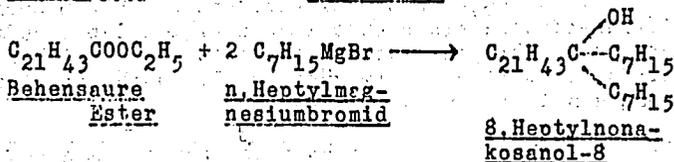
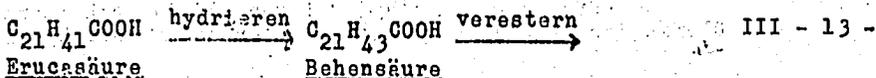
Das vorläufige Programm umfasst die folgenden Verbindungen:

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

Reaktionsschema:

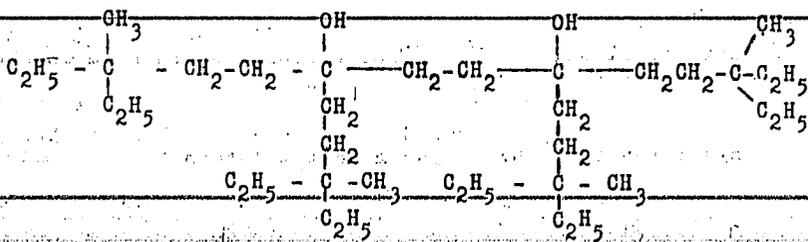
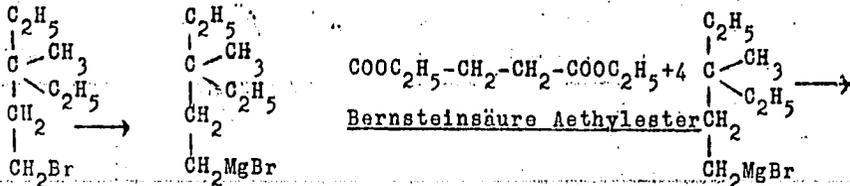
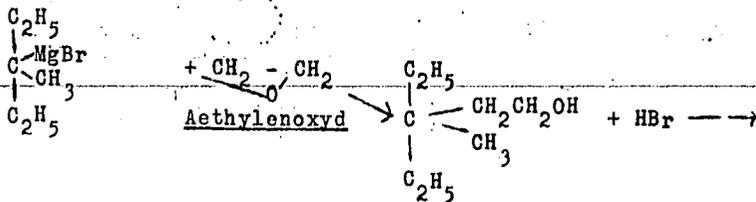
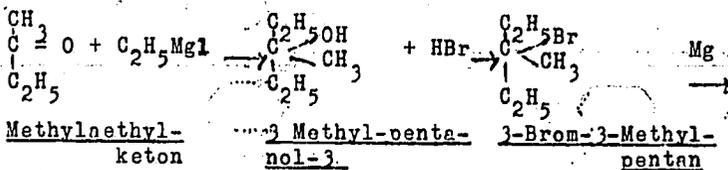
- II. Bereitung eines verzweigten aliphatischen Kohlenwasserstoffes mit einer langen Seitenkette: 8-n.heptyl-nonakosan

Reaktionsschema:



III. Bereitung eines stark verzweigten aliphatischen Kohlenwasserstoffes

Reaktionschema:

