

000756

30 / H B G

G E H E I M .

38

Amsterdamer Laboratorium der N.V. De
Bataafsche Petroleum Maatschappij

Monatsbericht über Oktober-November 1942

UNTERSUCHUNGEN ARBEITSPLAN RHENANIA
OSSAG MINERALCELWERKE A.G.

S C H L U S S E L
=====

Seite

IA	Analyse und Kennzeichnung von festen Paraffinkohlenwasserstoffen.	75-84
B	Analyse von Spaltdestillaten, Trennung von α , β , γ und Di-Olefinen.	45-48
C	Einfluss von Spaltbedingungen auf die Polymerisationsfähigkeit und Viskosität der Syntheseöle.	1-5
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.	6-8
III	Konstitution von Schmierölen.	33-41
IV	Voltolisierung.	7-9
V	Papierleimung.	22-27

SEPTEMBER 1942.

I A - 75 -

I A. ANALYSE UND KENNZEICHNUNG VON FESTEN
PARAFFINKOHLENWASSERSTOFFEN.

(Dr. J. J. Leendertse)

UNTERSUCHUNGSTHEMA: DIE BESTIMMUNG DER OBERFLÄCHENSPIGUNG
VON KOHLENWASSERSTOFFGEMISCHEN.

EINLEITUNG:

Im Augustbericht wurde die genaue Oberflächenspannungsmessung von Kohlenwasserstoffgemischen bei 20 und 25°C mit Hilfe der stalagmometrischen Methode und der Methode nach Sugden besprochen. Beide Methoden ergaben bei einer Bestimmungstemperatur von 20-25°C sehr gut übereinstimmende Werte. Da jedoch die Paraffinuntersuchung wegen des höheren Schmelzpunktes der Produkte oft bei höheren Temperaturen zu erfolgen hat (z.B. bei 70°C), wurden jetzt einige orientierende Messungen unter diesen Verhältnissen ausgeführt. Auch jetzt beabsichtigten wir die Ergebnisse der stalagmometrischen Methode mit denen der Sugden-Methode zu vergleichen.

ZUSAMMENFASSUNG DER UNTERSUCHUNG:

Es wurden Messungen mit den im vorigen Bericht bereits erwähnten Kohlenwasserstoffen 1, 2 und 3 sowie mit n.Hexadecan und einigen Paraffinmustern durchgeführt.

Die Messungen wurden mit einer Stalagmometeraufstellung die der bei 20- und 25°C angewendeten gleich war, angefangen. Bei den ersten Bestimmungen bei 60 und 70°C stellten sich jedoch einige Hindernisse entgegen, die sich bei niedrigeren Temperaturen viel weniger geltend gemacht hatten (Eindringen von Wasser in das Empfanggefäß des Stalagmometers, zu grosse Temperaturschwankungen der Stalagmometerfüllung beim Wechseln der Empfanggefäße, usw.). Die Apparatur wurde entsprechend verbessert.

Bei den endgültigen Messungen mit Hilfe des Stalagmometers wurden zwei verschiedene Tropfenplättchen benutzt, nämlich eine mit Querschnitt etwa 4 mm und eine mit Querschnitt etwa 5 mm. Die Ergebnisse sind in Zahlentafel 1 zusammengestellt. (Hierin sind auch die Oberflächenspannungen bei 20 und 25°C (soweit bekannt) aufgenommen).

Ganz im Gegensatz zu den früheren Erfahrungen bei 20 und 25° ergab diese Methode jetzt bei 60 und 70°C nicht-reproduzierbare Resultate, die mit einer Streuung von 1 - 1,5% um die stalagmetrischen Ergebnisse herum schwankten.

Bei Wiederholung der Messungen bei 20°C machten sich jetzt plötzlich auch Schwierigkeiten geltend. Erst nach sehr besonderen Vorkehrungen in bezug auf die Reinigung der Apparatur, die Regulierung des Luftstroms, der durch die zu messenden Flüssigkeiten hindurchgeht, und die sorgfreie Aufstellung der Apparatur wurde wieder eine genügende Reproduzierbarkeit erreicht.

Es wurden an drei Substanzen Messungen angestellt und zwar mit zwei verschiedenen Apparaten nach Sugden. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

Tabelle 2:

Substanz	Oberflächenspannung (Dyner/cm) bei 60°C gemessen mit		
	Stalagmeter	1. Sugden Apparat	2. Sugden Apparat
1	23,38	23,39	23,39
2	24,33	24,34	24,36
3	23,49	23,41	(23,58 (23,53

Die Uebereinstimmung zwischen den beiden Sugden Apparaten gegenseitig und zwischen den Sugden-Apparaten und dem Stalagmeter ist befriedigend.

Die gemachten Erfahrungen verstärken unsere Meinung, dass die Sugden-Methode weniger "betriebssicher" ist als die stalagmetrische; jedenfalls bedarf sie einer regelmässig wiederholten Kontrolle durch Messung von Stoffen mit bekannter Oberflächenspannung.

SCHLUSSFOLGERUNG:

Die Oberflächenspannungsmessung bei erhöhter Temperatur (60-70°C) mit Hilfe des Stalagmeters ist ohne besondere Schwierigkeiten durchführbar und ergibt zuverlässige Resultate.

Die mit der Sugden-Apparatur bei 60°C erhaltenen Werte bestärkten uns in der Meinung, dass diese Methode weniger "betriebssicher" sei als die stalagmetrische. Die endgültigen Messungen bestätigen übrigens die mit dem Stalagmeter erhaltenen Werte.

GEPLANTE WEITERE UNTERSUCHUNG:

Einige Messungen bei erhöhter Temperatur mit der Sugden-Methode nach Reinigung der Apparatur auf eine besondere Weise.

OKTOBER - NOVEMBER 1942.

I.A. ANALYSE UND KENNZEICHNUNG VON FESTEN
PARAFFINHOLENWASSERSTOFFEN.

(Dr. J. J. Leendertse)

UNTERSUCHUNGSTHEMA: DIE GENAUE ELEMENTARANALYSE VON KOHLEN-
WASSERSTOFFGEMISCHEN.

(Fortsetzung von Seite I A 69).

EINLEITUNG:

Im vorigen Monatsbericht wurden bereits einige Vorbereitungen erwähnt für die genaue Elementaranalyse von Kohlenwasserstoffgemischen, welche Schwefel und Stickstoff enthalten. Da inzwischen die vorbereitende Untersuchung in dieser Richtung weiter fortgeschritten ist, wird nunmehr eine kurze Beschreibung der verwendeten Apparatur, sowie der inzwischen gemachten Erfahrungen, gegeben werden.

ZUSAMMENFASSUNG DER UNTERSUCHUNG:1. Die Apparatur.

Die Apparatur für die Analyse von schwefel- und stickstoffhaltigen Produkten besteht ebenso wie die Apparatur für S- und N-freie Oele aus drei Teilen, nämlich die Anlage zur Reinigung der Verbrennungsluft, das Verbrennungsrohr mit Zubehör und die Vorrichtung zur Absorption der bei der Verbrennung gebildeten Mengen CO_2 und Wasser.

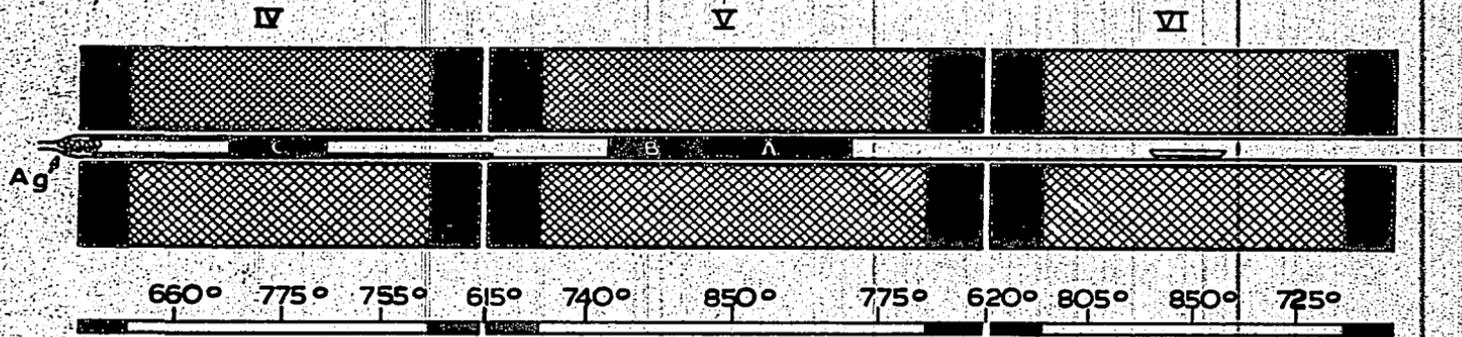
Die erstgenannte Anlage wurde auf ganz ähnliche Weise zusammengestellt wie für die Analyse von S- und N-freien Produkten beschrieben. (Siehe auch Abb. 1 im Märzbericht, Seite I - A 15).

Die Ausführung der Absorptionsapparatur wich einigermaßen von der früher beschriebenen ab (siehe unten); diese Abänderungen stehen jedoch in keinem Zusammenhang mit dem Unterschied in S- und N-Gehalt der zu analysierenden Kohlenwasserstoffgemische.

Nur die Füllung und Erhitzung des Verbrennungsrohres war mit Rücksicht auf die Gegenwart von S und N in den jetzt zu untersuchenden Produkten abzuändern. Auf Grund mehrerer Literaturdaten und unter Bezugnahme auf frühere, noch nicht veröffentlichte Erfahrungen (von Smithuysen und de Keizer) bevorzugten wir eine Rohrfüllung, bestehend aus auf Kupferoxyd geschmolzenem Bleichromat, metallischem Kupfer und Silberdraht; dabei dienen das Bleichromat und das Silber zur Vermeidung störender Einflüsse des vorhandenen Schwefels und dient das metallische Kupfer zur Beseitigung des Einflusses des anwesenden Stickstoffes. Die Anwendung von Bleichromat gibt leicht Anlass zu Angriff des Quarzrohres mit darauffolgendem Bruch; es wurde versucht diesen Nachteil dadurch zu beseitigen, dass die Bleichromatfüllung mit einem dünnen Kupferrohr,

000762

QUARZROHR ZUR ANALYSIERUNG VON STOFFEN, DIE AUSSER C UND H
AUCH N. S. HALOGEN ENTHALTEN.
MIT TEMPERATURSKALA



A: Kupferoxyd-rohrförmig.

B: Reduziertes feinkörniges Kupferoxyd.

C: Kupferoxyd-Bleichromat, in einer Kupferrolle von 21 cm. Länge.

Masstab 1:3

9035-A4

das fest an die Quarzwand des Verbrennungsrohres angedrückt ist, umgeben wurde.

000763

Die Erfahrung lehrte bald, dass der gegenseitigen Stellung und der Erhitzungstemperatur der verschiedenen Bestandteile der Rohrfüllung besondere Aufmerksamkeit zu widmen ist. Es wurden verschiedene Kombinationen ausprobiert, die teilweise schon bei Blindversuchen zu ernststen Bedenken führten (z.B. durch Schmelzen und Ausfließen des Bleichromats bis ausserhalb der Kupferhülse) und teilweise auf Grund der Resultate von Hexadekananalysen abgelehnt werden müssten.

