

000802

30 / HBG

39

GEHEIM.

Amsterdamer Laboratorium der N.V. De  
Bataafsche Petroleum Maatschappij

Monatsbericht über Dezember 1942

UNTERSUCHUNGEN ARBEITSPLAN RHENANIA  
OSSAG MINERALOELWERKE A.G.

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

|   | <u>Seite</u> |
|---|--------------|
| IA Analyse und Kennzeichnung von festen Paraffinkohlenwasserstoffen.  | 85 - 86      |
| B Analyse von Spaltdestillaten, Trennung von $\alpha$ , $\beta$ , $\gamma$ und Di-Olefinen.                                     | 49 - 50      |
| C Einfluss von Spaltbedingungen auf die Polymerisationsfähigkeit und Viskosität der Syntheseöle.                                | 6 - 11       |
| 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.                                 | 9 - 11       |
| III Konstitution von Schmierölen.   | 42 - 50      |
| IV Voltolisierung.  |              |
| V Papierleimung.  | 28 - 33      |

DEZEMBER 1942.I. A. ANALYSE UND KENNZEICHNUNG VON FESTEN  
PARAFFINKOHLENWASSERSTOFFEN.

(Dr. J. J. Leendertse)

UNTERSUCHUNGSTHEMA: DIE BESTIMMUNG DES MITTLEREN MOLEKULAR-  
GEWICHTES VON KOHLENWASSERSTOFFGEMISCHEN.EINLEITUNG:

Es wird in manchen Fällen als ein Nachteil empfunden, dass für die ebullioskopische Molekulargewichtsbestimmung in Benzol mit Hilfe der Cottrell-Apparate (wie in der Anlage zum Februarbericht 1942 und im Julibericht 1942, Seite I A 54 ff beschrieben) verhältnismässig grosse Mengen Benzol und zu prüfenden Kohlenwasserstoffgemisches erforderlich sind. So ist z. B. der Mästerverbrauch etwa fünfmal grösser als bei der kryoskopischen Methode; Mengen von 10 g pro Bestimmung sind keine Ausnahmen.

Mit Rücksicht hierauf bemühten wir uns bei der Erweiterung unserer Apparatsammlung einen Apparat zu entwerfen, der wesentlich weniger Benzol und Muster fördert; dabei wurde gleichzeitig die Gelegenheit benutzt in dieser neuen Konstruktion alle bisherigen Erfahrungen zu verarbeiten.

ZUSAMMENFASSUNG DER UNTERSUCHUNG:

Der neukonstruierte Apparat ist in Abb. 19093-A4 (natürliche Grösse) dargestellt. Unter Hinweis auf die Beschreibung der Cottrell-Apparatur in der Anlage zum Februarbericht und auf die im Julibericht erwähnten Verbesserungen, braucht diese Abbildung kaum Erläuterung. Ausser der allgemeinen Verkleinerung der Teile sind noch besonders zu beachten die Stellung des Kühlers und die Weise in der das kondensierte Benzol in den Kochraum zurückgeführt wird.

Diese Befestigung des Kühlers an das eigentliche Siedegefäss erleichtert die Aufstellung der Apparatur, verhindert den Rückfluss von kaltem Benzol aus dem Kühler gleich am Pumpensystem entlang (siehe die alte Konstruktion), verringert die Gefahr vor Kondensierung von Benzol im oberen Teil des Leitrohres des Thermometers und erleichtert auch wesentlich die Anpassung der Apparatur an den Gebrauch von Beckmann-Thermometern mit sehr kurzem Stiel.

Die angegebene Weise von Rückführen des kondensierten Benzols in den Siederaum gewährleistet eine homogenere Zusammenstellung der Flüssigkeit im Siedegefäss als es bei der früheren Konstruktion der Fall war. Wir stellten jedoch fest, dass das Verbindungsröhrchen zwischen dem Kühler und der unteren Hälfte des Siederaumes nicht ganz unten in das Siedegefäss münden darf, da in diesem Fall beim Einfüllen des Musters durch den Kühler leicht eine Oelanhäufung in der Kapillare unter am Siedegefäss entsteht, die erst nach längerem Sieden verschwindet und grosse Bestimmungsfehler verursachen kann.

Der neue Apparat wurde auf Brauchbarkeit geprüft indem wiederholte Messungen mit Hexadekan und einigen Oelen durchgeführt wurden. Bei diesen Messungen wurde genau dem im Julibericht beschriebenen Verfahren gefolgt; auch die analysierten Oele waren die gleichen. Die Resultate sind auch jetzt in einer Tabelle zusammengestellt (Tabelle 1). Für Erklärungen kann auf den Julibericht verwiesen werden.

Wie aus Tabelle 1 ersichtlich, erzielten wir mit der neuen Apparatur sehr befriedigende Ergebnisse. Die Konzentrationskurven sind immer gerade Linien, so dass die Extrapolation zur Konzentration 0 keine Schwierigkeiten mit sich bringt; die Abweichung der Beobachtungspunkte in bezug auf die gezogenen Konzentrationskurven ist gering. Die Ergebnisse für die Molekulargewichte bei Konzentration 0 sind gehörig reproduzierbar; so ist z.B. die maximale Abweichung in bezug auf den Mittelwert der sieben Hexadekanbestimmungen 0,8%; die mittlere Abweichung beträgt 0,4%. Allerdings zeigt sich in zwei Fällen (Penna Rückstand und Tarakan Fraktion) eine Differenz von  $1\frac{1}{2}$  - 2% zwischen den früheren Beobachtungen (Julibericht) und den jetzt durchgeführten Messungen. Es ist noch denkbar, dass diese Differenzen auf verschiedene Barometerstände während der Bestimmungen zurückzuführen sind: bis heute wurde immer angenommen, dass die bei Lösung einer bestimmten Stoffmenge eintretende Siedepunkterhöhung ganz unabhängig vom Barometerstand sei. Dies trifft jedoch wahrscheinlich nicht ganz zu und kann gelegentlich mal näher geprüft werden.

Es sei noch bemerkt, dass die Bestimmungen mit einer Benzolfüllung von etwa 15 cm<sup>3</sup> (früher 50 - 55 cm<sup>3</sup>) bei einer Stromstärke von etwa 1,8 Amp. durchgeführt wurden. Uebrigens stellte sich heraus, dass bei diesem Apparat der Einfluss der Stromstärke auf die Einstellung des Thermometers über ein grosses Stromstärkegebiet (1,4 - 2,4 A) gering war; dies gilt sowohl für das Lösungsmittel allein wie für benzolische Lösungen.

Die zu diesem Apparat gehörige ebullioskopische Konstante erwies sich als auffallend hoch (28,00), etwa 5% höher als früher. Es ist also jetzt verhältnismässig bedeutend mehr Benzol in Dampfform und als Kondensat im Kühler der Lösung im Siedegeräss entzogen.

#### SCHLUSSFOLGERUNG:

Eine neue Cottrell-Siedepunktsapparatur mit einer in verschiedener Hinsicht von der früheren abweichenden Konstruktion, wurde auf ihre Brauchbarkeit geprüft. Die pro Bestimmung benötigte Menge Lösungsmittel wurde von 50 auf etwa 15 cm<sup>3</sup> eingeschränkt.