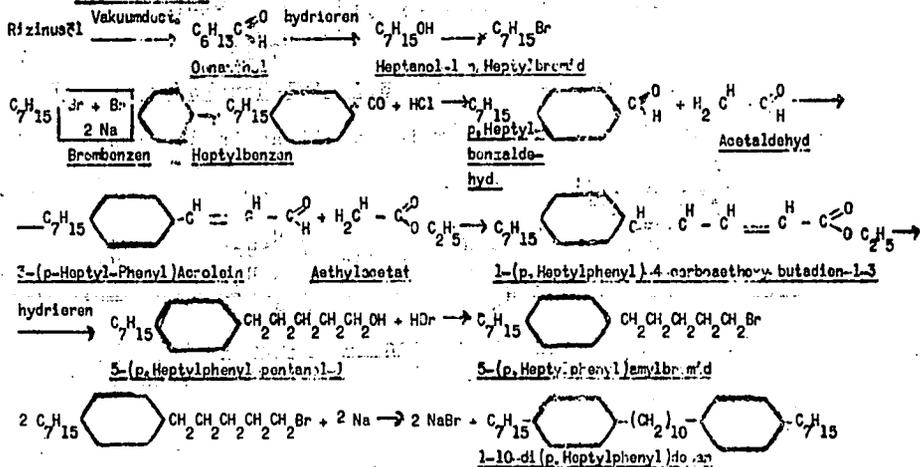


Dieses Diol dehydratieren und das erhaltene Di-Olefin darauf zum gesättigten Kohlenwasserstoff hydrieren.

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.

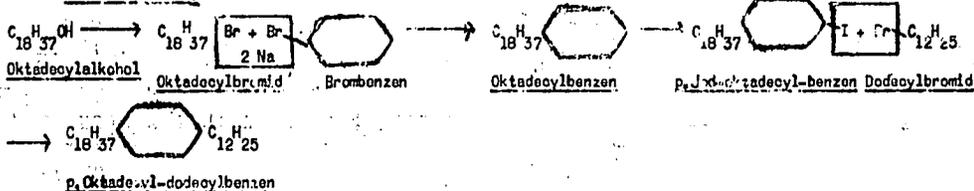
#### IV. Bereitung eines gemischt-aliphatisch-aromatischen Kohlenwasserstoffes mit zwei Benzenkernen im Molekül.

Reaktionschema:



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

Reaktionschema:



#### 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 Cyclohexanring im Molekül: o. oktadecyl-dodecylcyclohexan.

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

### ZUSAMMENFASSUNG DER UNTERSUCHUNG.

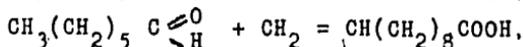
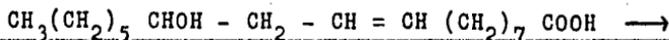
#### 1. Bereitung von Stearinsäure.

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 Ölsäure in Stearinsäure.

Jetzt ist die Rektifikation des Palmitin- Stearinsäuregemisches im Gange.

#### 2. Bereitung von Oenanthol.

Als Ausgangsprödukt für die Bereitung des gemischt-aliphatisch-aromatischen Kohlenwasserstoffes, in dem 2 Benzene Kerne im Molekül vorkommen (siehe oben unter IV) haben wir Oenanthol nötig. Dieser Stoff entsteht bei der Vakuumdestillation von Rizinusöl, das als Hauptbestandteil das Glycerid 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  $51^\circ C$  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-1 umgesetzt (siehe Seite I B20 dieses Berichtes). Wir werden dies weiter zu Heptylbromid umsetzen.

Mai 1942.

## V. PAPIERLEIMUNG.

V - 1 -

(Drs. T. J. Tadema)

UNTERSUCHUNGSTHEMA: ALLGEMEINE ORIENTIERUNG.EINLEITUNG.

Unsere Aufgabe lautet kurzgefasst wie folgt:  
Kann man bestimmte Destillate von Schmierölextrakten als Papierleim verwenden?

Ein solches Verfahren wäre wirtschaftlich sicher zu begrüssen, da man damit ein verhältnismässig kostspieliges Produkt (Kolophonium) durch ein sehr billiges, für das ausserdem praktisch wenig andere Verwendungen bestehen, ersetzen würde. Im Jahre 1938 ist aus diesem Grunde in unserem Laboratorium auf Antrag der Rhenania bereits einige Arbeit in dieser Richtung verrichtet, jedoch ohne endgültigen Erfolg.