Schliesslich kamen wir zu der in Abb. 19035-A4 schematisch dargestellten Aufstellung, mit deren Prüfung wir uns jetzt beschäftigen. Die Erhitzung findet mittels drei unabhängiger und aufklappbarer elektrischer Oefen statt; der erste Ofen dient zur Erhitzung des Stoffes (Ofen VI), der zweite (Ofen V) enthält nur CuO und weiter metallisches Kupfer an den angegebenen Stellen, der dritte (Ofen IV) ist in der Mitte mit Bleichromat auf CuO versehen, das sich in seiner Hülse von Blattkupfer befindet (in dreifacher Schicht angebracht), die sich bis an die beiden Enden des Ofens erstreckt; der Ofen enthält weiter am Ende einen Pfröpfen Silberdraht. Die beiden ersten Oefen (V und VI) sind identisch mit den Oefen für die Aufstellung für S- und N-freie Produkte (Abb. 1 im Märzbericht, Seite I - A 15); der dritte (IV) ist wieder Ofen VI gleich. Die Temperaturverteilung in den Oefen bei den endgültig gewählten Arbeitstemperaturen ist gleichfalls in Abb. 19035-A4 angegeben.

Der Zweck dieser Aufstellung war, die eigentliche Verbrennung ganz über CuO stattfinden zu lassen und das PbCrO_3 nur für die Beseitigung der Schwefelverbindungen zu verwenden. Die brauchbarste Temperatur zur Verbrennung über CuO liegt unserer Erfahrung nach jedoch höher als die geeignetste Temperatur für das Bleichromat, daher die Verteilung dieser beiden über zwei verschiedene Oefen. Uebrigens stellte sich heraus, dass eine zu niedrige Temperatur des Bleichromats zu vermeiden ist, da dasselbe dabei nicht unwesentliche Mengen CO_2 und H_2O aus den Verbrennungsgasen zu absorbieren vermag (650°C war z.B. zu niedrig; als Arbeitstemperatur wird vorläufig 775°C eingehalten werden). Die Enden des Kupferrohres, das das Bleichromat umgibt, erstrecken sich bis an die Enden des Ofens IV, wo die Temperatur niedrig genug ist um event. geschmolzenes PbCrO_3 wieder erstarrten zu lassen, bevor dasselbe mit dem Quarzfohr in Berührung kommen kann.

Die Prüfung dieser Aufstellung ist noch im Gange.

2. Die Absorption der gebildeten Mengen CO_2 und H_2O .

Der Gebrauch von Natronasbest für die CO_2 -Absorption führte trotz mehrerer Vorkehrungen fortwährend zu Verstopfung der Absorptionsröhrchen während der Analyse. Mit Rücksicht hierauf wurden Versuche zur teilweise Ersetzung des Natronasbestes durch Natronkalk angestellt. Dazu wurde der weite Schenkel des CO_2 -Absorptionsröhrchens (siehe Abb. 2 im

Märzbericht Seite I - A 15) mit zuvor bei 150°C getrocknetem Natronkalk eingefüllt; der enge Schenkel blieb mit Natronasbest und einer Schicht P_2O_5 gefüllt. Die ersten Resultate mit dieser Füllung waren befriedigend; Verstopfungen blieben aus und die CO_2 -Absorption war quantitativ.

Aus den vorhandenen Literaturdaten konnten wir ableiten, dass die Dehnung des Absorptionsmittels 0,43 cm³/g absorbierten CO_2 beträgt.

Weiter wurden Vorbereitungen getroffen für Abänderungen in der H_2O -Auffangapparatur. Dabei war die Absicht, den Wasserempfänger in Fortfall kommen zu lassen, wodurch die Analysen nicht unwesentlich vereinfacht werden können (hierdurch kann z.B. vorhergehende Kondensierung und Verdampfung des Wassers im am Verbrennungsrohr angeschmolzenen U-Rohr vermieden werden). Der Wasserempfänger wurde damals eingeführt, hauptsächlich in der Absicht ohne Gefahr vor Verstopfungen mit Magnesiumperchlorat als H_2O -Adsorbens arbeiten zu können. Dies kann jedoch auch erreicht werden indem man das erste Wasserabsorptionsröhrchen hauptsächlich mit anhydrischem Calciumsulfat füllt unter nachträglichem Zusatz einer Schicht Magnesiumperchlorat.

SCHLUSSFOLGERUNGEN:

Es wurde eine Anzahl Versuche betreffend die günstigste Füllung und Erhitzung des Verbrennungsrohres angestellt.

Weiter wurden einige Verbesserungen in der Absorptionsapparatur angebracht.

BEABSICHTIGTE WEITERE UNTERSUCHUNG:

Fortsetzung der Kontrolle der sich jetzt im Gebrauch befindlichen Apparatur zur Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung in S- und N-haltigen Produkten.

OKTOBER - NOVEMBER 1942

ANALYSE UND KENNZEICHNUNG VON FESTEN PARAFFIN-KOHLWASSERSTOFFEN.

(Dr. J. J. Loendertse)

UNTERSUCHUNGSTHEMA: DIE VOLLSTÄNDIGE HYDRIERUNG VON ERDÖL-FRAKTIONEN UND PARAFFINEN.EINLEITUNG.

Bereits im Julibericht (Seite I A 50) kam die analytische Hydrierung von Erdölfractionen mit Hilfe von Nickel-auf-Kieselguhr zur Sprache. Wir beschäftigten uns damals insbesondere mit der Frage, ob die gewöhnlich angewendeten Hydrierbedingungen zur Genüge das Ausbleiben von Spaltung und anderen für unseren Zweck störenden Nebenreaktionen gewährleisten.

Bei der Analyse der Hydrierprodukte drängt sich eine zweite Frage auf, nämlich inwiefern die angewendeten Hydrierungen zu dem verlangten Resultat: der vollständigen Sättigung der Hydrierprodukte, führen. Zwar wird die Hydrierung solange fortgesetzt bis kein Wasserstoff mehr aufgenommen wird und die gemessenen physikalischen Konstanten der Reaktionsprodukte sich nicht mehr ändern, aber absolute Gewährleistung für völlige Abwesenheit von Aromaten in den endgültigen Hydrierprodukten wird hierdurch nicht erzielt. Trotzdem ist es u.a. für die genaue Naphthenbestimmung durch Elementaranalyse und für die Feststellung des Zusammenhanges zwischen spezifischer Refraktion und Wasserstoffgehalt notwendig über die vollständig gesättigten Produkte verfügen zu können; höchstens sind Spuren Aromat zulässig (maximal etwa 0.1% C in Aromatstruktur).

ZUSAMMENFASSUNG DER UNTERSUCHUNG.

1. Ausgangsprodukt bei unserer Untersuchung war eine "vollständig hydrierte" Penna-Fraktion, die in der üblichen Weise mit Hilfe von etwa 25% Nickel-auf-Kieselguhr als Katalysator bei 300°C und einem Druck von 150-200 Atm. behandelt worden war, bis kein Wasserstoff mehr aufgenommen wurde. Um festzustellen inwiefern eine erneuerte Hydrierung mit frischem Katalysator noch Veränderungen zur Folge haben würde, wurde das Produkt von neuem mit 25% Katalysator während 1 1/2 Stunden auf 300°C erhitzt (Arbeitsdruck 18 Atm.). Sowohl vor wie nach dieser Bearbeitung wurden n_D^{20} , $d_{20/4}$ und Anilinpunkt bestimmt; in beiden Fällen nach Evakuieren des Produktes in Stickstoffstrom während 2 Stunden bei 85°C, zur Entfernung eventueller Spuren Spaltprodukte (siehe Monatsbericht über Juli, Seite I A 50).

Es stellte sich heraus, dass die fortgeführte Hydrierung keine einzige Veränderung in den Konstanten mit sich gebracht hatte, so dass das Produkt nach unserem üblichen Kriterium als vollständig hydriert zu betrachten war; bei der letzten Behandlung war übrigens auch kein Wasserstoff mehr aufgenommen.

2. Um festzustellen, ob dieses Produkt tatsächlich aromatifrei war, wurde die sehr empfindliche und für Benzinkohlenwasserstoffe oft benutzte Farbenreaktion mit Formaldehyd und Schwefelsäure angewendet, wobei man nach Schütteln von 1 cm³ Öl mit 1 cm³ konzentrierter Schwefelsäure und Trennung der Phasen 1 - 2 Tropfen Formalinlösung zuströmen lässt und darauf von neuem kräftig schüttelt. Die Reaktion war stark positiv, dermassen, dass wir uns fragten, ob möglicherweise auch die anwesenden gesättigten Kohlenwasserstoffe an der Reaktion teilnahmen.
3. Um plausibel zu machen, dass die starke Aromatreaktion nicht auf die gesättigten Komponenten des Hydrierproduktes zurückzuführen ist, behandelten wir letzteres zweimal mit 300 Vol.-% Schwefelsäure (98%ig). Tatsächlich erwies die Reaktion sich bereits nach einmaliger Behandlung als sehr viel schwächer; nach zweimaliger Behandlung war die Formaldehyd-Schwefelsäure-Reaktion nahezu negativ. Nach Waschen, Trocknen und Evakuieren des mit Schwefelsäure behandelten Oeles wurden wieder einige Konstanten bestimmt und mit den vor der Schwefelsäurebehandlung gefundenen verglichen. Ds. n_D^{20} war um 0,0002 gefallen; die $d_{20/4}$ um 0,0004, die spezifische Refraktion war unverändert, während der Anilinpunkt um 0,2°C angestiegen war. Vorausgesetzt, dass die mit Schwefelsäure entfernten Produkte tatsächlich nur Aromate sind, weisen diese Veränderungen auf eine Entfernung von etwa 0,2 - 0,3% C in Aromatstruktur hin.
4. Jedenfalls haben obige Versuche nachgewiesen, dass die Hydrierung nicht so vollkommen gewesen ist, dass alle unerwünschten Komponenten aus dem Kohlenwasserstoffgemisch entfernt sind. Dass es sich hierbei nicht um eine Ausnahme sondern um eine Regel handelt, wurde nachgewiesen durch die Anwendung der Formaldehyd-Schwefelsäure-Reaktion auf etwa 25 andere Öle verschiedenen Typus, die alle sorgfältig hydriert worden waren. Ausnahmslos ergaben sämtliche Öle eine stark positive Reaktion.
5. Angesichts dieser Tatsache erschien es uns nützlich die Formaldehyd-Schwefelsäure-Reaktion für eine schnelle Beurteilung des Aromatgehaltes in hydrierten Ölen (bzw. des Gehaltes an anderen störenden Verunreinigungen) anzuwenden. Wir haben deshalb versucht diese Reaktion zu einer kolorimetrischen Bestimmungsmethode zu vervollständigen :

Zuerst wurde das für die Farbenbeurteilung günstigste Aromatkonzentrationsgebiet ermittelt; das Gebiet von etwa 0,1 - 0,1% C in Aromatstruktur erwies sich als sehr geeignet für diesen Zweck (zur Erzielung dieser Konzentrationen aus höheren benutzten wir ein Lösungsmittel, das selbst eine negative Reaktion ergab, nämlich ein mit Schwefelsäure behandeltes technisches Cetan).

Wir haben die Reaktion danach auf eine grössere Folge Erdölfractionen mit bekanntem Aromatgehalt und auf eine Anzahl individueller aromatischer Kohlenwasserstoffe verschiedenen Typus angewendet, wobei immer aromatreies Cetan als Lösungsmittel diente. Die Ergebnisse wiesen nach, dass die Entwicklung einer genauen und allgemein brauchbaren Aromatbestimmungsmethode auf Grund der Formaldehydreaktion als ausgeschlossen zu betrachten ist; der Aromatypus hat dazu zu viel Einfluss auf den Farbenton und die Farbenintensität. Allerdings lässt die Reaktion eine ungefähre Beurteilung des "Aromatgehaltes" nahezu vollständig hydrierter Oele zu. Für uns ist hauptsächlich von Wichtigkeit, ob die Hydrierprodukte weniger als 0,05 - 0,1% C in Aromatstruktur besitzen oder aber 0,1 - 0,5% oder mehr als 0,5%; die Formaldehyd-Schwefelsäure-Reaktion gibt in dieser Hinsicht genügend Aufschluss. Am günstigsten erwiesen sich Hexadekanlösungen der dazugehörigen, teilweise hydrierten Oele (z.B. Oele mit 5-6% C in Aromatstruktur) als Vergleichslösungen bei der Farbenbeurteilung der "vollständig hydrierten" Oele, und nicht z.B. Lösungen nicht-hydrierter Oele.