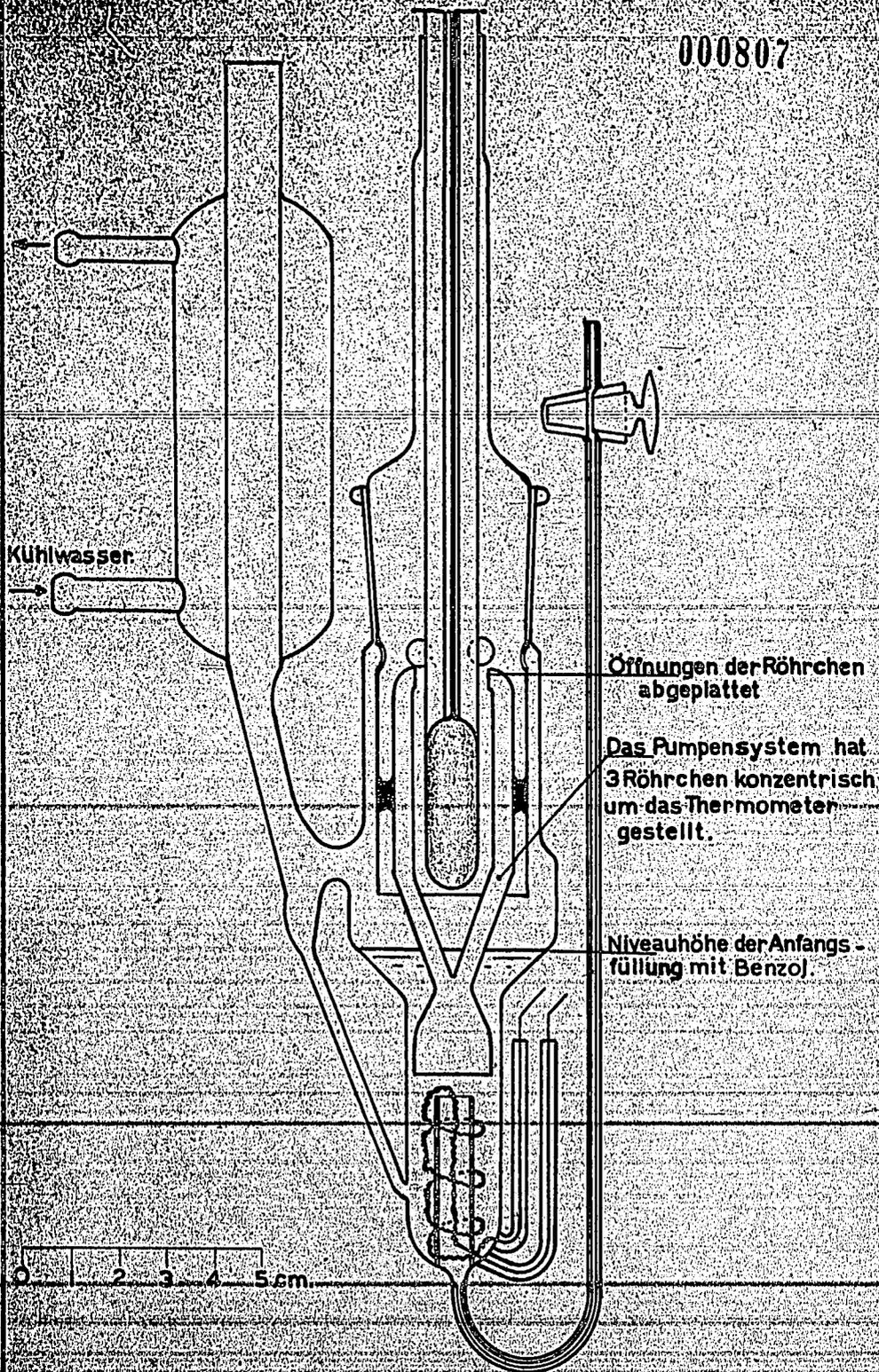
Die mit dieser Apparatur erzielten Ergebnisse waren zufriedenstellend.

TABELLE 1.

| Stoff                            | Versuchsnummer | Anzahl bestimmte Punkte | Beobachtete Siedepunkterhöhung °C | Mol.Gew. spezifiziert zu Konz. 0                      | Mol.Gew. bei Siedepunkterhöhung = 0.5°C | Abweichung der Punkte bis zur Konzentrationskurve in % |                                |
|----------------------------------|----------------|-------------------------|-----------------------------------|---|---|--|--------------------------------|
| Hexadekan                        | 187            | 1                       | Serie von 5                       | 0.336 - 0.707 - 0.947 - 1.237 - 1.664                 | 225.5 *                                 | 228.5 *  | - 0.9; -0.2; +0.2; +0.1; 0     |
|                                  | 188            | 1                       | " " 5                             | 0.265 - 0.631 - 1.021 - 1.273 - 1.648                 | 227                                     | 230.5  | 0 ; 0 ; +0.1; 0 ; 0            |
|                                  | 189            | 1                       | " " 5                             | 0.493 - 0.739 - 1.208 - 1.408 - 1.747                 | 227,5                                   | 230  | 0 ; -0.1; +0.1; 0 ; 0          |
|                                  | 190            | 1                       | " " 4                             | 0.378 - 0.754 - 1.089 - 1.463                         | 224.5                                   | 229  | - 0.4; +0.4; +0.4; -0.5        |
|                                  | 191            | 1                       | " " 5                             | 0.402 - 0.682 - 1.048 - 1.435 - 1.813                 | 226                                     | 229,5  | - 0.4; -0.1; +0.3; +0.2; +0.1  |
|                                  | 192            | 1                       | " " 5                             | 0.613 - 0.927 - 1.198 - 1.467 - 1.701                 | 227                                     | 230.5  | - 0.2; +0.1; +0.1; -0.1; -0.1  |
|                                  | 193            | 1                       | " " 5                             | 0.655 - 0.808 - 1.182 - 1.564 - 2.058                 | 227                                     | 229.5  | + 0.1; -0.1; +0.1; +0.1; -0.1  |
| Nicht hydrierte Tarakan Fraktion | 178            | 1                       | " " 7                             | 0.394 - 0.686 - 0.914 - 1.282 - 1.628 - 2.063 - 2.641 | 308                                     | 308.5  | - 0.1; +0.1; 0 ; 0 ; 0 ; 0 ; 0 |
|                                  | 177            | 1                       | " " 6                             | 0.255 - 0.506 - 0.790 - 1.063 - 1.320 - 1.574         | 309.5                                   | 310.-  | 0 ; +0.2; -0.2; 0 ; -0.1; +0.1 |
| Nicht hydrierte Miri Fraktion    | 179            | 1                       | " " 5                             | 0.447 - 0.736 - 1.022 - 1.343 - 1.748                 | 303.5                                   | 305.5  | 0 ; 0 ; 0 ; 0 ; 0              |
|                                  | 180            | 1                       | " " 4                             | 0.330 - 0.652 - 0.852 - 1.286                         | 305,5                                   | 307  | 0 ; +0.1; +0.2; -0.2           |
| Nicht hydrierte Penna Fraktion   | 185            | 1                       | " " 5                             | 0.327 - 0.642 - 0.982 - 1.351 - 1.765                 | 430                                     | 425.5  | + 0.2; +0.2; -0.2; -0.2; 0     |
|                                  | 186            | 1                       | " " 5                             | 0.345 - 0.678 - 0.962 - 1.257 - 1.616                 | 428                                     | 424,5  | + 0.2; 0 ; 0 ; -0.2; 0         |
| Penna Rückstand                  | 181            | 1                       | " " 4                             | 0.325 - 0.576 - 0.778 - 1.028                         | 814                                     | 759  | + 0.2; -0.2; -0.2; +0.1        |
|                                  | 182            | 1                       | " " 5                             | 0.361 - 0.513 - 0.669 - 0.911 - 1.208                 | 794                                     | 751  | 0 ; +0.1; 0 ; +0.4; -0.3       |
|                                  | 183            | 1                       | " " 5                             | 0.212 - 0.414 - 0.593 - 0.923 - 1.124                 | 807                                     | 756  | - 0.1; 0 ; +0.4; -0.3; 0       |

\*) Ebullioskopische Konstante aus den Hexadekanbestimmungen 187-191 abgeleitet = 28.00. Hiermit sind die Werte für Tarakan, Miri und Penna Ole berechnet.

000807



Öffnungen der Röhren  
abgeplattet

Das Pumpensystem hat  
3 Röhren konzentrisch  
um das Thermometer  
gestellt.

Niveauhöhe der Anfangs-  
füllung mit Benzol.

NATÜRLICHE GRÖSSE

L. B. P. M. A. BENAMING: Apparat für ebullioskopische Molekulargewichtsbestimmungen. No 19093 A<sub>2</sub>

DEZEMBER 1942.I. B. ANALYSE VON SPALTDESTILLATEN, TRENNUNG VON  
 $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ -OLEFINEN UND DIOLEFINEN.

(Ir. J. Verheus)

UNTERSUCHUNGSTHEMA: DIE OXYDATIONSGESCHWINDIGKEIT UNGESAET-  
TIGTER KOHLENWASSERSTOFFE MIT PERESSIG-  
SAEURE.Untersuchung nach Unterschieden in Zusammensetzung von  
"guten" und "schlechten" Spaltdestillaten.EINLEITUNG:

Mit im Zusammenhang mit den augenblicklich laufenden Spalt- und Polymerisationsversuchen kam es uns nützlich vor eine Rektifikation eines aus Balik Papan Paraffinkuchen gewonnenen Spaltdestillates auszuführen. Um eine gute Vergleichbarkeit der Resultate zu ermöglichen, wurden die Rektifikationsbedingungen möglichst den bei der Rektifikation der Rhenania Spaltdestillate (siehe Oktober-Novemberbericht) obwaltenden gleich gewählt.