Die Aufgabe ist übrigens weniger einfach als sie aussieht. Bedenkt man nL. auf welchen Grundsätzen die Leimung von Papier, wie diese gewöhnlich erfolgt, beruht, so kommt man zum folgenden Bilde :

Das klassische und beste Leimungsmittel ist Kolophonium. Dieses besteht hauptsächlich aus Abietinsäure (einer aromatischen Monokarbonsäure  $C_{20}H_{30}O_2$ ) oder deren Estern. Durch Behandlung mit konzentrierten Alkalien wird die Harzseife bereitet, die eine gallertartige Konsistenz hat. Diese Harzseife besteht aus einer konzentrierten Lösung von Na-Abietat, in der sich die unverseifbaren Bestandteile des Harzes in gelöster oder emulgierter Form befinden. Durch Verteilung in Wasser bereitet man hieraus die Harzmilch, eine Emulsion (oder Suspension) von Harz. Verdünnt man nL. die Harzseife, so hydrolysiert das Salz von Abietsäure und diese Säure ist unlöslich in Wasser.

Dem Zellstoffaserbref, aus dem das Papier anzufertigen ist, setzt man nunmehr erst diese Harzmilch zu und fixiert diese darauf mit soviel  $Al_2(SO_4)_3$ -Lösung, bis der Säuregrad des Ganzen 4,5 geworden ist. Dabei können mehrere Reaktionen verlaufen:

An erster Stelle wird Al als Ion an der Faseroberfläche adsorbiert (eventuell durch Ionenaustausch mit Ca, Mg und Alkali-Metallen). Daneben kann sich bei nicht allzu starker saurer Reaktion  $Al(OH)_3$  oder basisches Al-sulfat als gallertartige, stark adsorbierende Masse niederschlagen. Ausserdem setzt sich noch gelöstes Resinat als unlöslichen Al-Salz ab. Diese letzte Reaktion findet man auch in der Adsorption der harzsauren Emulsionspartikelchen am Al-auf der Faser zurück.

Man kann also zwei Bindungsarten des Harzes an der Faser unterscheiden:

- 1° durch Adsorption von Al-Resinat an der Faseroberfläche;
- 2° durch Umhüllung der Emulsionsteilchen mit flockigem  $\text{Al}(\text{OH})_3$ .

Wenn man andere Stoffe als Kolophonium benutzt, kann man je nach deren Art den einen oder den anderen Adsorptionsmechanismus annehmen. So werden wahrscheinlich Montanwachs (hauptsächlich Montansäure, aliphatische Monokarbonsäure  $\text{C}_{28}$ ), Kasein (in Alkalien löslich) und Wasserglas durch Adsorption am Al-Ion gebunden werden, während Stärke, Gelatin, u. a. mehr durch gemeinsamer Ausflockung mit Aluminium festgehalten werden. Eine scharfe Trennung ist dabei jedoch nicht möglich.

Mit Rücksicht auf die starke ausflockende Wirkung des Harzes verwendet man zum Niederschlagen praktisch nur  $\text{Al}^{+++}$ . Grundsätzlich erwiesen sich auch zweiwertige Ionen wie  $\text{Ca}^{++}$  und  $\text{Mg}^{++}$  als brauchbar, diese müssen jedoch in grösseren Mengen angewandt werden.

Allerdings hat man es bei Schmierölextrakt mit ganz anderen Typen Molekülen zu tun als bei Kolophonium, Montanwachs oder dgl., nl. mit Kohlenwasserstoffen, und man kann die Lösung unserer Aufgabe denn auch in zwei grundverschiedenen Richtungen suchen.

Einerseits kann man versuchen mit den am meisten "klebenden" Kohlenwasserstoffmolekülen eine Leimung zu bewerkstelligen, die einigermaßen der mit Gelatin oder dgl. analog sein würde, also eine Leimung bei der Präzipitieren eines harzsauren Al-Salzes nicht auftritt.