6. Anwendung dieser ungefähren kolorimetrischen Bestimmungsmethode auf die unter 4. genannte "vollständig hydrierten" Oele lehrt, dass darin in der Regel 0,2 - 0,5% C in Aromatstruktur zurückgeblieben waren. Das gilt auch für das unter 1. genannte Penna Oel, was der bei Sulfonierung beobachteten n_D und d -Veränderung entspricht.

Durch Lösen der zweimal hydrierten Penna-Fraktion in aromatfreiem Cyclohexan mit nachträglicher gründlicher Abdampfung des Lösungsmittels könnte nachgewiesen werden, dass die vorhandene Aromatmenge nicht vom Benzol herrührt, worin in der Regel die Hydrierprodukte nach Ablauf der Hydrierung gelöst werden (zur Katalysatorextraktion, Filtration, usw.); das Benzol wird in Vakuum in der üblichen Weise abgedampft. Durch diese Cyclohexanbehandlung würde zweifellos das Benzol aus dem Oel entfernt sein; es stellte sich jedoch heraus, dass die Formaldehyd-Schwefelsäure-Reaktion vor und nach der Cyclohexanbehandlung gleich stark war.

7. Der meistens in den Hydrierprodukten natürlicher Oele zurückbleibende Aromatgehalt, von 0,2 - 0,5% ist für unseren Zweck zu hoch. Die Entfernung der ungesättigten Produkte mit konzentrierter Schwefelsäure bietet im vorliegenden Fall auch keine Vorteile. Es stellte sich jedoch heraus, dass auch Perkolation einer Lösung der Oele in Cyclohexan (etwa 30 Vol.% Oel) durch Silikagel (Handelsprodukt, zu Stückchen von etwa 1 x 1 mm zerkleinert) gute Resultate ergab. Nach Abdampfen des Cyclohexans besass das Perkola-

tionsprodukt der zweimal hydrierten Panna-Fraktion einen n_D , eine $d_{20/4}$ und einen Anilinpunkt, die den entsprechenden Konstanten des durch Schwefelsäurebehandlung gereinigten Produktes gleichkommen; die Formaldehyd-Schwefelsäure-Reaktion war nahezu negativ.

8. Da die Formaldehyd-Schwefelsäure-Reaktion für einen nicht unwesentlichen Teil für die Kontrolle der vollständigen Hydrierung von Paraffinen dienen soll, wurde mit Rücksicht auf deren hohen Schmelzpunkt geprüft, ob Ausführung der Reaktion bei erhöhter Temperatur (50°) keine Verwicklungen mit sich bringt. Die Resultate gaben uns keinen Anlass zu Zweifel an der Brauchbarkeit der Reaktion bei 50°C.

SCHLUSSFOLGERUNG.

Die "vollständige Hydrierung" von Erdölfractionen in der üblichen Weise mit Nickel-auf-Kieselguhr als Katalysator bei Arbeitsdrücken von 150-200 Atm. und einer Temperatur von etwa 300°C führt nicht zu ganz gesättigten Produkten; in den meisten der untersuchten Fällen war noch 0,2 - 0,5% C in Aromatstruktur zurückgeblieben.

Ein gutes Hilfsmittel bei der Beurteilung des Hydriergrades der Produkte zeigte sich die Reaktion mit konzentrierter Schwefelsäure und Formaldehyd, die zu diesem Zwecke einer näheren Prüfung unterworfen und weiter ausgearbeitet wurde; sie kann auch für die Kontrolle der Paraffinhydrierungen dienen.

Die Entfernung des in den hydrierten Produkten zurückgebliebenen Aromatgehaltes konnte durch eine einfache Perkolationslösung über Silikagel bewerkstelligt werden.

BEABSICHTIGTE WEITERE UNTERSUCHUNG.

In-Anwendung-Bringen der beschriebenen Erfahrungen bei der Hydrierung der Rhenania-Paraffine.

OKTOBER - NOVEMBER 1942.

I.B. ANALYSE VON SPALTDESTILLATEN, TRENNUNG VON

α , β , γ -OLEFINEN UND DIOLEFINEN

(Ir. J. Verheus)

UNTERSUCHUNGSTHEMA: DIE OXYDATIONSGESCHWINDIGKEIT UNGE-
SÄTTIGTER KOHLENWASSERSTOFFE MIT
PERESSIGSÄURE.

Untersuchung nach Unterschieden in Zusammensetzung von "gu-
ten" und "schlechten" Spaltdestillaten.

EINLEITUNG.

Bei der Anwendung unserer Methodik zur Bestimmung des Gehaltes an α - bzw. β - und γ -Olefinen mittels der Oxydationsgeschwindigkeit mit Peressigsäure stellte sich heraus, dass der Verlauf der Oxydationsgeschwindigkeitskurve eines "schlechten" Spaltdestillates nur wenig von dem der "guten" Spaltdestillate abwich. Es erschien uns nicht unmöglich, dass der Unterschied in Eigenschaften bei der Polymerisation zu suchen ist in der An- oder Abwesenheit bestimmter Type Verbindungen, die bereits in kleinen Mengen den Polymerisationsgang beeinflussen. Es ist jedoch nicht zu erwarten, dass derartige Unterschiede mittels unserer Oxydationsmethodik bei Anwendung auf die Spaltdestillate an sich ans Licht gebracht werden können.

Um ein Anzeichen betreffend die Anwesenheit von Verbindungen, die bereits in kleinen Konzentrationen störend wirken könnten, zu erhalten, kam es uns erwünscht vor ein "gutes" und ein "schlechtes" Spaltdestillat in einer Säule mit vielen theoretischen Böden zu rektifizieren. Die dabei zu gewinnenden Fraktionen könnten dann weiter auf chemischen und physikalischen Wege untersucht werden.

Aus apparaturtechnischen Gründen mussten wir uns vorläufig auf eine Rektifikation der Bestandteile bis zu einem Siedepunkt von etwa 170°C beschränken.

ZUSAMMENFASSUNG DER UNTERSUCHUNG.

Die Rektifikationen wurden in einer Säule vom Fenske Typus mit einer Nutzlänge von 3 m durchgeführt. Die Füllung besteht aus Stahlringen ("single turn helices"). Die Anzahl theoretischer Böden, mit denen die Wirkung dieser Säule übereinstimmt, beträgt gut 100 (mit Hilfe einer Mischung von n-Heptan und Methylcyclohexan bestimmt).

Ein Nachteil dieses Säulentypes ist der grosse Flüssigkeitsinhalt ("hold-up"). Wir haben diesen noch nicht bestimmt, schätzen ihn jedoch auf mehr als 100 ml.

Die Rektifikationen wurden mit je 4 l Spaltdestillat durchgeführt. Die Ablassgeschwindigkeit wurde auf 20 ml pro

Stunde konstant gehalten; das Rücklaufverhältnis betrug etwa 60 : 1. Die Verhältnisse, unter denen gearbeitet wurde, machten das Arbeiten mit einem variablen Rücklaufverhältnis äusserst schwierig. Nach der obenaufgeführten Methode arbeitend beanspruchte die Rektifikation etwa 4 x vierundzwanzig Stunden. Dabei wurden die Bestandteile mit Siedepunkten zwischen 25 und 170°C in Fraktionen von 20 ml aufgefangan. Die im Spaltdestillat anwesenden flüchtigen Kohlenwasserstoffe erwischen bei der Einstellung der Säule und wurden in auf -80°C gekühlten Kondensierfässern festgehalten. Die Zusammensetzung dieser Gaskondensate wurde durch Tieftemperaturdestillation, zusammen mit einer chemischen Gasanalyse, bestimmt.

Die untenfolgenden Rektifikationen wurden mit den Rhenania Spaltdestillaten V 1190 und V 1191 (TMC 2682 und 2685) durchgeführt; ersteres sollte ein schlechter, letzteres ein guter Polymerisationsgrundstoff sein.

Aus 4 Liter beider Produkte gewannen wir:

	V 1190		V 1191	
	ml	vol. %	ml	vol. %
Gaskonden- sat	83	2,1	130	3,2
Destillat < 170°C	1600	40,0	1680	42,0
Rückstand	2250	56,2	2070	51,8
Verlust	67	1,7	120	3,0

Da am Schluss der Rektifikationen noch etwas Rückstand in der Packung der Säule hängen bleibt, werden die wirklichen Verluste noch etwas geringer sein als oben angegeben.

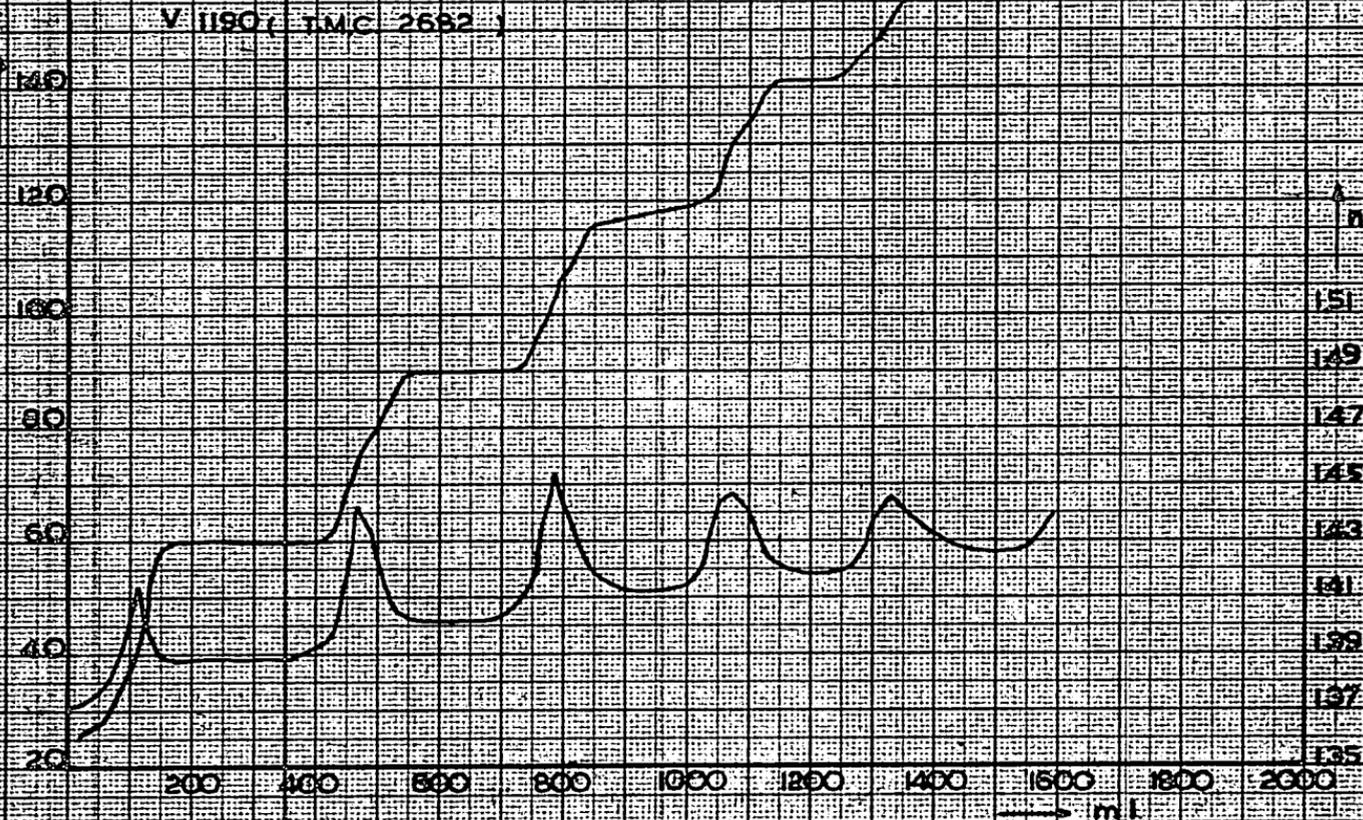
Die Zusammensetzung der Gaskondensate der beiden Muster war insoweit verschieden, dass das Produkt V 1191 noch eine einigermaßen bedeutende Menge C₂-Kohlenwasserstoffe enthielt, während dieselben im Produkt V 1190 praktisch ganz fehlten. Die Gaskondensate beider Muster hatten nahezu den gleichen Butadiengehalt; da die Gasmenge bei V 1191 grösser war als bei V 1190 enthält erstgenannter Grundstoff also den höchsten Prozentsatz Butadien.