ZUSAMMENFASSUNG DER UNTERSUCHUNG:

Das zur Verfügung stehende Balik Papan Spaltdestillat (TMC 8130) enthielt einen wesentlich geringeren Prozentsatz flüchtiger Bestandteile als die früher untersuchten Rhenania Spaltdestillate. Gasförmige Komponenten fehlten überhaupt. Um die Rektifikation der Bestandteile bis zu einem Siedepunkt von etwa  $170^{\circ}\text{C}$  möglichst gut an die früheren Rektifikationen anschliessen zu lassen, wurde diese mit einer Mischung des ursprünglichen Spaltdestillates und der leichtesten Fraktionen  $< 180^{\circ}\text{C}$  aus dem gleichen Produkt ausgeführt und zwar in einem solchen Verhältnis, dass die Menge Destillat  $< 170^{\circ}\text{C}$  ungefähr gleich gross war wie bei den Rhenania Spaltdestillaten. Dementsprechend rektifizierten wir ein Muster von 4 Liter, bestehend aus 3,3 l TMC 8130 + 0,7 l leichtesten Fraktionen  $< 180^{\circ}\text{C}$ .

Dabei wurden gewonnen:

|           |         |              |
|-----------|---------|--------------|
| Destillat | 1700 ml | (42,5 Vol.%) |
| Rückstand | 2224 "  | (55,6 " " )  |
| Verlust   | 76 "    | (1,9 " " )   |

Für die Ausführungsweise der Rektifikation sei auf den vorigen Bericht verwiesen.

Der Verlauf der Temperatur im oberen Teil der Kolonne und des Brechungsindex der Fraktionen ist in beigehegender Figur dargestellt. Bei Vergleich mit den Kurven der Rhenania Spaltdestillaten ersieht man, dass es eine grosse Uebereinstimmung in Form gibt. Die Werte, die der Brechungsindex in den Fraktionen der Übergangsgebiete erreicht, sind jedoch beim Balik Papan Spaltdestillat weniger hoch als bei den Rhenania Produkten.

**SCHLUSSFOLGERUNGEN:**

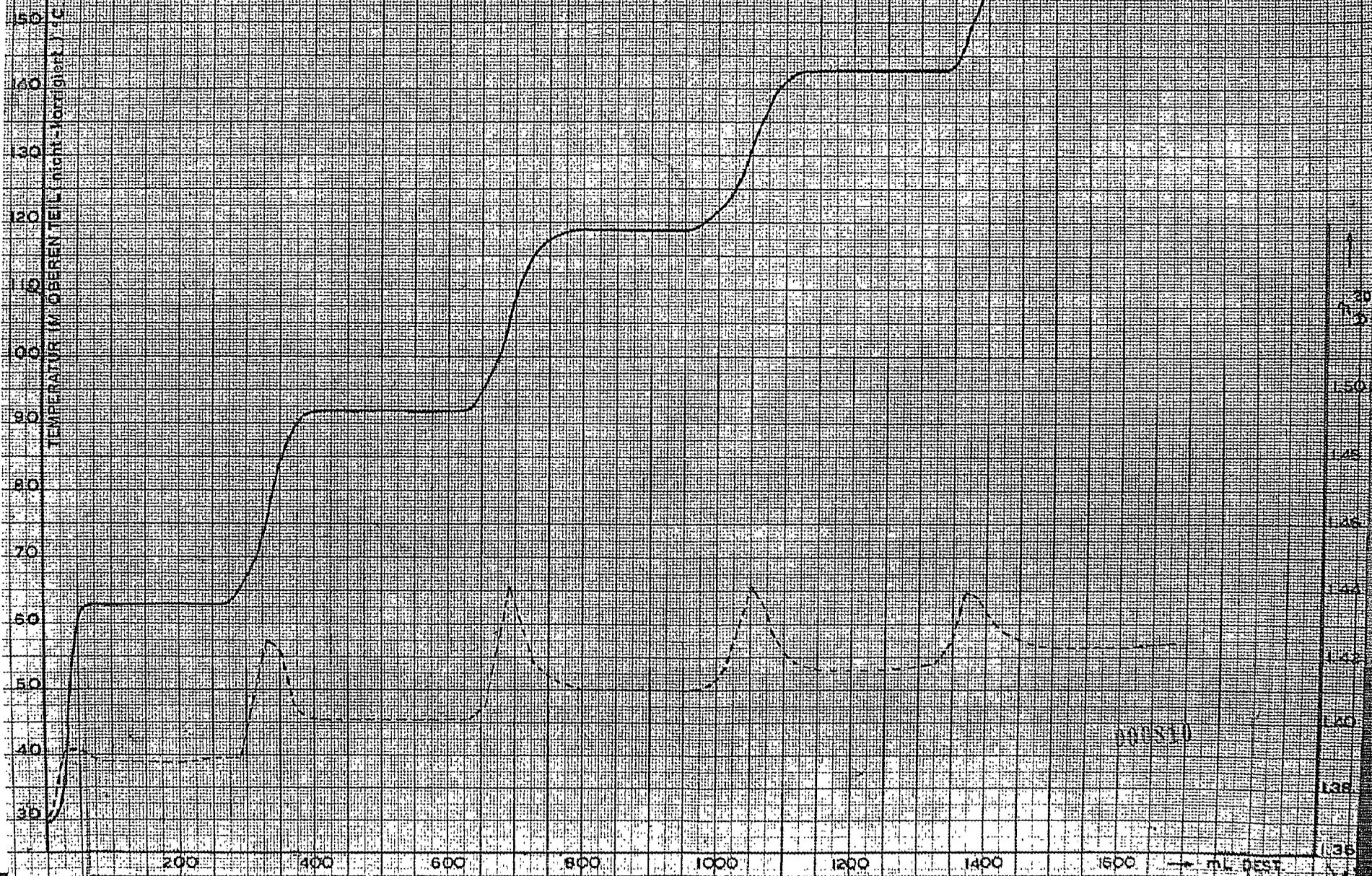
Das untersuchte Balik Papan Spaltdestillat enthielt keine gasförmigen und einen wesentlich niedrigeren Gehalt an flüchtigen Komponenten als die Rhenania Spaltdestillate V 1190 und V 1191.

Bei Rektifikation dieses Balik Papan Spaltdestillates nach Zusatz der leichtsten Fraktionen  $< 180^{\circ}\text{C}$  wurde ein Verlauf der Temperatur im oberen Teil der Kolonne und des Brechungsindex beobachtet, der dem bei der Rektifikation der Rhenania Produkte gefundenen ähnlich ist; der Brechungsindex der Übergangsfractionen war jedoch wesentlich niedriger als es bei den letztgenannten Spaltdestillaten der Fall war.

**GEPLANTE WEITERE UNTERSUCHUNG:**

Die Untersuchung der Plateau- und Übergangsfractionen der Rektifikationen ist noch im Gange. Darüber wird nächstes Mal berichtet werden.

REKTIFIKATION VON BALIK PAPAN SPALTDISTILLAT (T.M.C. 8130 X)



DEZEMBER 1942.

**I.C. EINFLUSS DER SPALTBEDINGUNGEN AUF DIE POLYMERISATIONSFÄHIGKEIT DER SPALTDESTILLATE UND AUF DIE EIGENSCHAFTEN DER SYNTHESKÜLE.**

(Dr. H. A. van Westen).

**UNTERSUCHUNGSTHEMA** : ORIENTIERENDE SPALTVERSUCHE MIT BALIK PAPAN PARAFFINKUCHEN (ABC-KUCHEN) UND MIT RHENANIA PARAFFINGATSCH (V 1192).

EINLEITUNG.

Im Oktober-November-Bericht wurden einige orientierende Spaltversuche mit Balik Papan Paraffinkuchen (ABC-Kuchen) beschrieben, die hauptsächlich angestellt wurden in der Absicht Erfahrungen mit der Apparatur zu machen. Bei diesen Versuchen hatte sich herausgestellt, dass es besonders zur Einstellung der Fraktioniersäule notwendig war alle Versuchsbedingungen (und besonders der Druck) sehr konstant zu halten. Es gelang jedoch ziemlich bald ein Spaltdestillat mit den verlangten Siedegrenzen über längere Spaltperioden zu gewinnen, während die Ausbeuten an Spaltgas und Spaltdestillat, wenigstens über nicht zu kurze Perioden, ziemlich konstante Zahlen ergaben. Die Menge Verdampferückstand war jedoch schwer konstant zu machen; die Ausbeuten waren durchschnittlich zu hoch (23-25 Gew.-% der Umsetzung).