Andererseits könnte man versuchen den Lubex chemisch derart zu ändern, dass man eine Substanz bekommt, die Säuregruppen enthält, und also in dieser Hinsicht dem natürlichen Harz einigermaßen ähnlich ist.

Wie aus dem Nachstehenden hervorgeht, beabsichtigen wir beide Möglichkeiten auszuprobieren.

#### ZUSAMMENFASSUNG DER UNTERSUCHUNG

Nach einem orientierenden Studium der Literatur betreffend Papierleimung versuchten wir zunächst den Vorgängen bei der üblichen Leimung mikroskopisch zu folgen. Wenn man nl. weiss wie die Haftung an der Faser bei einer üblichen "guten" Leimung mit Harz, Gelatin oder dgl. genau vor sich geht, so hat man einigen Anhalt zur Beurteilung der mehr oder

weniger erfolgreichen Versuche zur Leimung mit Lubex.

Die Leimung mit Kolophonium wurde durch Anfertigung von Versuchsbogen Papier auf einer Siebvorrichtung studiert. Es wurde von einem vorhandenen ungebleichten Sulfitzellstoffbrei ausgegangen. Durch Zusatz von Harz-Emulsion und Al-Sulfat bis zu  $p_H = 4.5$  wurde die Masse geleimt. Das Papier wurde durch Bestimmung der Bruchzahl, Dehnung, Bruchlänge, Falzzahl nach Schopper, Wasserdampfdurchlässigkeit, Wasserdichtigkeit und Tintenfestigkeit geprüft.

Die Kolophoniumemulsionen wurden durch Lösung des Harzes in konzentriertem NaOH und Ausgiessen dieser Lösung in heisses Wasser bereitet. Die so erhaltenen Emulsionen (eigentlich Suspensionen) hatten, wie sich bei mikroskopischer Prüfung zeigte, eine Teilchengrösse von maximal einigen Mikron. Die Mehrzahl der Teilchen war jedoch viel kleiner. Bei Gebrauch der äquivalenten Menge Alkali ist die Emulsion ganz klar und sind mikroskopisch wenig Teilchen sichtbar. Fügt man weniger Alkali hinzu, so wird das Produkt milchartig; im Mikroskop sind sehr viel kleine Teilchen zu sehen, ohne dass obengenannte Grenze der Grösse überschritten wurde. Dies stimmt mit der Theorie, dass die Emulsion durch Hydrolyse des gelösten Na-Resinats entsteht, überein.

Die Emulsionen waren sehr beständig. Bringt man einen Tropfen auf ein Objektivglas, so setzen die gröberen Teilchen sich allmählich auf das Glas fest.

Damit die Harzteilchen bei der mikroskopischen Prüfung besser sichtbar waren, wurde versucht sie zu färben. Bei Schütteln mit Sudanrot wurden nur die grössten Teilchen rot gefärbt. Setzt man der Harzmilch eine Sudanrotlösung in Alkohol zu, so werden auch sehr kleine Teilchen noch deutlich gefärbt.

Der gleiche Effekt wird erzielt wenn man den Farbstoff vorher in die Harzseife löst.

Wenn man einem Präparat des Sulfitzellstoffes Harzmilch hinzufügt, wird mikroskopisch keine Adsorption an der Faser beobachtet. Setzt man dann jedoch  $Al_2(SO_4)_3$  zu, so nimmt man das Entstehen eines flockigen Niederschlages an die Fasern wahr, in dem der Harz sich als leuchtende Pünktchen erkennen lässt. Ansetzung auf der Faser an sich konnte nicht festgestellt werden.