Während der Rektifikation wurde die Temperatur im oberen Teil der Säule jede halbe Stunde abgelesen. Obwohl diese Ableseung nur bis auf 1°C genau erfolgte, stellt der Lauf der Temperatur im oberen Teil, ausgesetzt gegen die Menge Destillat, bereits ein Bild der Zusammensetzung der Produkte dar (siehe Abb. 5682 1-B₄ und 5682 2-B₄). Die ausgeprägten Plateaus deuten auf die Gegenwart wesentlicher Mengen bestimmter Type Olefine hin (und verzweigte α -Olefine). Der Verlauf der Temperatur in den Uebergangsgebieten lässt jedoch vermuten, dass sich auch dort noch Komponenten befinden. Dies findet seine Bestätigung im Verlauf des Brechungsindex (n_D^{20}) der Fraktionen, der jedesmal im Uebergangsgebiet ein Maximum aufweist.

160 REKTIFIZIERUNG VON SPALTDESTILLAT

V 1190 (IMC 2682)

Temperatur im oberen Teil der Säule (nichtkondensiert) °C



REKTIFIZIERUNG VON SPALTDESTILLAT

V. 1191 (T.M.C. 2685.1)

Temperatur in Grad Celsius

Fallrohr-Säule (Nicht-Schmelzglas)

100

140

180

220

260

300

340

380

420

460

500

540

580

620

660

700

740

780

820

860

900

940

980

1020

1060

1100

1140

1180

1220

1260

1300

1340

1380

1420

1460

1500

1540

1580

1620

1660

1700

1740

1780

1820

1860

1900

1940

1980

2020

2060

2100

2140

2180

2220

2260

2300

2340

2380

2420

2460

2500

2540

2580

2620

2660

2700

2740

2780

2820

2860

2900

2940

2980

3020

3060

3100

3140

3180

3220

3260

3300

3340

3380

3420

3460

3500

3540

3580

3620

3660

3700

3740

3780

3820

3860

3900

3940

3980

4020

4060

4100

4140

4180

4220

4260

4300

4340

4380

4420

4460

4500

4540

4580

4620

4660

4700

4740

4780

4820

4860

4900

4940

4980

5020

5060

5100

5140

5180

5220

5260

5300

5340

5380

5420

5460

5500

5540

5580

5620

5660

5700

5740

5780

5820

5860

5900

5940

5980

6020

6060

6100

6140

6180

6220

6260

6300

6340

6380

6420

6460

6500

6540

6580

6620

6660

6700

6740

6780

6820

6860

6900

6940

6980

7020

7060

7100

7140

7180

7220

7260

7300

7340

7380

7420

7460

7500

7540

7580

7620

7660

7700

7740

7780

7820

7860

7900

7940

7980

8020

8060

8100

8140

8180

8220

8260

8300

8340

8380

8420

8460

8500

8540

8580

8620

8660

8700

8740

8780

8820

8860

8900

8940

8980

9020

9060

Obwohl man geneigt wäre diesen hohen Brechungsindex auf die Gegenwart aromatischer Kohlenwasserstoffe zurückzuführen, gibt es zwei Anzeichen dafür, dass hier auch andere Type Verbindungen eine Rolle spielen sollten:

1. Ein Maximum des Brechungsindex liegt schon bei etwa 45°C.
2. Die Uebergangsfractionen enthalten Komponenten mit einer hohen Reaktivität in bezug auf Peressigsäure (siehe Monatsbericht Juli 1942).

Soweit uns bekannt, wird der Benzenkern nicht durch Peressigsäure angegriffen.

Es wird unserer Meinung nach bestimmt der Mühe wert sein diese Uebergangsfractionen einer näheren Prüfung zu unterwerfen. Diese Prüfung wäre, insofern sie auf die Stelle der Doppelbindungen gerichtet ist, an den Fractionen selbst durchzuführen, während das Studium des Kohlenstoffskelletes der Bestandteile am besten an den Fractionen nach Hydrierung erfolgen könnte.

Uebrigens ist es auffallend wie sehr die Destillationskurven und die Kurven der Brechungsindizes des "guten" und des "schlechten" Spaltdestillates übereinstimmen. Zur näheren Erläuterung geben wir untenstehend einige physikalische Konstanten der Mittelfractionen der C₈-Plateaus nach Hydrierung über einen Nickel-auf-Guhr Katalysator bei 125°C.

	n_D^{20}	n_D^{20} ₄	n_D^{20}
Fractionen 49/51 ex V 1191	1,3987	0,7060	0,3424
" 46/47 " V 1190	1,3992	0,7066	0,3425

Die gute Uebereinstimmung zwischen den spezifischen Refraktionen deutet auf eine Aehnlichkeit des Gehaltes an Ringverbindungen hin, der übrigens nicht hoch ist (4-5% nach Methode C 40).

SCHLUSSFOLGERUNGEN.

Bei der Rektifikation eines "guten" und eines "schlechten" Spaltdestillates in einer Säule mit etwa 100 theoretischen Böden wurden keine wesentlichen Unterschiede in der Destillationskurve bis 170°C oder im Verlauf des Brechungsindex der Fractionen gefunden. Auch die Unterschiede in der Zusammensetzung der gasförmigen Komponenten erscheinen nicht wichtig genug um den Unterschied in Polymerisationseigenschaften zu erklären.

Die Rhenania Spaltdestillate enthalten Komponenten mit hohem Brechungsindex, die sich in den Uebergängen zwischen den Destillationsplateaus anhäufen. Es ist unwahrscheinlich, dass diese Komponenten ausschliesslich aus Aromaten bestehen.

GEPLANTE WEITERE UNTERSUCHUNG.

Zum Vergleich mit obenbeschriebenen Ergebnissen wird augenblicklich eine entsprechende Rektifikation eines aus Balik Papan Paraffinkuchen bereiteten Spaltdestillates durchgeführt.

Die bei dieser Rektifikation gewonnenen Fraktionen werden näher untersucht werden, sowohl ohnehin mit vorhergehender Hydrierung; die Destillationsrückstände werden einer Prüfung unterworfen werden um etwaige Unterschiede in ihrer Zusammensetzung zu ermitteln.

OKTOBER - NOVEMBER 1942.

I.C. EINFLUSS DER SPALTBEDINGUNGEN AUF DIE
POLYMERISATIONSFAHIGKEIT DER SPALT-
DESTILLATE UND AUF DIE EIGENSCHAFTEN
DER SYNTHESOELE.

(Dr. H. A. van Westen)

UNTERSUCHUNGSTHEMA: ORIENTIERENDE SPALTVERSUCHE MIT BALIK
PAPAN PARAFFINKUCHEN (ABC-KUCHEN) ALS
GRUNDSTOFF.

EINLEITUNG:

Zweck der Untersuchung ist den Einfluss der Spaltbedingungen auf die Ausbeuten an Spaltprodukten (Gas, Spaltdestillat und Verdampferrückstand) und auf das Verhalten des erhaltenen Spaltdestillates bei der Polymerisation zu synthetischem Oel zu prüfen. Als Grundstoff stehen uns 2 Fässer (V 1192 und V 1193) Paraffin-Gatsch von der Rhenania zur Verfügung.

Die zu diesem Zwecke benötigte Apparatur war zu Anfang dieser Untersuchung grösstenteils vorhanden, aber sie war ganz demontiert und musste also von neuem aufgebaut werden. Da Zeichnungen betreffend die Aufstellung und Daten über die Versuchsbedingungen grösstenteils fehlten und weiter das zur Verfügung stehende Personal vollkommen unbekannt war mit der Handhabung der Apparatur, kam es uns erwünscht vor einige vorläufige Versuche anzustellen, bevor wir die Paraffinkuchen der Rhenania einer Untersuchung unterzogen. Als Grundstoff bei diesen orientierenden Versuchen benutzten wir Balik Papan ABC-Kuchen, von denen in Amsterdam noch ein kleiner Vorrat vorhanden war.

ZUSAMMENFASSUNG DER UNTERSUCHUNG:A. Apparatur und Arbeitsweise.

Die Apparatur umfasst die folgenden Teile: Speisepumpe für das Paraffin, Molleruppumpe für das Wasser, Vorheizler, Reaktionsrohr (Verdampfer und Spaltraum), Fraktioniersäule mit Empfänger für das Destillat.

Der Grundstoff wird in geschmolzenem Zustande durch die Hochdruckspeisepumpe angezogen und in das Reaktionsrohr gepresst. Er passiert dabei den elektrischen Vorheizofen, der gleich unter dem vertikal gestellten Reaktionsrohr montiert ist. Dieses Reaktionsrohr, aus NCT-Stahl angefertigt, ist etwa 2 m lang mit einem Durchmesser von 45 mm und wird durch 4 einzeln regulierbare elektrische Stromkreise erhitzt. Der untere Teil (1/3 des Ganzen) ist als Verdampfer eingerichtet, während der obere Teil (etwa die Hälfte) auf Spalttemperatur erhitzt wird. Zugleich mit dem Ausgangsmaterial wird mit einer separaten Pumpe (Mollerup) Wasser eingepresst, das gleich-

falls den elektrischen Vorheizer passiert und danach als Dampf unten in den Verdampfer eintritt. Die zu spaltenden Kohlenwasserstoffe werden durch den Vorheizer und ein Steigrohr auf den oberen Teil des Verdampferkörpers gebracht und strömen an diesem Körper entlang nach unten, während Wasserdampf aufsteigt. Das nichtverdampfte Paraffin kann unten im Verdampfer als Rückstand abgelassen werden, während das verdampfte Paraffin zusammen mit Wasserdampf in das Reaktionsrohr aufsteigt und etwa in der Mitte des Reaktionsrohres die Spalttemperatur erreicht. Die Reaktionsmischung verlässt den Reaktionsraum mittels eines Seitenrohres, wird nötigenfalls durch Einpressen von kaltem Wasser abgekühlt und dann in einer Fraktioniersäule getrennt in: Umlaufprodukt (Bodenprodukt) und Spaltdestillat + Wasser + Spaltgas (gesamtes Produkt im oberen Teil der Säule).

Diese Säule hat eine Länge von etwa 1,5 m und ist mit abhängenden dünnen Ketten gefüllt. Der Boden und die Säule können elektrisch geheizt werden, während mittels Pressluft Kühlung des oberen Teiles möglich ist. Der Boden ist mit einem Wasserstandglasrohr versehen, so dass das Bodenprodukt (Umlaufprodukt) kontinuierlich abgelassen werden kann. Das Destillat wird gekühlt, wobei man das Spaltdestillat und Wasser kondensieren und das Spaltgas sich eventuell nach einer weiteren Kühlung, entspannen lässt und unter atmosphärischem Druck misst.