Bei den unten zu beschreibenden weiteren Versuchen mit ABC-Paraffinkuchen wurde deshalb besonders auf die Menge Verdampferückstand geachtet; nachdem es uns gelungen war den Prozentsatz herabzusetzen, wurde mit den Versuchen mit Rhenania Paraffingatsch V 1192 angefangen.

ZUSAMMENFASSUNG DER UNTERSUCHUNG.A. Weitere Spaltversuche mit Balik Papan (ABC-) -Kuchen.

Da vermutet wurde, dass die Leistung des Verdampfers nicht genügend war um bei der bisher angewandten Zufuhrgeschwindigkeit von 2000 g/h eine befriedigende Verdampfung zu bewerkstelligen, wurde bei einem weiteren Spaltversuch die Zufuhrgeschwindigkeit bis auf 1800 g/h herabgesetzt und gleichzeitig die Menge eingeführten Wasserdampfes von 8,0 bis 9,0 Gew.%, berechnet auf die Zufuhr, gesteigert. Die Spalttemperatur blieb unverändert 550°C; die Temperaturen des Verdampfers wurden noch um ein wenig, nämlich von 435-445°C bis zu 440-455°C, erhöht. Diese Massnahmen hatten tatsächlich eine Erniedrigung der Menge Verdampferückstand zur Folge; über eine Periode von 48 Stunden betrug der Prozentsatz durchschnittlich 13,8 gegen 23-25 Gew.-% bei den früheren Versuchen. Um die Menge Verdampferückstand weiter herabzusetzen wurde beim nächsten Versuch immer nur eine

beschränkte Menge Rückstand, nämlich etwa 40 g pro Stunde, aus dem Verdampfer abgelassen, so dass im Verdampfer immer eine Menge Flüssigkeit zurückblieb. Da der untere Teil des Verdampfers eine niedrigere Temperatur als 450°C hat, nämlich etwa 415°C, wird durch die Aufrechterhaltung eines höheren Flüssigkeitsniveaus die Verdampfung gefördert.

Die Resultate dieser Versuche sind in Tabelle 1 zusammengestellt :

Tabelle 1.

Grundstoff : ABC-Kuchen (TMC. 6319)

|                                  |   |         |           |
|----------------------------------|---|---------|-----------|
| : Versuch Nr.                    | : | VII-5   | :         |
| : Betriebsstunden                | : | 48-72   | : 72-105  |
| : Temperaturen :                 | : | :       | :         |
| : Vorheizzer, °C                 | : | 417     | : 414     |
| : Verdampfer, °C                 | : | 440-455 | : 440-452 |
| : Spaltraum, °C                  | : | 550     | : 550     |
| : Druck, kg/cm <sup>2</sup> abs. | : | 2.5     | : 2.5     |
| : Zufuhr, g/h                    | : | 1824    | : 1770    |
| : % Frischer Grundstoff          | : | 32.1    | : 29.0    |
| : % Dampf (auf Zufuhr ber.)      | : | 7.9     | : 7.9     |
| : Umsetzung pro Durchgang,       | : | :       | :         |
| : Gew. %                         | : | 30.9    | : 30.6    |
| : Spaltgas                       | : | 29.0    | : 28.0    |
| : Spaltdestillat ) Gew. %        | : | 60.1    | : 60.5    |
| : Verdampferrück-) auf Um-       | : | 6.8     | : 7.4     |
| : stand ) setzung                | : | :       | :         |
| : Verlust )                      | : | 4.1     | : 4.1     |
| : Eigenschaften Spalt-           | : | :       | :         |
| : destillat                      | : | :       | :         |
| : d. 20/4                        | : | 0.764   | :         |
| : Bromzahl (McIlhiney)           | : | 100     | :         |
| : Anilinpunkt °C                 | : | 41.0    | :         |
| : ASTM-Destillation :            | : | :       | :         |
| : Anfangsiedepunkt, °C           | : | 33      | :         |
| : 10 Vol. %                      | : | 65      | :         |
| : 50 "                           | : | 192     | :         |
| : 90 "                           | : | 296     | :         |
| : 95 "                           | : | 314     | :         |
| : Endsiedepunkt, °C              | : | 326     | :         |
| : Vol. % Rückstand               | : | 1.4     | :         |
| : Vol. % Verlust                 | : | 1.5     | :         |

Es wurde also tatsächlich eine weitere Erniedrigung des Prozentsatzes Verdampferückstand bis zu ungefähr 7 Gew.% erzielt. Die beschriebene Ablassmethode führte während des 105 Stunden dauernden Arbeitsganges nicht zu Schwierigkeiten. Wohl stellte sich nach Ablauf heraus, dass der Verdampfer ziemlich verunreinigt war, so dass wahrscheinlich bald Verstopfung aufgetreten wäre, wenn der Versuch länger fortgesetzt sein würde. Es wäre also vielleicht besser gewesen einen etwas höheren Prozentsatz Rückstand z.B. etwa 10% dem System zu entziehen.

#### B. Spaltversuche mit Rhenania Paraffingatsch V 1192.

Die Ringanalyse dieses Grundstoffes nach Methode E 18 ergab folgende Werte:

|             |         |
|-------------|---------|
| $n_D^{70}$  | 1.4383  |
| $d_{70/4}$  | 0.7849  |
| $n_D^{20}$  | 0.3334  |
| Anilinpunkt | 118.4°C |

Molekulargewicht 408 (kryoskopisch in Naphthalin)

|                                 |    |
|---------------------------------|----|
| % Kohlenstoff in Aromatring     | 1  |
| % Kohlenstoff in Naphthenring   | 0  |
| % Kohlenstoff in Paraffinketten | 99 |

Weiter wurde noch der Erstarrungspunkt bestimmt : 52°C (am drehenden Thermometer).

Wie aus der Ringanalyse ersichtlich, ist die Zusammensetzung des Gatsches sehr stark paraffinisch; auf Grund dieser Tatsache kann erwartet werden, dass der Gatsch sich sehr gut für die Bereitung von synthetischem Oel eignet.

Übrigens wurde wahrgenommen, dass ein Muster geschmolzener Gatsch nach Abkühlung auf Zimmertemperatur nicht vollständig erstarrte, sondern dass eine kleine Schicht Oel auf dem festen Paraffin zurückblieb. Dieses Oel, etwa 2.6 Gew.% des Gatsches, wurde separat analysiert, wobei sich folgende Werte ergaben:

|             |         |
|-------------|---------|
| $d_{20/4}$  | 0.8675  |
| $n_D^{20}$  | 1.4822  |
| $n_D^{20}$  | 0.3274  |
| Anilinpunkt | 104.0°C |

Molekulargewicht 410

|                                 |    |
|---------------------------------|----|
| % Kohlenstoff in Aromatring     | 5  |
| % Kohlenstoff in Naphthenring   | 0  |
| % Kohlenstoff in Paraffinketten | 95 |

Auch dieses Öl ist also besonders reich an Alpha-  
ten und als solches geeignet als Spaltgrundstoff.

Tabelle 2.

Grundstoff : Rhenania-Paraffingatsch V 1192.

|                                  |                    |         |   |
|----------------------------------|--------------------|---------|---|
| : Versuch Nr.                    | : VII-8            | : VII-9 | : |
| : Betriebsstunden                | : 12-27            | : 21-81 | : |
| : Temperaturen :                 | :                  | :       | : |
| : Vorheiz, °C                    | : 415              | : 413   | : |
| : Verdampfer, °C                 | : (450)            | : (450) | : |
| : Spaltraum, °C                  | : 552              | : 552   | : |
| : Druck, kg/cm <sup>2</sup> abs. | : 2.5              | : 2.5   | : |
| : Zufuhr, g/h                    | : 1835             | : 1810  | : |
| : % Frischer Grundstoff          | : 46.0             | : 39.0  | : |
| : % Dampf (auf Zufuhr ber.)      | : 7.2              | : 7.8   | : |
| : Umsetzung pro Durchgang,       | :                  | :       | : |
| : Gew.%                          | : 43.9             | : 39.4  | : |
| : Spaltgas                       | : 27.0             | : 28.5  | : |
| : Spaltdestillat                 | : 68.0             | : 66.2  | : |
| : Verdampferück-                 | ) Gew.%<br>auf Um- | )       | : |
| : stand                          |                    |         |   |
| : Verlust                        | : 3.0              | : 2.4   | : |
|                                  | : 2.0              | : 2.9   | : |
| : Eigenschaften Spalt-           | :                  | :       | : |
| : destillat                      | :                  | :       | : |
| : $d_{20}^{20}$                  | : 0.747            | : 0.756 | : |
| : Bromzahl (McIlhiney)           | : 103              | : 111   | : |
| : Anilinpunkt, °C                | : 47.2             | : 43.0  | : |
| : ASTM-Destillation :            | :                  | :       | : |
| : Anfangsiedepunkt, °C           | : 29               | : 28    | : |
| : 10 Vol.%                       | : 76.5             | : 61    | : |
| : 50 "                           | : 188              | : 180   | : |
| : 90 "                           | : 298              | : 279   | : |
| : 95 "                           | : 342              | : 301   | : |
| : Endsiedepunkt, °C              | : 344              | : 303   | : |
| : Vol.% Rückstand                | : 2.0              | : 1.2   | : |
| : Vol.% Verlust                  | : 2.1              | : 2.8   | : |