Die mikroskopische Prüfung wurde durch Benutzung der Fluoreszenz bedeutend verbessert. Beleuchtet man ein Präparat mit ultraviolettem Licht und filtert man im Okular das Violett aus, so bekommt man ein deutliches Bild,

entstanden durch das vom Präparat ausgestrahlten Fluoreszenzlicht. Nach vielen Versuchen wurde die nachfolgende Aufstellung als die günstigste befunden: Beleuchtung mit Kohlenbogenlampe, gewöhnlicher Glaskondensator, Filtrierkuvette mit  $\text{CuSO}_4$ -Lösung, Filter aus ultraviolett durchlässigem Glas (aus Analysenlampe) gewöhnlicher Mikroskopkondensator (bei einer Stärke über 1:0 mit Wassertropfen zwischen Kondensator und Objektivglas). Auf das Okular stellt man ein Euphosfilter um die Reste violettes Lichtes hintanzuhalten.

Die Zellstofffaser fluoresziert nur sehr schwach grünlich. Einige Pünktchen und Stückchen leuchten grellgrün auf, wahrscheinlich infolge Harzreste aus dem Holz. Färben mit fluoreszierenden Farbstoffen macht die Faser besser sichtbar. Dazu war von den vorhandenen Stoffen Geranin G am zweckmässigsten. Hierdurch erhält die Faser eine orangerote Fluoreszenz in ausgesprochenem Kontrast zu den grünfluoreszierenden Harzen. In mit Geranin gefärbten Präparaten von mittels Kolophonium geleimten Papier kann man die Harzpünktchen auf der Faser sehr deutlich erkennen. Das Fluoreszenzlicht ist so stark, dass man noch mit den stärksten Vergrößerungen gute Bilder erhält. Das übliche Immersionsöl fluoresziert jedoch ziemlich stark, wodurch ein Bild entsteht. Besser ist es reines Glycerin oder Wasser zu benutzen. Bei starken Vergrößerungen ist auch das Präparat in eine Flüssigkeit aufzunehmen: Wasser löscht die Fluoreszenz der Faser ein wenig, so dass man hier besser Glycerin anwenden kann.

Mit auffallender Beleuchtung gleich auf dem Papier wurden keine guten Resultate erzielt, wahrscheinlich weil bei der Durchsichtigkeit der Faser die Fluoreszenz der tieferen Schichten stört. Anwendung eines Episviégels (Zeiss) mit einem streifend einfallenden Bündel ergab wohl etwas Verbesserung, aber doch ein lichtschwaches Bild.

Zu erwarten ist, dass diese Beobachtungsmethode es ermöglichen wird zu erfahren wie der Harz in das Papier aufgenommen worden ist. Die Literaturangaben stimmen nicht darin überein, ob der Harz nur die kapillaren Räume zwischen den Fasern abschliesst, oder aber die Oberfläche der Fasern selbst bedeckt.

Zur Orientierung wurden einige Versuche mit Kolophonium vorgenommen. Obwohl bis mehr als 3% Harz im Papier gefunden wurde, war dieses doch noch nicht tintenfest. Hinterher stellte sich heraus, dass der verwendete Zellstoff sehr lange in Wasser gestanden hatte und dadurch wahrscheinlich verfault war. Man gewann den Eindruck, dass die Harzteilechen sich ziemlich lose zwischen den Fasern befanden und zwar besonders an der Oberfläche des Papiers.

Es wurden die folgenden Ergebnisse gefunden:

	A. nicht geleimt	B. 5% Kolopho- nium (mit Soda berei- tet)	C. Idem frisch bereitet	D. Idem mit NaOH bereitet	E. Idem (75% NaOH)
Gewicht (g/m <sup>2</sup> )	100	62	102	104	104
Bruchlänge (km)	3.5	3.4	3.7	3.4	3.5
Dehnung (%)	-	-	-	3.5	3.3
Falzzahl	82	15	74	124	101
Harzgehalt (Gew.%)	0.4	2.6	3.1	3.2	2.0
Wasserdampf (g/m <sup>2</sup> ,h) <sup>x</sup>	22	-	28	30	29
Wasser (Milch- glas) <sup>xx</sup>	<1	20	80	25	9
Wasser (Schäl- chen) <sup>xxx</sup>	<1	<3	30	10	4
Ausfluss der Tinte	stark	stark	ein wenig	mehr als	stark

<sup>x</sup> Hierbei wird ein Nöpfchen mit Wasser mittels eines Stöckchen Papier abgeschlossen. Das Ganze wird in einen Exsikkator gesetzt und durch Wiegen (z. B. nach 24 Stunden) wird bestimmt wieviel Wasser aus dem Nöpfchen verdampft ist.