Der Spaltvorgang vollzieht sich unter Rückführung der über 300°C siedenden Produkte. Die Reaktionsprodukte bestehen also aus Spaltgas, Spaltdestillat bis etwa 300°C und Verdampferrückstand. Das Mischen von Umlaufprodukt mit Frischprodukt erfolgt periodisch, nämlich alle drei Stunden. Es wird angefangen mit ausschliesslich Frischprodukt während 2 Perioden zu je 3 Stunden. Während der zweiten Periode kann man das Umlaufprodukt analysieren und mit Frischprodukt mischen, so dass diese Mischspeise als Grundstoff für die dritte Periode dienen kann, während das Umlaufprodukt der zweiten Periode wieder bei der vierten Periode verwendet wird, usw.

B. Ergebnisse.

Zur richtigen Fraktionierung der Apparatur ist besonders die Einstellung der Fraktioniersäule von Bedeutung. Mit Hilfe dieser Säule soll nämlich eine möglichst scharfe Trennung in bis etwa 300°C siedendes Spaltdestillat (+ Spaltgas + Wasserdampf) und über 300°C siedendes Umlaufprodukt erzielt werden. Dies erwies sich nur als möglich wenn die Spaltapparatur sehr regelmässig funktionierte, d.h. wenn Speisungsgeschwindigkeit, Verdampfungs- und Spalttemperaturen und besonders der Druck sehr konstant gehalten wurden. Anfänglich wurde keine gute Fraktionierung erzielt, aber allmählich wurde diese besser, so dass der Gewinnung eines Spaltdestillates mit guten Siedegrenzen (50%-Punkt 190-200°C, 95%-Punkt etwa 300°C bei ASTM Destillation) jetzt nichts mehr im Wege steht. Die Zahlen der Ausbeuten an Spaltdestillat, Verdampferrückstand und Umlaufprodukt schwanken jedoch bei den verschiedenen Perioden ziemlich stark, so dass zur Er-

mittlung der Ausbeute an Gas, Spaltdestillat, usw. ein Durchschnitt aus mehreren Perioden zu berechnen ist. Namentlich die Menge Verdampferückstand kann schwer konstant gehalten werden und ist übrigens durchschnittlich noch zu hoch. Wahrscheinlich ist bei einer Menge Ausgangsprodukt von 2000 g/h, wie bisher üblich, der Verdampfer gerade ein wenig überbelastet, so dass bei einem kleineren Einsatz (und gleichzeitig etwas niedrigerer Spalttemperatur) wahrscheinlich konstantere Ergebnisse erzielt werden können. Wir werden diesen Punkt noch näher studieren und zugleich den Einfluss der Ablassweise prüfen.

Die Versuche stockten ab und zu, da die Heizung der Fraktioniersäule einige Male durchbrannte und weiter die Verbindung zwischen Spaltrohr und Fraktioniersäule sich verstopfte. Es ist bekannt, dass in diesem Temperaturgebiet (400-500°C) leicht sekundäre Reaktionen (Polymerisationen) auftreten können und die gebildeten Produkte dann allmählich verkohlen. Das bekannte Mittel um dies zu verhindern, nämlich schnelle Abkühlung (Einspritzen von Wasser) konnten wir nicht anwenden, da sonst die Temperatur des gesamten Produktes, das zur Kolonne geführt wird, niedrig werden würde um Δ zu bei der gegebenen Heizung der Säule die Fraktionierung eines Spaltdestillates mit einem Endiedepunkt von 300°C noch zu ermöglichen. Die Verstopfung trat jedoch erst nach 168 Stunden Spalten auf; nach einer so langen Versuchsdauer ist gegen Reinigung nichts einzuwenden. Uebrigens stellte es sich beim Demontieren nach genannten 168 Betriebsstunden heraus, dass der Verdampfer nur in sehr geringem Masse verunreinigt, und der Spalttraum vollkommen rein war. Ein zweiter Spaltversuch hat jetzt etwa 120 Stunden gelaufen ohne Verstopfung in der Abfuhr aufzuweisen.

Nachstehende Tabelle gibt einen Eindruck der während einiger guten Perioden erhaltenen Ergebnisse;

Versuch Nr.	VII-1	VII-3	VII-3
Betriebsstunden	126-150	51-75	75-99
Temperatur:			
Vorheizer °C	410	416	409
Verdampfer	438-427	433-442	431-445
Spaltraum	551	550	550
Druck kg/cm ² abs.	2.5	2.5	2.5
Ausgangsmaterial, g/h	1987	1976	2028
% Frischprodukt	30.7	30.3	29.9
% Dampf (auf Ausgangsmat.)	6.6	8.0	7.8
Umsetzung pro Durchgang,			
Gew.%	26.7	27.5	24.3
Spaltgas) Gew.%	22.3	22.6	24.6
Spaltdestillat) auf	56.3	52.7	51.4
Verdampferrückstand) Umset-	17.5	22.9	24.7
Verlust) zung	3.9	1.8	-0.7
Eigenschaften Spaltdest.			
d 20/4	0.748	0.758	0.752
Bromzahl (McIlhiney)	98.5	-	-
Anilinpunkt °C	41.8	41.6	37.8
ASTM-Destillation:			
Anfangssiedepunkt, °C	27	29	30
10 Vol.%	78	80	77
50 "	192	200	188
90 "	281	284	278
95 "	304	309	308
Endsiedepunkt, °C.	308	312	318
Vol.% Rückstand	1.3	1.3	1.6
" Verlust	3.3	2.7	2.5
Umlaufprodukt: d 70/4	0.822	0.827	0.830
Anilinpunkt, °C	96.0	93.7	91.0
Verdampferrückstand: d 70/4	0.830	0.843	0.843
Anilinpunkt, °C	106	105	106
Spaltgas;			
Litergewicht	1.40	1.42	1.42

Wie bereits bemerkt, ist der Prozentsatz Verdampferrückstand im allgemeinen noch zu hoch. Das Verhältnis Spaltdestillat : Spaltgas ist jedoch als günstig zu bezeichnen. Ueber die Ungesättigtheit der Spaltdestillate lässt sich noch wenig aussagen, da die Bromzahl des gesamten Destillates stark abhängig ist von kleinen Schwankungen in den Siedegrenzen und besonders von gelösten Spaltgasen. Es liegt in der Absicht eine Menge Spaltdestillat in die Fraktionen C₆-C₉, C₁₀-C₁₂ und C₁₃-C₁₈ zu trennen und von diesen Fraktionen die Ungesättigtheit zu bestimmen.

Was die Eigenschaften des Umlaufproduktes und des Verdampferrückstandes betrifft ist nur zu bemerken, dass d 70/4 und Anilinpunkt höher bzw. niedriger sind als beim Grundstoff. Dies deutet auf einen mehr cyclischen Charakter hin, was der Erwartung entspricht (beim Grundstoff ist d 70/4 = 0,797 und Anilinpunkt = 107,1°C).

SCHLUSSFOLGERUNG:

Die Apparatur zur Prüfung des Einflusses der Spaltbedingungen auf die Ausbeuten an Spaltprodukten wurde in Bereitschaft gebracht; darauf wurden versuchsweise einige Versuche mit Balik Papan ABC-Paraffinkuchen durchgeführt.

Durch Regulierung der Speisungsgeschwindigkeit, Einstellung der Verdampfer- und Spalttemperatur und Konstanthalten des Druckes konnte ein befriedigender Gang der Spaltanlage erzielt werden. Bei einem ersten Versuch, der während 168 Stunden, ohne Störungen verlief, erwies sich der Prozentsatz Verdampferrückstand noch als zu hoch; das Verhältnis Spaltdestillat : Spaltgas war jedoch günstig.

GEPLANTE WEITERE UNTERSUCHUNG:

Wir beabsichtigen noch kurze Zeit das Spalten von ABC-Kuchen fortzusetzen, um konstantere Ergebnisse und besonders einen niedrigeren Prozentsatz Verdampferrückstand zu erzielen. Anschliessend wird ein Teil des Rhenania Paraffingatsches gespalten werden. Danach werden Polymerisationsversuche sowohl mit den Spaltdestillaten aus den ABC-Kuchen wie mit den aus dem Rhenania-Gatsch erhaltenen angestellt werden, wobei auch die Polymerisation von Fraktionen in Betracht kommen wird.

OKTOBER - NOVEMBER 1942.

VERBESSERUNG DER SCHMIERWIRKUNG UND HOCHDRUCK-
EIGENSCHAFTEN VON MINERALÖLEN DURCH DOPEZUSATZ.

(M.J.v.d.Zijden)

UNTERSUCHUNGSTHEMA: BEREITUNG UND UNTERSUCHUNG VON REAKTIONS-
PRODUKTEN VON "WACHSACID" MIT P_2O_5 .EINLEITUNG:

Wie aus dem Monatsbericht über August ersichtlich, haben die Reaktionsprodukte von Wachsacid mit P_2O_5 auf dem Vierkugelapparat ziemlich günstige Hochdruckeigenschaften. Die Löslichkeit in Mineralöl lässt jedoch zu wünschen übrig. Wir haben jetzt geprüft, ob die Reaktionsprodukte von P_2O_5 mit den Oxysäuren aus Wachsacid vielleicht besser löslich sind. Da das Rhenania Muster Wachsacid (TMC 2698) inzwischen verbraucht und das uns zugesagte neue Muster noch nicht eingegangen war, haben wir eine Anzahl orientierende Versuche mit einem anderen bei uns vorhandenen oxydierten Paraffin durchgeführt.

ZUSAMMENFASSUNG DER UNTERSUCHUNG.

Zunächst haben wir aus dem oxydierten Paraffin (Muster Nr. 41/1795) die Oxysäuren abgeschieden. Da eine Scheidung mit Hilfe der Ba- oder Ca-Salze infolge der Bildung sehr stabiler Emulsionen wenig versprach, haben wir eine Scheidung mittels Lösungsmittel durchgeführt.

Die Hauptbestandteile oxydierten Paraffins:

- a) Paraffin
- b) Fettsäuren
- c) Oxysäuren

haben wir laut untenstehendem Schema geschieden:

Behandlung mit einer zehnfachen
Menge Aceton bei $0^{\circ}C$

Löslich

Fettsäuren

Unlöslich

Paraffin

Gayfettsäuren

Behandeln mit zehnfacher Menge

60/80 Benzol

Löslich

Fettsäuren

Unlöslich

Oxysäuren

a. Abscheidung von Paraffin.

300 g oxydiertes Paraffin wurden in 3 l Aceton gelöst. Diese Lösung wurde bis 0°C abgekühlt und 24 Stunden bei dieser Temperatur aufbewahrt. Danach wurde die Flüssigkeit bei 0°C filtriert, wobei das Paraffin auf dem Filter zurückblieb. Das Filtrieren war eine sehr zeitraubende Arbeit, da die Flüssigkeit bei 0°C einen gelatinierenden Charakter aufweist.

b. Abscheidung von Fettsäuren und Oxysäuren.

Aus dem Filtrat von a wurde durch Destillieren das Aceton entfernt.

c. Abscheidung von Oxyfettsäuren.

Die Mischung von Fettsäuren und Oxyfettsäuren wurde in eine zehnfache Menge erwärmten 60/80 Benzins aufgenommen; die Oxysäuren lösen sich dabei nicht. Zur vollständigen Abscheidung der Oxysäuren wurde die Lösung 24 Stunden bei Zimmertemperatur aufbewahrt. Sodann wurden die Oxyfettsäuren durch Abgessen der klaren oberen Schicht erhalten und zur völligen Entfernung der Fettsäuren noch zweimal mit Benzin behandelt. Aus den Oxysäuren wurde durch Erhitzen das 60/80 Benzin ausgedampft.

d. Abscheidung Fettsäuren.

Von der Lösung der Fettsäuren in Benzin wurde das Benzin abdestilliert, wobei die Fettsäuren zurückblieben.