Die Spaltversuche mit dem Rhenania-Paraffingatsch verliefen glatt, wobei es auffallend war, dass dieser Grundstoff merkbar leichter spaltete als der ABC-Balik Papan-Kuchen unter den gleichen Bedingungen. Dies lässt sich zweifellos auf den mehr paraffinischen Charakter des Rhenania Gatsches zurückführen. Offenbar aus demselben Grunde war der Prozentsatz Verdampferückstand sehr gering, nämlich nur 2.5-3.0 Gew.% des umgesetzten Grundstoffes, wobei jedoch zu bemerken ist, dass die Temperaturen im Verdampfer infolge einer unrichtigen Temperaturmessung wahrscheinlich merkbar höher als 450°C gewesen sind.

Die mit dem Paraffingatsch erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

Es fällt auf, dass bei diesem Grundstoff trotz der ziemlich hohen Umsetzung das Verhältnis Spaltgas : Spaltdestillat noch sehr günstig ist. Betrug bei den ABC-Kuchen dieses Verhältnis etwa 1:2.2 bei einer Umsetzung von 30 Gew.%, bei dem Rhenania-Gatsch wurde ein Verhältnis von 1 : 2.2-2.5 bei einer Umsetzung von etwa 40 Gew.% erzielt. Dies lässt sich nicht ohne weiteres erklären, möglicherweise hängt es mit der mittleren Molekülgrösse der Paraffinketten zusammen.

Die Eigenschaften der Spaltdestillate geben wenig Anlass zu Bemerkungen. Die Qualität wird schliesslich mittels Polymerisationsversuche beurteilt werden müssen. Es liegt in der Absicht jetzt zuerst diese Polymerisationen, sowohl mit dem Spaltdestillat der Balik Papan Kuchen wie mit dem des Rhenania Gatsches, durchzuführen, und erst dann die Versuche betr. Dampfphasespaltung fortzusetzen.

Schliesslich sei erwähnt, dass das Fass Paraffingatsch V 1192 jetzt ganz verbraucht ist, und der Inhalt des restlichen Fasses V 1193 ganz andere Eigenschaften aufweist.

Die Ringanalyse (R 18) von Fass V 1193 ergab nämlich folgende Werte :

|                                 |        |
|---------------------------------|--------|
| d 70/4                          | 0.8014 |
| n <sub>D</sub> <sup>70</sup>    | 1.4460 |
| r <sub>D</sub> <sup>20</sup>    | 0.3315 |
| Anilinpunkt                     | 115.8  |
| Molekulargewicht                | 415    |
| % Kohlenstoff in Aromatring     | 1      |
| % Kohlenstoff in Naphthenring   | 11     |
| % Kohlenstoff in Paraffinketten | 88     |

Die Eigenschaften des Paraffins in diesem Fass sind derart verschieden, dass beim Spalten ein ganz anderes Spaltdestillat zu erwarten ist wie beim Gatsch V 1192.

#### SCHLUSSFOLGERUNG:

Bei den weiteren orientierenden Spaltversuchen mit den Balik Papan ABC-Kuchen wurde besonders auf die Menge Verdampferückstand geachtet. Bei einer erniedrigten Zufuhr und einem höheren Prozentsatz Wasserdampf gelang es, die Ausbeute an Rückstand zu vermindern, während eine weitere Erniedrigung erzielt werden konnte indem im Verdampfer ein bestimmtes Flüssigkeits-

niveau aufrechterhalten wurde.

Der Rhenania Gatsch V 1192 wurde darauf mit gutem Erfolg gespaltet, wobei das günstige Verhältnis Spaltgas : Spaltdestillat und der geringe Prozentsatz Verdampferückstand auffielen. Dieser Grundstoff liess sich, infolge ihrer mehr paraffinischen Zusammensetzung, merkbar leichter spalten als die Balik Papan - ABC-Kuchen.

#### GEPLANTE WEITERE UNTERSUCHUNG.

Wir werden zunächst Polymerisationsversuche mit den aus den Balik Papan Kuchen und aus dem Rhenania Gatsch erhaltenen Spaltdestillaten durchführen; danach werden wir die Dampfphasespaltversuche fortsetzen.

DEZEMBER 1942.

## II. VERBESSERUNG DER SCHMIERWIRKUNG UND HOCH- DRUCKEIGENSCHAFTEN VON MINERALÖLEN DURCH DOPEZUSATZ.

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

UNTERSUCHUNGSTHEMA : BEREITUNG UND UNTERSUCHUNG VON REAK-  
TIONSPRODUKTEN VON "WACHSACID" MIT  
 $P_2O_5$ .

Ein von der Rhenania empfangenes Muster Wachsacid  
(unsere TMC Nr. 2897) wurde nach der im Oktober-November-  
Monatsbericht beschriebenen Methode in Paraffin, Fett-  
säuren und Oxysäuren getrennt.

Es wurde dabei erhalten :

|   |          |
|---|----------|
| Unlöslich in Aceton (0°C) ("Paraffin")  | 46 Gew.% |
| Löslich in 60/80 Benzin ("Fettsäuren")  | 37 "     |
| Unlöslich in 60/80 Benzin ("Oxysäuren") | 16 "     |

Das in 60/80 Benzin unlösliche Product wurde mit 6%  
 $P_2O_5$  behandelt. Da die Produkte aus dem im vorigen Monats-  
bericht beschriebenen Muster oxydierten Paraffins, welche  
durch Einwirkung von  $P_2O_5$  bei 60, 90 und 140°C bereitet wa-  
ren, alle in Mineralöl fast ganz unlöslich waren, haben  
wir, zur Hemmung der Bildung unlöslicher Polymerisations-  
produkte, die jetzt aus Wachsacid erhaltenen Oxysäuren  
während 30 Minuten bei Zimmertemperatur mit  $P_2O_5$  in einem  
Mörser gerieben. Dabei entstand ein salbenartiges Produkt,  
das wir in 15%iger Konzentration dem Double Shell (warm)  
zusetzten. Nach zweitägigem Stehen hatte sich jedoch der  
zugesetzte Stoff fast völlig am Boden abgesetzt. Mit Rück-  
sicht auf dieses Resultat wurden mit Oxysäuren keine weitere  
Versuche durchgeführt.

Es ist auffallend, dass das Reaktionsprodukt der Oxy-  
säuren mit  $P_2O_5$  sich erheblich schlechter löst als das Reak-  
tionsprodukt von  $P_2O_5$  mit dem gesamten oxydierten Paraffin  
und man fragt sich also, ob die Oxysäuren gerade den Be-  
standteil des oxydierten Paraffins bilden, der die Löslich-  
keit in Mineralöl so ungünstig beeinflusst. In diesem Falle  
sollten also die Reaktionsprodukte der Fettsäuren mit  $P_2O_5$   
ein viel günstigeres Löslichkeitsverhalten aufweisen. Es  
erschien uns wichtig, dies zu prüfen.

Wir benutzten dazu die aus oxydiertem Paraffin  
(41/1795) und aus Wachsacid (TMC 2897) ausgeschiedenen  
Fettsäuren, die während 15 Minuten mit 6%  $P_2O_5$  gerührt wur-  
den. Aus diesem Ausgangsprodukt wurden die nachfolgenden  
Produkte bereitet :

Produkt Nr.10 : Fettsäuren oxydierten Paraffins (41/1795)  
in 15 Min. von 20 auf 90°C  
15 Min. auf 90°C.

Produkt Nr.11 : Fettsäuren aus Wachsacid (TMC 2897)  
in 15 Min. von 20°C auf 90°C  
15 Min. auf 90°C.