<sup>xx</sup> Bei dieser Bestimmung wird ein kleiner gläserner Zylinder auf das Papier geklebt. Das Ganze wird auf eine matte Glasplatte gesetzt und der Zylinder mit Wasser gefüllt. Es wird festgestellt nach welchem Zeitraum das Mattglas feucht geworden ist.

<sup>xxx</sup> Ein Stöckchen des zu untersuchenden Papiers wird zu einem kleinen platten Gefäß gefaltet, das man auf einer Kaliumrhodanide-Lösung schwimmt, lässt. Mit einem Pinnol werden einige Tropfen  $\text{FeCl}_3$  auf das Papier gebracht. Es wird festgestellt nach wieviel Sekunden rote Punkte gebildet werden.

Einführung von Säuregruppen in Lubex.

Wir werden prüfen, ob durch Einführung einer  $\text{SO}_3\text{H}$ -Gruppe, die viel einfacher zu bewerkstelligen ist als die von  $\text{COOH}$ -Gruppen, brauchbare Ergebnisse erzielt werden können. Da Sulfosäuren stark saure Eigenschaften (Dissoziationskonstante etwa 0.2) besitzen, ist es nicht ausgeschlossen, dass mit  $\text{Al}^{+++}$  keine gute Ausflockung zu erzielen sein wird. Vielleicht kann in diesem Falle eine Zwischenform gefunden werden in von Phosphorsäure und Arsensäure abgeleiteten Verbindungen, die Dissoziationskonstanten von  $10^{-2}$  -  $10^{-3}$  haben werden. Sehr schwach saure Stoffe würde man in abgeleiteten Verbindungen von Borsäure oder Kieselsäure besitzen, aber diese Verbindungen sind schwer erhältlich.

Die Sulfonierung von Lubex wird - in Anbetracht des stark aromatischen Charakters - unter sehr gelinden Bedingungen erfolgen müssen um die Bildung mehrfach sulfonierter Produkte wenn möglich zu vermeiden.

Bei einem orientierenden Versuch mit 2 n.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  wurde eine sehr geringe Menge weissen festen Stoffes gebildet.

SCHLUSSFOLGERUNG:

Für die mikroskopische Papierleimungsuntersuchung hat sich die nachfolgende Aufstellung am günstigsten erwiesen: Beleuchtung mit Kohlenbogenlampe, gewöhnlicher Glaskondensator, Filtrierkuvette mit  $\text{CuSC}$ -Lösung, Filter aus ultraviolett-durchlässigem Glas (aus Analysenlampe) gewöhnlicher Mikroskopkondensator (bei einer Stärke über 1.0 mit Wassertropfen zwischen Kondensator und Objektivglas). Auf das Okular stellt man ein Euphosfilter um die Reste violetten Lichtes hintanzuhalten. Die Faser werden besser sichtbar gemacht mit fluoreszierenden Farbstoffen: von den vorhandenen Stoffen war Geranin G am zweckmässigsten.

GEPLANTE WEITERE UNTERSUCHUNG.

Die Sulfonierung von Lubex wird mit Schwefelsäure anderer Konzentrationen fortgesetzt werden.

Weiter werden wir Lubex entölen zur Konzentrierung der "klebrigsten" Bestandteile.

Schliesslich werden wir - nach Beendigung der orientierenden Versuche mit reinem Kolophonium - die Leimwirkung von aromatischen Karbonsäuren (Benzoesäure und Homologen) und von aromatischen Sulfosäuren prüfen.