Die Scheidung ergab die folgenden Ausbeuten:

Unlöslich in Aceton bei 0°C ("Paraffin")	24%
Unlöslich in 60/80 Benzin ("Oxysäuren")	32%
Löslich in 60/80 Benzin ("Fettsäuren")	44%

Von den Fettsäuren und Oxysäuren wird jetzt noch eine Analyse ausgeführt zur Feststellung, ob die Scheidung mittels 60/80 Benzin scharf genug gewesen ist.

Reaktionsprodukte mit P_2O_5 :

Für die Bereitung der Reaktionsprodukte der Oxysäuren mit P_2O_5 wurde von einem Basisprodukt ausgegangen, das hergestellt wurde indem die bei der Behandlung g erhaltenen Oxysäuren während 15 Minuten mit 6 Gew.-% P_2O_5 in einem Mörser gerührt wurden.

Aus diesem Ausgangsprodukt wurden die folgenden Erzeugnisse bereitet:

Produkt Nr.7. 6% P_2O_5 in 10 Min. auf 90°C erhitzt
30 Min. auf 90°C gehalten.

Produkt Nr.8. 6% P_2O_5 in 5 Min. auf 60°C gebracht
15 Min. auf 60°C gehalten.

Produkt Nr.9. 6% P_2O_5 in 5 Min. auf 60°C gebracht 15 Min. auf 60°C
in 5 Min. von 60°C auf 140°C gebracht 15 Min. auf 140°C

Es stellt sich heraus, dass die bei höherer Temperatur bereiteten Produkte dunkler sind als die bei niedrigerer Temperatur hergestellten. Die 3 Produkte haben alle eine salbige Konsistenz.

Löslichkeit in Mineralöl.

1 Teil Reaktionsprodukt wurde in 9 Teile Double Shell unter Erhitzung bis 70°C aufgenommen. Gleich im Anfang erweist sich die Löslichkeit bereits als schlecht. Der nach 2 Tagen Lagerung bei Zimmertemperatur gebildete Rückstand beträgt:

für Produkt Nr. 7	etwa 60%	der zugesetzten Menge
" " " 8	etwa 100%	" " "
" " " 9	etwa 100%	" " "

Auf Grund der schlechten Löslichkeit in Mineralöl haben wir die Reaktionsprodukte von P_2O_5 und Oxyssäuren aus oxydiertem Paraffin (Muster Nr. 41/1795), keiner weiteren Prüfung unterzogen.

SCHLUSSFOLGERUNG:

Reaktionsprodukte aus P_2O_5 mit Oxyssäuren - abgeschieden aus einem im Laboratorium vorhandenen oxydierten Paraffin - zeigten eine schlechte Löslichkeit in Mineralöl; Hochdruckeigenschaften haben wir von diesen Produkten nicht bestimmt.

GEPLANTE WEITERE UNTERSUCHUNG:

Wir haben bereits damit angefangen aus dem inzwischen eingegangenen Muster Wachsacid die Oxyssäuren abzuscheiden und werden die Ocllöslichkeit der damit erhaltenen P_2O_5 Reaktionsprodukte prüfen.

OKTOBER-NOVEMBER 1942.

III. KONSTITUTION VON SCHMIEROELEN.

(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 Uebereinstimmung 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.A. 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 BD, 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 Maibericht hatten bereits nachgewiesen, dass es wünschenswert sei, dass Fallrohr und Fallkörper nahezu gleiche Ausdehnungskoeffizienten hätten. Aus diesem Grunde wurde aus einem speziellen Metall, "Fernico" genannt, das die N.V.Philips' Gloslampenfabriken 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 entlüftet. 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 ablätterte. 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 Patent-Abteilung 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 Balik Papan Oel und venezolanischem Oel BD, deutlich von einer geraden Linie ab. Die Viskosität bei höher 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 Dicytläther, 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 1942

III. KONSTITUTION VON SCHMIEROELEN.

(M.J.v.d.Zijden)

UNTERSUCHUNGSTHEMA: OXYDATIONSBESTAENDIGKEIT, KORROSION
UND AUSBREITUNG UEBER METALLOBERFLAECHEM.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.

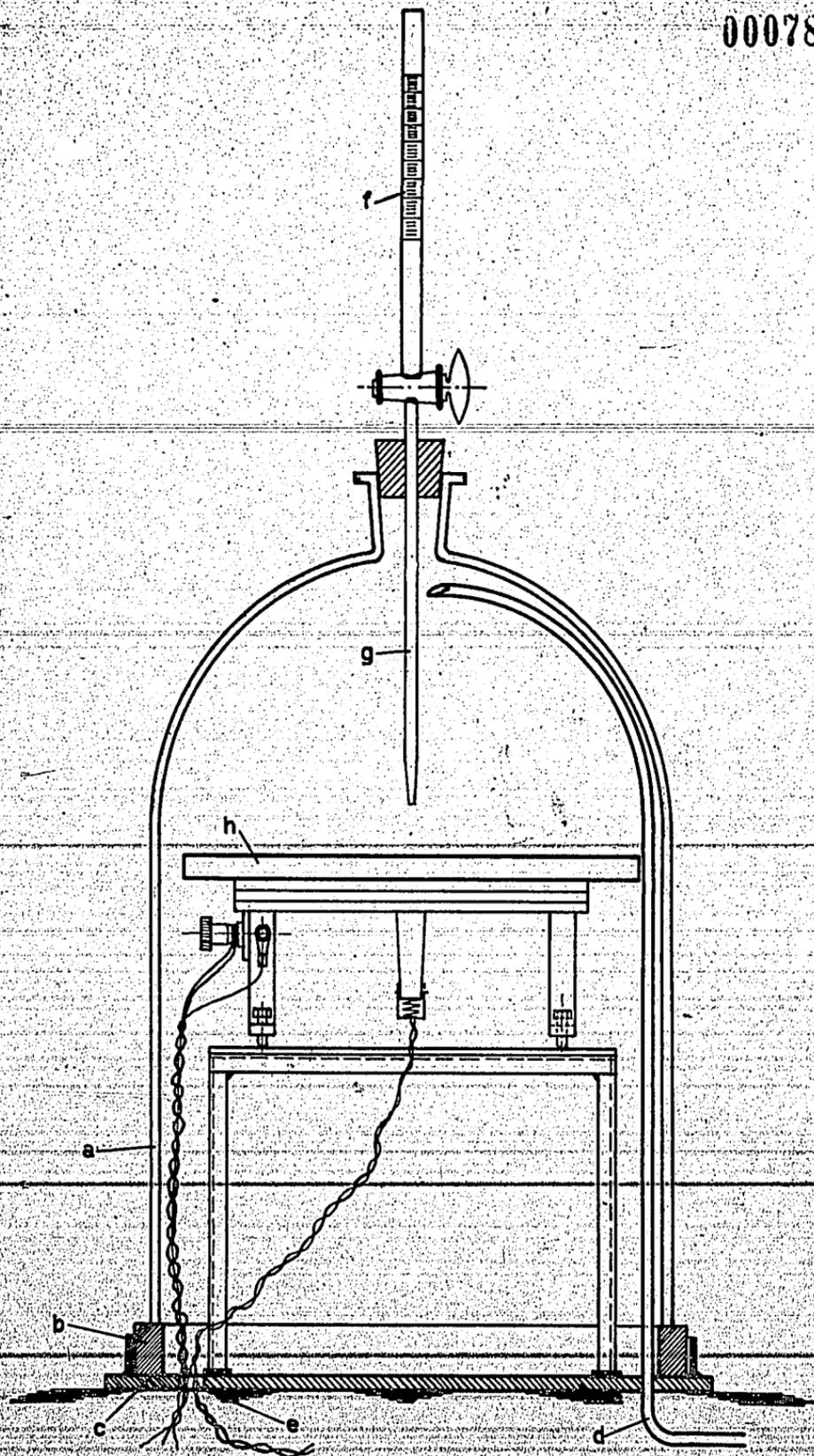
Dazu haben wir die Heizplatte (siehe Abb. 19036-A4) unter eine gläserne Glocke (a) gestellt (siehe auch Zeichnung im Junibericht, Seite III-20), die mittels eines Gummiringes (b) abgeschlossen ist. Durch die Fussplatte (c) hindurch ist ein Rohr (d) angebracht, wodurch oben in die Glocke Stickstoff eingeblasen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

Das Öl wird mittels einer Bürette (f) mit einem kapillaren Ansatzstück (g), das oben durch die Glockensper- rung geführt wird, auf die erhitzte Platte (h) gebracht. Dieses kapillare Ansatzstück ist derart ausgeführt, 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 Stickstoff- durchleitung, 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:



Querschnitt Oelfleck

	In 2 Richtungen gemessen	Mittelwert in cm
Spindelöl 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 bildet, 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 aufgebracht 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 polarer 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 SCHWAIEROELEN.

(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 Ölsäure in Stearinsäure. Diese Hydrierung wurde unter einem Druck von 186 Atm. mit Nickel-auf-Kieselguhr als Katalysator durchgeführt, während, zur möglichststen 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 Palmitinsäure-ester, 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.	"	: 35-36.72°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).

SCHLUSSTOLGERUNGEN:

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 Methyl ester 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).

OKTOBER - NOVEMBER 1942.IV. VOLTOLISIERUNG.

(Dr. G. W. Nederbragt)

UNTERSUCHUNGSTHEMA: HERSTELLUNG EINIGER ENDEVOLTOL UNTER VERSCHIEDENEN VERHAELTNISSEN IN BEZUG AUF APPARATUR, STROMDICHTEN, USW. UND STUDIUM DER UNTERSCHIEDE ZWISCHEN DIESEN VOLTOLN UND FREITALER ENDEVOLTOL.

EINLEITUNG:

Sowohl die in Triplo erhaltenen, in Methyläthylketon unlöslichen Teile aus Freitaler wie die aus Amsterdamer Endvotol wurden zusammengefügt und dienten als Material für Molekulargewichtsbestimmung und Elementaranalyse.

Die Bereitungsweisen in Freital und Amsterdam weichen in verschiedener Hinsicht von einander ab. Mit Prof. Zerbe wurde verabredet, auch zwei Muster zu vergleichen, bei denen fettes Öl und Mineralöl vom Anfang an zusammen voltolisiert worden sind.

Das Studium der schlammtragenden Wirkung von Endvotol ist in Angriff genommen.

ZUSAMMENFASSUNG DER UNTERSUCHUNG:

Von dem Freitaler bzw. Amsterdamer Endvotol, deren Spaltung mit Methyläthylketon im Septemberbericht besprochen wurde, bilden die zusammengeführten unlöslichen Teile 23,0 bzw. 34,4 Gew.-%.

Diese hochmolekularen Teile wurden von Dr. J. J. Leendertse einer Untersuchung unterworfen, welche Molekulargewichtsbestimmung, Bestimmung der spezifischen Refraktion und Elementaranalyse umfasste.

Bei der Molekulargewichtsbestimmung wurde nach der ebullioskopischen Methode gearbeitet, sowohl mit Benzol wie mit Methyläthylketon als Lösungsmittel. Infolge der praktisch völligen Unlöslichkeit des Freitaler Produktes in beiden Lösungsmitteln, auch bei längerem Kochen, hatte die Bestimmung bei diesem Produkt kein Resultat. (Die maximal erreichte Siedepunkterhöhung betrug nicht mehr als etwa $0,005^{\circ}\text{C}$). Die Löslichkeit des Amsterdamer Produktes war bedeutend besser, es konnte z. B. ohne Schwierigkeit eine Siedepunkterhöhung von etwa $0,1^{\circ}\text{C}$ erzielt werden (etwa 8%-ige Lösung). Beim Gebrauch von Methyläthylketon als Lösungsmittel zeigte die Lösung jedoch eine abnorm starke Neigung zum Schäumen sowie eine starke Abhängigkeit der Siedepunkterhöhung von der angewendeten Stromstärke; diese Schwierigkeiten, zusammen mit den doch schon geringen Siedepunkterhöhungen, sind Ursache, dass vom Molekulargewicht nur gesagt werden kann, dass es in der Ordnungsgröße von 2000 - 5000 liegt. Beim Gebrauch von Benzol als Lösungsmittel machten sich ähnliche Schwierigkeiten geltend, obwohl in viel geringerem Masse; für das Molekulargewicht dabei 2000 - 3000 gefunden wurde.