Diese Produkte (Nr.10 und 11) lösten sich in der Wärme gut in Double Shell und gaben bei Abkühlung auf 20°C keinen Niederschlag. Nach einer Woche Lagerung bei Zimmertemperatur hatten sich jedoch von Produkt Nr.10 etwa 25% und von Produkt Nr.11 etwa 10% der zugesetzten Menge Reaktionsprodukt gesetzt. Obwohl die Löslichkeit in Mineralöl sich durch Entfernung der Oxyssäuren also wohl merkbar verbessert hat, ist sie doch noch sehr ungenügend.

Mit beiden Produkten wurden auf dem Vierkugelapparat noch einige Versuche durchgeführt, deren Ergebnisse in nachstehender Tabelle folgen :

|                 | Abnutzungsdurchmesser in mm bei |      |             |      |      |            |
|-----------------|---------------------------------|------|-------------|------|------|------------|
|                 | 100                             | 200  | 250         | 300  | 400  | 450        |
|                 | kg                              | kg   | kg          | kg   | kg   | kg         |
| 15% Produkt 10: | :                               | :    | :           | :    | :    | :          |
| in DoubleShell: | 1.46                            | 1.93 | :           | 2.11 | 2.59 | schweissen |
| 15% Produkt 11: | :                               | :    | :           | :    | :    | :          |
| in DoubleShell: | 2.13                            | 3.21 | schweissen: | :    | :    | :          |

Analyse der in 60/80 Benzin löslichen Produkte (sog. Fettsäuren) und unlöslichen Produkte (sog. Oxyssäuren).

|                                      | Säure-<br>zahl | Ester-<br>zahl | Acetyl-<br>zahl |
|--------------------------------------|----------------|----------------|-----------------|
| "Fettsäuren" aus oxydiertem Paraffin | 98.5           | 140            | 175             |
| "Fettsäuren" aus Wachsacid           | 94.3           | 140            | 179             |
| "Oxyssäuren" aus oxydiertem Paraffin | 199            | 252            | 300             |
| "Oxyssäuren" aus Wachsacid           | 153            | 205            | 279             |

Aus den Acetylzahlen geht hervor, dass die Scheidung mit 60/80 Benzin wohl zu einer gewissen Konzentrationsänderung zwischen Fettsäuren und Oxyssäuren geführt hat, aber dass die Scheidung doch nicht vollständig war. Man soll jedoch berücksichtigen, dass es möglich ist, dass anwesende Estolide und Laktone auch in 60/80 Benzin löslich sind und eine gewisse Acetylzahl aufweisen können. Weiter zeigt es sich, dass 60/80 Benzin zu einer Scheidung nach Molekulargewicht geführt hat.

SCHLUSSFOLGERUNG.

Es hat sich herausgestellt, dass aus Wachsacid durch Behandlung mit  $P_2O_5$  Produkte erhalten werden können, die im Vierkugelapparat ziemlich gute Hochdruckeigenschaften besitzen. Die Löslichkeit dieser Produkte in Mineralöl ist jedoch ungenügend und die Abnutzung im Vierkugelapparat bei niedrigen Drucken sehr gross (viel grösser als bei den üblichen Hochdruckschmiermitteln und bei Rizinusöl- $P_2O_5$ -Produkten).

Durch Aufspaltung von Wachsacid mittels Aceton und 60/80 Benzin sind Produkte mit einer grösseren und mit einer kleineren Anzahl OH-Gruppen als im Ausgangsprodukt zu bereiten. Produkte mit den meisten OH-Gruppen liefern Reaktionsprodukte mit  $P_2O_5$ , die in Mineralöl nahezu ganz unlöslich sind. Auch die Löslichkeit der Reaktionsprodukte von  $P_2O_5$  mit der Komponente aus Wachsacid, die wenig OH-Gruppen enthält, ist noch ungenügend. Die Abnutzung dieser letzten Produkte im Vierkugelapparat ist ebenso gross wie beim Reaktionsprodukt des ursprünglichen Wachsacids mit  $P_2O_5$ .

In Anbetracht dieser Resultate ist es unwahrscheinlich, dass aus Wachsacid durch Reaktion mit  $P_2O_5$  Produkte zu bereiten wären, die als Hochdruckschmiermittel oder als Schneidöl praktische Anwendung finden könnten.

GEPLANTE WEITERE UNTERSUCHUNG.

Mit Rücksicht auf obige Resultate schlagen wir vor auf eine weitere Untersuchung zu verzichten.

DEZEMBER 1942.III. KONSTITUTION VON SCHMIEROELEN.

(Dr. G. W. Nederbragt)

UNTERSUCHUNGSTHEMA: DAS CHROMATOGRAPHIEREN VON MINERALOELEN.EINLEITUNG:

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

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

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

ZUSAMMENFASSUNG DER UNTERSUCHUNG:

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

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

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

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

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

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

#### SCHLUSSEFOLGERUNG:

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

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

#### GEPLANTE WEITERE UNTERSUCHUNG:

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

DEZEMBER 1942.

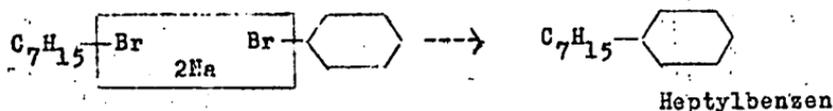
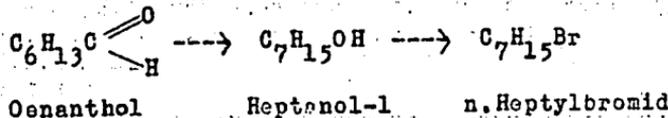
III. KONSTITUTION VON SCHMIEROELEN.

(Dr.G.Verberg)

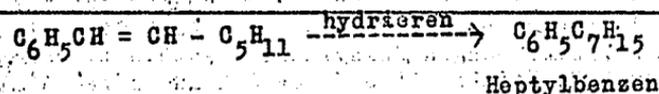
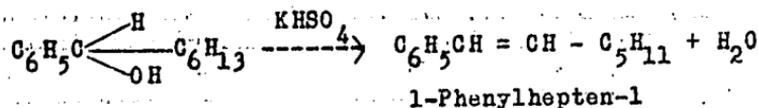
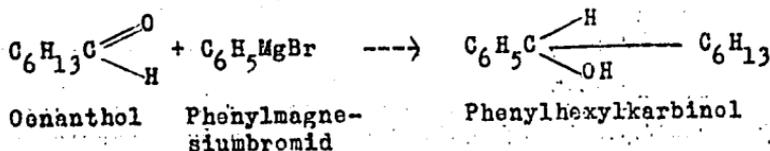
UNTERSUCHUNGSTHEMA: SYNTHESE VON REINEN KOHLENWASSERSTOFFEN.Bereitung von 1-10-Di(p.heptylphenyl)dekan.ERLEITUNG:

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

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



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

ZUSAMMENFASSUNG DER UNTERSUCHUNG:

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

Grignardverbindungen reagieren können, unter Bildung sekundärer Alkohole. Wir haben dazu eine Lösung von Brombenzol in absolutem Aether nach Grignard in Phenylmagnesiumbromid umgesetzt. Nach Beendigung der Reaktion wurde unter fortwährender Eiskühlung eine Lösung von Oenanthol in Aether beige-mischt; darauf während 15 Minuten gekocht, wieder in Eis gekühlt und der Reaktionsmischung etwas feingemahlene Eis zugesetzt. Sodann wurde Salzsäure 1:1 hinzugefügt und nach Kühlung und Rühren die Wasser- und Aetherschicht getrennt. Die Wasserschicht wurde 3 x mit Aether ausgeschüttelt und die zusammengeführten ätherischen Extrakte mit Wasser gewaschen und zur Entfernung ungesetzten Oenanthols mit konzentrierter Bisulfatlösung behandelt. Nach Trocknen über Natriumsulfat wurde der Aether abgedampft und darauf das Phenylhexylkarbinol in Vakuum abdestilliert; Das in einer Ausbeute von 85% erhaltene Produkt hatte einen Siedepunkt<sup>19</sup> = 160°C.