Auf eine Vergleichung der spezifischen Refraktionen musste wegen der grossen Schwierigkeiten bei der Bestimmung des spezifischen Gewichtes des unlöslichen Teiles von Freitaler Endvoltol versichtet werden, so dass nur die spezifische Refraktion des Produktes aus Amsterdamer Endvoltol berechnet werden konnte.

	<u>Freitaler Endvoltol</u>	<u>Amsterdamer Endvoltol</u>
n_D^{20}	1.4905	1.4955
d_4^{20}		0.9391
$\frac{n^2-1}{n^2+2} \cdot \frac{1}{d}$		0.3109

Bei der Elementaranalyse wurde die Apparatur für Schwefel- und stickstofffreie Produkte benutzt, da die Apparatur für schwefel- und stickstoffhaltige Stoffe noch nicht ganz fertig ist. Eine einzelne Schwefelbestimmung wies einen geringen Schwefelgehalt in beiden Produkten auf, nämlich 0,14% im Freitaler und 0,11% im Amsterdamer Produkt. Die Ergebnisse der Elementaranalyse sind:

	<u>Freitaler Produkt</u>	<u>Amsterdamer Produkt</u>
C	79,89 - 79,77	80,76 - 80,37
H	12,03 - 12,03	12,07 - 12,06
100 - (C + H)	8,08 - 8,20	7,17 - 7,07

Im Produkt aus Amsterdamer Endvoltol befindet sich weniger Sauerstoff, was auf eine stärkere Kopolymerisation des Mineralöls deuten dürfte. Diese stärkere Kopolymerisation des Mineralöls wäre dadurch zu erklären, dass bei der Bereitung des Amsterdamer Endvoltols alles Mineralöl auf einmal dem Halbvoltol zugesetzt wurde. Dies wird näher geprüft werden durch Vergleichung eines Freitaler und eines Amsterdamer Endvoltols, die beide nach dem Einsatzverfahren bereitet worden sind, wobei also das Mineralöl vor der Voltolisierung mit dem fetten Öl vermischt wird und nicht während der Voltolisierung hinzugefügt, wie dies beim Zusatzverfahren der Fall ist. Ein Amsterdamer Endvoltol nach dem Einsatzverfahren ist nahezu fertig.

Weiter wurde mit dem Studium der schlaamtragenden Wirkung von Endvoltol angefangen.

Es wurden in zwei Masszylinder 100 cc Double Shell bzw. 12% Freitaler Endvoltol enthaltende 100 cc Double Shell eingebracht. Beiden Ölen wurde 0,5% feinverteilter "Shell Black" zugesetzt. Nach Schütteln setzte sich schon bald ein Teil des "Shell Black" ab. Nach 24 Stunden wurden aus beiden Masszylindern die oberen 10 cc Öl abpipettiert und filtriert. Dabei wurde gefunden: 0,075% "Shell Black" in den oberen 10 cc des Double Shell Oels ohne Endvoltol, und 0,19% "Shell Black" in den oberen 10 cc des Double Shell Oels mit 12% Endvoltol.

Der Versuch wurde wiederholt, mit dem Unterschied, dass der "Shell Black" vor dem Zusatz zum restlichen Teil der 100 cc Oel mit ein wenig Oel vermischt wurde. Nach 16 stündigem Stehen wurde gefunden: 0,23% "Shell Black" in den oberen 10 cc des Double Shell Oels und 0,29% "Shell Black" in den oberen 10 cc des Double Shell Oels mit 12% Endvolutol.

In beiden Versuchen ist der Einfluss des Endvolutols sichtbar. Es ist jedoch möglich, dass nicht nur die schlammtragende Wirkung des Endvolutols, sondern auch die Viskositätserhöhung des Oeles eine Rolle spielt. Dies wird bei weiteren Versuchen geprüft werden.

Die Verteilung des "Shell Black" im Oel war bei obenbeschriebenen Versuchen noch nicht ganz befriedigend. Es wurde eine Kolloidmühle revidiert und gereinigt, in der Hoffnung damit bei weiteren Versuchen eine bessere Verteilung des "Shell Black" im Oel zu erzielen.

SCHLUSSFOLGERUNG:

Zwischen den in Methyläthylketon von 0°C unlöslichen Teilen von Freitaler und Amsterdamer Endvolutol kamen einige Unterschiede ans Licht. Der hochmolekulare Teil von Freitaler Endvolutol zeigte eine bedeutend schlechtere Löslichkeit in siedendem Benzol und in siedendem Methyläthylketon als der hochmolekulare Teil von Amsterdamer Endvolutol, der ein Molekulargewicht von 2000 - 3000 aufwies. Der hochmolekulare Teil von Freitaler Endvolutol enthielt auch mehr Sauerstoff.

GEPLANTE WEITERE UNTERSUCHUNG:

Die in Methyläthylketon bei 0°C unlöslichen Teile eines Freitaler und eines Amsterdamer Endvolutols, nach dem Einsatzverfahren bereitet, werden einem Vergleich unterzogen werden.

Die Versuche betreffend die schlammtragende Wirkung von Endvolutol werden fortgesetzt werden.

OKTOBER-NOVEMBER 1942.

V. Papierleimung

(Drs. H. J. Tadema)

UNTERSUCHUNGSTHEMA: ALLGEMEINE ORIENTIERUNG.1. Emulgierungsversuche.A. Allgemein.

Die Untersuchung nach den günstigsten Emulgierungsbedingungen wurde angefangen mit der Messung der mittleren Teilchengrößen der verschiedenen Emulsionen. Es hatte sich bereits früher herausgestellt, dass die für Leimung brauchbaren Emulsionen hauptsächlich aus Teilchen mit einem Durchmesser von weniger als 1μ ($0,001$ mm) bestehen sollen.

Derartige kleine Teilchen kann man nicht mehr direkt mit dem Mikroskop messen, da sie kleiner sind als die Wellenlänge des Lichtes und also kein Bild erzeugen. Bei Anwendung von Dunkelfeldbeleuchtung werden sie infolge des von ihnen zerstreuten Lichtes als kleine Lichtpunkte sichtbar, ohne dass jedoch ihre Abmessungen direkt bestimmt werden können. Dies kann wohl auf indirekte Weise erfolgen, nämlich aus der Brownschen Bewegung oder durch Zählen der Anzahl in einem bekannten Volumen. Letztere Methode wurde in diesem Fall angewendet. Es wurde mit einem Spaltultramikroskop mit einem horizontalen Lichtbündel von 2 - 5μ Dicke gearbeitet. Durch wiederholte Zählung der Anzahl Teilchen in einem Fach des Sehfeldes wurde ein gehörig genauer Durchschnittswert gefunden. Aus der Konzentration der Emulsion und der angewendeten Verdünnung kann dann das Gesamtvolumen der Oelteilchen im gemessenen Teil des Sehfeldes berechnet werden, so dass nach Dividieren durch die Anzahl das Volumen pro Teilchen erhalten wird.

Daraus wurde als mittlere Grösse des Querschnittes gefunden:

Harzemulsion	0,12 μ
Firnagralemlusion (14)	0,11
Hydriertes Destillat. (15)	0,12
Konzentrat von Firnagral (17)	0,36
Konzentrat von hydriertem Dest. (16)	0,36

Die letzten zwei Emulsionen ergaben bei Lagerung etwas Niederschlag, so dass für eine ganz stabile Emulsion die Teilchengrösse wohl weniger als etwa $0,2\mu$ betragen soll.

Weiter wurden die Versuchsbedingungen bei der Emulgierung variiert.

a. Die Konzentration der Lauge hatte offenbar einen grossen Einfluss auf die Teilchengrösse. Bei diesen Versuchen wurden immer erst Oel und Harz zusammengeschmolzen und zwar in einem Verhältnis 9 : 1. Nach Abkühlung wurde dann unter kräftigem Rühren die Lauge zugesetzt und nach genügender Emulgierung weiter mit Wasser bis zu einer Konzentration der Emulsion von 20% verdünnt. In der folgenden

Tabelle sind die Resultate zusammengestellt:

Emulsion Nr.	Konzentration % KOH	Teilchengrösse in $\mu = 0,001$ mm
19, 21	0,2	keine Emulsion
25	5	0,33
14, 22	10	0,11 - 0,13
23	20	0,18
24	30	0,30
18	85	keine Emulsion
20	100	keine Emulsion

Hieraus ist ersichtlich, dass die günstigste Konzentration bei etwa 10% liegt.

- b. Ausser der Konzentration der Lauge ist auch die Menge von Bedeutung. Ausgehend von 10% Kolophonium im Oel und 10%igem KOH wurde die Menge KOH, bezogen auf Kolophonium, gesteigert. Eine Mischung, in der 100% Uebermass KOH benutzt wurde, lieferte noch eine gute Emulsion (0,17 μ), aber wenn man immer mehr zusetzt entmischt die Emulsion sich bei etwa siebenfachen Uebermass KOH. Früher hatten wir bereits festgestellt, dass auch wenn der Harz nur für 60% verseift wird, noch gute Emulsionen erhalten werden können. Obwohl eine vollständige Verseifung vorläufig wohl die günstigste scheint, ist dieses Kriterium nicht sehr scharf.
- c. Die dritte Veränderung bezog sich auf die Menge Kolophonium. Sowohl mit 20 wie mit 5% Kolophonium wurden sehr feine Emulsionen erhalten, aber 2% war zu wenig um das Oel in Emulsion zu halten:

Emulsion Nr.	Bemerkungen	Teilchengrösse in μ
26	200% verseift	0,17
27	1000% " "	bei 800% entmischt
28	20% Kolophonium	0,09
30	10% " "	0,12
29	5% " "	0,10
31	2% " "	entmischt

- d. Als besondere Tatsache sei erwähnt, dass längeres, kräftiges Rühren während der ersten Phase der Mischung mit der Lauge eine gute Emulgierung sehr förderte. Die auf diese Weise erhaltenen Emulsionen haben eine deutlich grüne Farbe, währenddem sie in Durchsicht rotbraun sind. Weiter erwiesen diese Emulsionen sich auch in 50%iger Konzentration als sehr stabil, was mit Rücksicht auf eventuelle Verpackungs- und Transportspesen als sehr wichtig zu erachten ist. Eine solche konzentrierte Emulsion kann ohne weiteres mit Wasser zu einer rot-durchsichtigen, klaren Flüssigkeit angerührt werden, in der durch direkte visuelle

Beobachtung kein einziges Ölteilchen wahrgenommen werden kann.

B. Emulgierung von SO₂-Konzentraten.

Wie in unserem vorigen Bericht angekündigt, haben wir SO₂-Konzentrate von Firnagral und von hydriertem Lubex-Destillat bereitet. Es stellte sich heraus, dass letzteres Konzentrat doch wieder sehr dunkel gefärbt ist, so dass die Kombination: Hydrierung - SO₂ - Konzentration in bezug auf die Farbe nur wenig Verbesserung ergibt.

Die Emulgierung der beiden Konzentrate verlief schwierig: ein Teil des Oeles blieb zurück, das als Emulgator gebrauchte Kolophonium wurde völlig in die Emulsion aufgenommen. Nach Abscheidung des Oeles erwies sich der emulgierte Teil als eine sehr feine Emulsion. Die folgenden Zahlen geben näheren Aufschluss:

Emulsion 16, Konzentrat von hydriertem Lubexdestillat; zugesetzt 10% Konzentrat, worin 10% Kolophonium, berechnet auf die Gesamtmenge also 1% Kolophonium. Gefunden: 3,5% insgesamt emulgiert, worin 31% Kolophonium, auf das Ganze also 1,1% Kolophonium.

Emulsion 17, Konzentrat von Firnagral; zugesetzt 10% Konzentrat, worin 10% Kolophonium, berechnet auf die Gesamtmenge also 1% Kolophonium. Gefunden: 6,6% insgesamt emulgiert, worin 16% Kolophonium, auf das Ganze also 1,05% Kolophonium.

2. Leimversuche.

Mit den obenbeschriebenen Emulsionen 16 und 17 haben wir einige Versuchsbogen Papier hergestellt, wobei eine sehr gute Leimfestigkeit erzielt wurde. Diese Emulsionen enthielten jedoch noch eine Menge Kolophonium, die an sich schon zu einer guten Leimung führen konnte. Man könnte also meinen, dass die gute Wirkung nur diesem Kolophoniumgehalte zuschreiben wäre. Bei quantitativer Vergleichung stellte sich jedoch heraus, dass der Effekt viel grösser ist als mit der im Papier anwesenden Menge Kolophonium allein erreicht werden könnte.

So wurde gefunden:

Emulsion 16. Für eine Wasserdurchlässigkeit von 60 Sekunden ist 2,1% zuzusetzen, Gehalt im Papier 0,6%.

Emulsion 17. Wie oben, zuzusetzen 3,4%, Gehalt 0,9%.

Der Kolophoniumgehalt im Papier betrug bei diesen Versuchen 32% bzw. 18%, bezogen auf das Oel, was einem Gehalt von 0,19 bzw. 0,16% auf die Faser entspricht. Ein so geringer Kolophoniumgehalt könnte nach unseren Versuchen höchstens eine Wasserdurchlässigkeit von 15 Sekunden geben, während für eine genügende Leimung wenigstens eine Menge von 0,9% benötigt ist.

3. Versuche auf der Papiermaschine.

Nachdem die Papiermaschine betriebsfertig gemacht worden war, haben wir darauf einige Versuche angestellt, wobei während der Leimung eine Faserkonzentration im Papierbrei von 1% gewählt wurde. Die erhaltenen Resultate sind in unten stehender Tabelle zusammengefasst.

Versuch Nr.	Leimung	Analyse %	Leimge- halt g/m ²	Ge- wicht g/m ²	Falzzahl		Bruchlänge (cm)		Dehnung %		Wasser- durch- lässig- keit
					Länge	Breite	Länge	Breite	Länge	Breite	
1	ungeleimt	für Reinigung und Einlaufen der Maschine									
2	"	1,0	-	86	2400	2000	8,0	4,7	2,6	6,5	10
	Harz li %	1,8	0,8	82	790	360	5,1	3,4	2,0	4,7	45
3	" 1 %	1,5	0,5	86	2800	2100	8,5	4,5	3,8	6,5	32
	" 2 %	2,1	1,1	79	3800	1500	7,7	5,5	3,5	6,4	45
4	ungeleimt	1,65-1,2	0,65-0,2	79	3300	1300	6,4	4,8	2,7	5,6	7
	Emulsion 2%	1,5	0,5	85	2900	2300	6,9	5,0	3,1	5,9	15
	" 4%	2,0	1,0	82	1300	1300	7,3	3,9	3,5	6,5	15
	" 6%	2,5	1,5	76	1100	550	7,1	4,6	2,0	5,2	21

Wie sich schon bei Vergleich von Leimgehalt und Zusatzprozentatz herausstellt, ist die Retention, d.h. der vom Papier aufgenommene Prozentsatz Leimstoff, gering. Für die reine Harzleimung betrug diese ungefähr 50%, für die Emulsionsleimung nur 25%. Hierdurch wurde das Umlaufwasser der Maschine sehr trübe. Nach Beendigung von Versuch 4 enthielt das Umlaufwasser:

Faser 0,023%
 Oel 0,014%
 Salze 0,084%

Das im Wasser befindliche Oel beträgt also 61% vom Fasergehalt gegen höchstens 6% Zusatz. Daraus geht hervor, dass grosse Mengen Emulsion unverändert durch das Papierblatt hindurchgehen, und das Oel sich also im Umlaufwasser anhäuft. Bei dem Zellstoff, der bei den bisher angestellten Laboratoriumversuchen benutzt wurde, war gefunden, dass zur Erzielung einer 60-Sekunden Wasserdurchlässigkeit 0,9% Kolophonium benötigt war. In diesem Fall würde bei einem Gehalt von 0,8 bzw. 1,1% nur eine Wasserdurchlässigkeit von 45 Sekunden gemessen.

Die benutzte Emulsion von SO₂-Konzentrat aus Lubex-Destillat ergab im Laboratorium bei einem Gehalt von 1,0% eine Wasserdurchlässigkeit von 40 Sekunden. Auch wenn man beim Maschinenversuchen den wirklichen Gehalt im Papier berücksichtigt, ist die Leimung noch als sehr schlecht zu bezeichnen.

4. Ausflockungsversuche.

Im Zusammenhang mit den schlechten Ergebnissen der obenbeschriebenen Maschinenversuchen wurde eine Serie Ausflockungsversuche mit einigen Emulsionen, ohne und mit Papierfaser, ausgeführt. Dabei wurde die Konzentration der Faser im Papierbrei auf 1% gehalten, entsprechend der Konzentration bei der Leimung in der Papiermaschine; es wurde 4% Oel, berechnet auf trockne Substanz, zugesetzt, also 0,04% Oel im Papierbrei als Emulsion. Zunächst wurde die Emulsion aus hydriertem Lubexdestillat (15), Teilchengrösse 0,12 μ , benutzt.

Diese Emulsion, die bei der angewendeten Verdünnung nur einen Harzgehalt von 0,00013 n. hat, weist bei Zusatz von HCl (bis 0,025 n.) oder Al₂(SO₄)₃ (bis 0,012 n.) keine Ausflockung auf. Ein hundertfaches Übermass Al⁺⁺⁺ oder 200 x HCl gibt also keine Koagulation. Führt man jedoch den-

selben Versuch bei Anwesenheit der früher für die Leimversuche benutzten Sulfitzellstofffaser aus, so geben Mischungen mit 5 Äquivalenten Al^{+++} nur noch eine geringe Trübung nach Filtern, diejenigen mit 10 oder mehr Äquivalenten werden ganz klar.

Wenn man also nur für ein Uebermass Aluminiumsulfat sorgt, wird die ganze Emulsion auf die Fasern präzipitiert.

Der gleiche Versuch mit der für die ersten Maschinenversuche verwendeten Sulfitzellulose gibt ein negatives Resultat, sogar Mischungen mit einer hundertfachen Menge Al^{+++} sind trübe. Die Erklärung dieser Abweichung ist in der elektrischen Ladung der Faser zu suchen. Normalerweise ist diese negativ. Auch die üblichen Harzemulsionen sind negativ, während das Al^{+++} als stark geladenes Ion die Verbindung zustande bringen soll. Offenbar hatten wir es hier mit einer praktisch nicht geladenen Faser zu tun, so dass die normale Präzipitation nicht stattfinden konnte.

Es wurde jetzt versucht mittels einer Vorbehandlung die Faser negativ zu laden.

1. Der Erwartung zuwider gab KOH keine Veränderung.
2. Behandlung mit Schwefelsäure ergab tatsächlich den erwünschten Effekt. Wenn mit 2 n. H_2SO_4 geschüttelt und nachträglich sorgfältig gewaschen wurde, trat bereits vollständige Ausflockung auf ohne Al^{+++} -Zusatz. Behandlung mit 0,4 n. bzw. 0,01 n. H_2SO_4 gab ohne Al^{+++} wenig Koagulation, aber mit Al^{+++} wurde die gesamte Emulsion an die Faser gebunden. Es stellte sich jedoch heraus, dass trotz gutem Waschen doch noch ein Teil der Säure an die Faser adsorbiert bleibt, wodurch diese beim Trocknen verkohlt, so dass diese Vorbehandlungsmethode nicht brauchbar ist.
3. Mit Salzsäure (2 n.) vorbehandelte Faser ergab mit Al^{+++} gute Ausflockung. Auch dieses Verfahren hat einen praktischen Nachteil, nämlich die Entwicklung von HCl-Dampf in der Trockenpartie der Papiermaschine, wodurch diese stark angegriffen werden würde. Da die Faser negativ geladen werden soll, ist die Anwesenheit eines stark geladenen Anions wichtig.
4. Natriumphosphat wurde in 0,4 n. und 0,01 n-Lösung versucht. Beide Konzentrationen gaben ein gutes Resultat; mit Al^{+++} in 10-facher Menge in bezug auf das Harz wurde vollkommene Ausflockung erzielt. Den gleichen Erfolg ergab jedoch Natriumsulfat.
5. Anfangend mit einer 5%igen Natriumsulfatkonzentration wurde diese immer vermindert, bis festgestellt wurde, dass etwa 0,001 n. Na_2SO_4 genügte um die Sulfitfaser negativ zu laden.
Ein Versuch, bei dem statt einer Emulsion von hydriertem Lubex-destillat eine Firnagralemlulsion verwendet wurde, ergab dasselbe Resultat. Die Menge Sulfat ist so gering, dass sie ohne Beschwerde im Papierbrei bleiben kann.

SCF-UNTERSUCHUNGEN:

Bei Messung der mittleren Teilchengröße einer Anzahl Leimemulsionen wurde festgestellt, dass die Teilchengröße für eine ganz stabile Emulsion weniger als etwa 0,2 μ sein soll.

In bezug auf die Emulgierungsbedingungen stellte sich heraus:

- a. dass die günstigste Laugekonzentration bei etwa 10% liegt;
- b. dass die vorzugsweise zu benutzende Menge Lauge nicht scharf abgegrenzt werden kann; eine vollständige Verseifung gibt wahrscheinlich wohl die besten Ergebnisse;
- c. dass eine Menge Kolophonium von etwa 5% noch sehr feine Emulsionen gibt, dass 2% jedoch zu wenig ist um das Öl emulgiert zu halten;
- d. dass längeres und kräftiges Rühren bei Zusatz der Lauge grüne gefärbte Emulsionen liefert, die in einer Konzentration von 50% noch sehr gut haltbar sind.

Die Emulgierung des SO_2 -Konzentrates von Firnegral und des hydrierten Lubexdestillates ergab Schwierigkeiten. Letzteres Konzentrat war wieder sehr dunkel gefärbt, so dass, was Farbverbesserung betrifft, die Hydrierung bis jetzt wenig Vorteile darbietet. Es stellte sich heraus, dass mit dem emulgierten Teil beider Konzentrate eine sehr gute Leinung bewerkstelligt werden konnte.

Die ersten Versuche auf der Papiermaschine ergaben noch keine zufriedenstellenden Resultate. Bei den aus diesem Grunde ausgeführten Ausflockungsversuchen auf Laboratoriumsmassstab stellte sich heraus, dass dies darauf zurückzuführen ist, dass die Faser praktisch nicht geladen ist, wodurch eine normale Präzipitation nicht erfolgen kann. Es wurde gefunden, dass Zusatz von 0,001 n. Natriumsulfat genügt zur negativen Ladung der Sulfatfaser.

GEPLANTE WEITERE UNTERSUCHUNG:

Die Versuche auf der Papiermaschine werden mit vorbehandelter Zellulose fortgesetzt werden. Es wird geprüft werden, ob durch Zusatz von etwas Na_2SO_4 zu der Flüssigkeit im Holländer beim Mahlen bereits der Zellulose die richtige Ladung verliehen werden kann. Weiter wird die Emulgierung von Konzentraten mit anderen Alkalien und mit wirksameren Emulgatoren fortgesetzt werden.