Zur Wasserabspaltung aus Phenylhexylkarbinol zur Bereitung von 1-Phenylhepten-1, welcher Stoff gleichfalls in der Literatur noch nicht beschrieben ist, haben wir von der allgemeinen Regel Gebrauch gemacht, dass sekundäre Alkohole unter dem Einfluss von  $\text{KHSO}_4$  ein Molekül Wasser abspalten können und dabei in die entsprechenden ungesättigten Verbindungen übergehen. Wir haben dazu Phenylhexylkarbinol mit wasserfreiem  $\text{KHSO}_4$  während einer halben Stunde bei 180° in Vakuum erhitzt, wobei das gebildete Phenylhepten überdestillierte. Nachdem ein grosser Teil des Reaktionsproduktes überdestilliert war verlief die Reaktion allmählich langsamer. Aus diesem Grunde wurde der Versuch einen Augenblick unterbrochen und noch etwas wasserfreies  $\text{KHSO}_4$  zugesetzt. Die Reaktion verlief dann weiter bis zu Ende des Versuches glatt. Das Destillat bestand aus einem Zweischichtsystem, nämlich einer Schicht Phenyl-Hepten und einer Wasserschicht. Letztere wurde entfernt und danach die Kohlenwasserstoffschicht mit Sodalösung geschüttelt um anwesende  $\text{SO}_2$  zu entfernen. Nach Trocknen über Natriumsulfat wurde das Phenyl-Hepten nochmals in Vakuum destilliert.

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

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

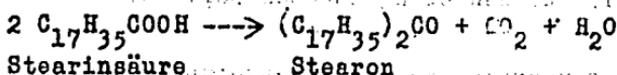
\*) B 71 (1938), 2469

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

Bereitung von n-Pentatriäkontan C<sub>35</sub>H<sub>72</sub>.EINLEITUNG:

Da es vermutlich noch wohl einige Zeit dauern wird bevor das unverzweigte Paraffin C<sub>36</sub>H<sub>74</sub> fertig ist, entschlossen wir uns zunächst das unverzweigte Paraffin C<sub>35</sub>H<sub>72</sub> zu bereiten, da die Bereitung dieses Kohlenwasserstoffes vermutlich wenig Zeit fordert. Mit diesem Kohlenwasserstoff können dann in Erwartung der nach dem vorläufigen Programm zu synthetisierenden Kohlenwasserstoffe bereits Schmierölversuche durchgeführt werden.

Wir beabsichtigen die Bereitung nach dem folgenden Schema vorzunehmen:

ZUSAMMENFASSUNG DER UNTERSUCHUNG:Bereitung von Stearon

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

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

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

\*\*) J. Chem. Soc. 92 (1911) 2297

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

DEZEMBER 1942.

III - 47 -

III. KONSTITUTION VON SCHMIEROELEN.

UNTERSUCHUNGSTHEMA : MESSVERFAHREN FÜR OXYDATIONSBE-  
STÄNDIGKEIT, AUSBREITUNG ÜBER  
METALLOBERFLÄCHEN UND KORROSION.  
(M.J.v.d.Zijden).

Ausbreitung über heisse Metalloberflächen.EINLEITUNG.

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

ZUSAMMENFASSUNG DER UNTERSUCHUNG.

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

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

Die durch Oxydation entstehenden Säuren zeigen vielleicht eine Neigung die Ausbreitung zu fördern (siehe die Versuche mit gebrauchtem Double-Shell und Double-Shell + Stearinsäure). Die harzartigen Oxydationsprodukte haben dagegen die Neigung die Ausbreitung zu verhindern. Dieser Einfluss lässt sich z.B. bei Penna Bright Stock deutlich bemerken. Dies hat zur Folge, dass bei den Versuchen an der Luft Unregelmässigkeiten entstehen, wodurch z.B.  $BF_3$  und  $B_2$  dem Anschein nach sich besser ausbreiten als  $BD_3$  oder  $B_3$ .

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

GEPLANTE WEITERE UNTERSUCHUNG.

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

Ausbreitungsversuche auf Gusseisen in Stickstoff-  
atmosphäre.

000826

| Oelsorte   | Plattentemperatur 200°C  |  | an der<br>Luft<br>(zum Ver-<br>gleich) |
|--|--|--|--|
|  | in N <sub>2</sub> -Atmosphäre<br>des Oel-<br>fleckes in<br>2 Richtungen: | Querschnitt:<br>Mittlerer<br>Querschnitt:                                    |  |
| J <sub>2</sub> (E 20 = 7)  | 4.4 - 4.3  | 4.3 cm   | 4.2 cm                                 |
| BD <sub>1</sub> (E 50 = 3½)  | 5.2 - 4.5  | 4.9  | 4.3                                    |
| B <sub>2</sub> (E 50 = 7)  | 5.9 - 4.9  | 5.5  | 5.7                                    |
| B <sub>3</sub> (E 50 = 11)   | 5.3 - 4.8  | 5.0  | 4.7                                    |
| BF <sub>3</sub> (E 50 = 14½)   | 6.8 - 3.0  | 6.6 - 3.1  | 4.9                                    |
| Penna Neutral<br>(E 50 = 3)  | 6.1 - 5.5  | 6.0 - 5.4  | 5.8                                    |
| Single Shell Penna<br>(E 50 = 6)   | 6.8 - 5.0  | 7.2 - 5.6  | 6.1                                    |
| Double Shell Penna<br>(E 50 = 9)   | 7.7 - 5.7  | 8.1 - 6.5  | 7.0                                    |
| Penna Bright Stock<br>(E 50 = 32)  | 8.1 - 4.6  | 9.0 - 6.0  | 6.9                                    |
| Synth. Bright Stock<br>(E 50 = 45)   | 4.0 - 3.2  | 3.8  | 4.5                                    |
|  |  | (nach 4½<br>St. abge-<br>brochen; die<br>Ausbreitung<br>ging noch<br>weiter) |  |
| Rectiflow Heavy<br>(E 50 = 13)   | 9.0 - 6.5  | 8.7 - 6.7  | 7.7                                    |
| Ricinus Oel<br>(E 50 = 17½)  | 3.8 - 3.5  | 3.7  | 2.9                                    |
|  |  | (nach 4½<br>St. abge-<br>brochen; die<br>Ausbreitung<br>ging noch<br>weiter) |  |
| Gebrauchtes Double<br>Shell (Penna), Säure-<br>zahl 0.4, Verseif-<br>fungszahl 2.0 | 8.4 - 6.5  | 8.4 - 6.0  | 7.3                                    |
| Double Shell + ½<br>Gew. % Stearinsäure  | 8.0 - 6.6  | 7.3  | -                                      |
| B. Papan. Oel (E 50 = 8½)  | 3.9 - 3.8  | 4.4 - 4.1  | 4.0                                    |
|  |  |  | 4.3                                    |

DEZEMBER 1942.

III. KONSTITUTION VON SCHMIEROELEN.

(Dr. G. W. Nederbragt)

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

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

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

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

### ZUSAMMENFASSUNG DER UNTERSUCHUNG:

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

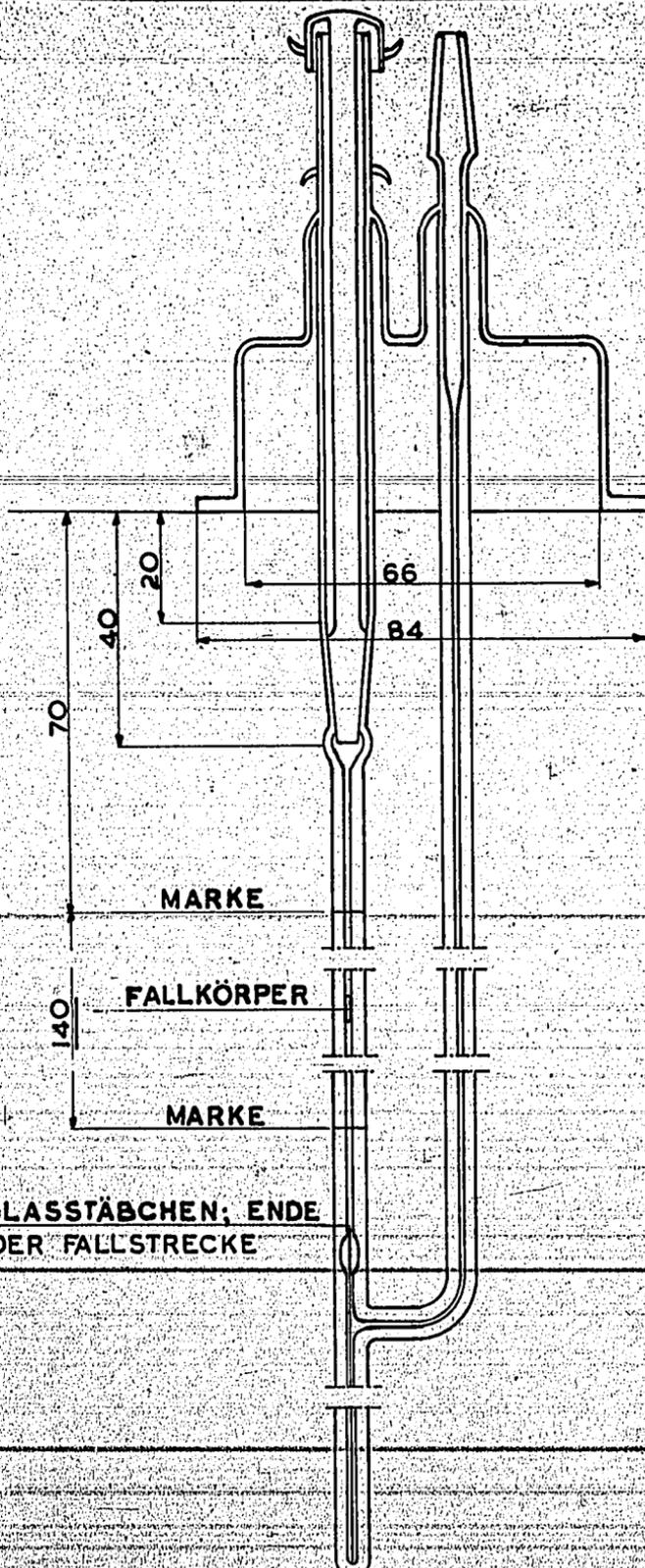
### SCHLUSSFOLGERUNG:

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

### GEPLANTE WEITERE UNTERSUCHUNG:

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

000829



MARKE

FALLKÖRPER

MARKE

GLASSTÄBCHEN; ENDE  
DER FALLSTRECKE

DEZEMBER 1942.

000830

V. PAPIERLEIMUNG.

(Drs. H. J. Tadema)

UNTERSUCHUNGSTHEMA: ALLGEMEINE ORIENTIERUNG.ZUSAMMENFASSUNG DER UNTERSUCHUNG.Emulgierversuche.

Die im Oktober-Novemberbericht beschriebenen Emulgierversuche mit Firnagral, wobei die Menge Alkali, dessen Konzentration und die Menge Kolophonium variiert wurden, sind mit einer Serie Emulgierungen mit verschiedenen Alkalien ergänzt worden. Es wurden nunmehr NaOH, KOH und NH<sub>4</sub>OH verglichen. Die Konzentrationen wurden derart gewählt, dass die verwendeten Lösungen dieselbe Normalität hatten wie eine 10%ige KOH-Lösung. Früher war ja gefunden, dass für KOH das Optimum ungefähr bei 10% liegt. Die Emulgierung ergab keine Schwierigkeiten. Bei Verwendung von 5% Kolophonium als Emulgator wurde für die mittlere Teilchengrösse gefunden:

|                    |            |
|--------------------|------------|
| KOH                | 0,10 $\mu$ |
| NaOH               | 0,23 $\mu$ |
| NH <sub>4</sub> OH | 0,22 $\mu$ |

Sämtliche Emulsionen sind stabil. Unter den vorliegenden Bedingungen wird mit KOH offenbar eine wesentlich feinere Emulgierung erzielt.

Es wurden auch mit SO<sub>2</sub>-Konzentrat von Firnagral Emulgierversuche angestellt. Es stellte sich dabei heraus, dass ein derartiges Konzentrat bei Anwendung von Kolophonium und KOH eine bedeutend grössere Menge Emulgator erforderlich macht als Firnagral selbst. So erhält man mit 10% Harz keine Emulsion, mit 20 oder 30% wohl. Ausser Kolophonium wurden mehrere andere Emulgatoren geprüft. Die Resultate sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Tabelle 1.

Emulgierung von SO<sub>2</sub>-Konzentrat von Firnagral.

| Versuch Nr. | Emulgator                 | Resultat   |
|-------------|---------------------------|--|
| 44 a        | Kolophonium 10% - KOH     | keine Emulsion                                   |
| 34          | " 20% - "                 | sehr gut, 0,12 $\mu$ Teilchengrösse              |
| 44 b        | " 30% - "                 | sehr gut, 0,11 $\mu$                             |
| 40          | Tallöl 20% - KOH          | gut, noch Teilchen von 2 $\mu$ anwesend          |
| 35          | Montanwachs 20% - KOH     | keine Emulsion                                   |
| 36          | Na-Sulfonat A 20%         | setzt sich stark ab, 5 $\mu$                     |
| 37          | " 15%, Koloph. 5%         | " " " " " 5 $\mu$                                |
| 38          | " 20%, Alkohol 5%         | ziemlich gut, teilweise 0,2 $\mu$<br>" 2-5 $\mu$ |
| 39          | " B-16%                   | keine Emulsion                                   |
| 41          | Sulfonat von AX-Dest, 20% | " " (AX = Kondensationsprodukt Acetylen-Xylen)   |
| 42          | Estersalze 20%            | keine Emulsion                                   |

Hieraus lässt sich schliessen, dass die Emulgierung mit Sulfonaten A zwar möglich ist, die mit Kolophonium jedoch zu bevorzugen ist. Eventuell wäre Tallöl als Ersatz zu verwenden.

Weiter zeigte sich, dass die Emulgierung überhaupt vereinfacht werden kann, indem nicht, wie bisher üblich, beim Verdünnen mit Wasser bis zu Ende gerührt wird, sondern die sehr konzentrierte Emulsion in Wasser ausgegossen wird. Bei starkem Rühren von verdünnten Emulsionen mit Harz als Emulgator war das Schäumen sehr störend. Ausserdem wurde ein Teil des Oeles aus dem Schaum abgesetzt. Solange die Emulsion noch vom Wasser-in-Oel-Typus ist, tritt kein Schäumen auf. Verdünnt man nun diese Mischungen unter starkem Rühren bis der Typus gerade in eine Oel-in-Wasser-Emulsion umgeschlagen ist, so kann man diese sehr konzentrierten Oel-in-Wasser-Emulsionen gleich in Wasser ausgießen. Voraussetzung für eine gute Verteilung ist, dass die Temperaturen von Emulsion und Wasser gleich sind. Die so bereiteten verdünnten Emulsionen sind weniger fein als die durch allmähliches Verdünnen unter Rühren bereiteten, aber doch sehr stabil. Teilchengrößenbestimmungen ergaben das folgende:

|                |  |            |
|----------------|--|------------|
| Versuch Nr. 30 | Firnagral (10% Kolophonium)                      | 0,12 $\mu$ |
| " "            | 46 Idem ausgegossen                              | 0,40 $\mu$ |
| " "            | 34 SO <sub>2</sub> -Konzentrat (20% Kolophonium) | 0,12 $\mu$ |
| " "            | 45 Idem ausgegossen                              | 0,27 $\mu$ |

#### Leimversuche.

Im vorigen Bericht wurden die bei der Leimung einer Sulfitzellulose auftretenden Schwierigkeiten erwähnt. Gleichzeitig wurde angegeben wie die Haftfestigkeit der Leimemulsionen an der Faser mittels einer Vorbehandlung (mit Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) verbessert werden konnte. Diese Untersuchung wurde mit einem Mahlversuch, bei der die Zellulose im Holländer in einer Lösung von 1 g Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> .10 H<sub>2</sub>O pro Liter destillierten Wassers gemahlen wurde, fortgesetzt. Es ergab sich jedoch, dass ohne Abfiltrieren die Haftfestigkeit des Leimes doch noch ungenügend war. Der Faserbrei wurde also abgesogen und ausgepresst und wieder in destilliertes Wasser verteilt. Ein kleiner Vorversuch zeigte eine nicht unbefriedigende Leimung, so dass wir einen Maschinenversuch anstellten, wobei mit Firnagral-emulsion geleimt wurde. Dieser Versuch war ein vollkommener Misserfolg. Das Papier haftete sich ausserordentlich stark an Sieb und Walzen, so dass nur mit Mühe einige Stücke auf die Trockenpartie gebracht werden konnten. Diese Stücke zeigten noch viele Oelflecke und Löcher. Das Rückwasser war klar. Auch die Analyse ergab, dass die Präzipitation des Leimes wohl gut gelungen war, denn im Faserbrei wurden 4,4% Oel auf trockenem Stoff gefunden gegen 4,5% im Papier. Trotz dieses hohen Gehaltes war die Leimung schlecht (Wasserdrüchlässigkeit 48 Sek.). Bei mikroskopischer Beobachtung war deutlich zu sehen, dass das Papier stellenweise Oelanhäufungen enthält. Nicht alle Fasern wurden gleich stark bedeckt. Auf manchen waren nun vereinzelte Tröpfchen wahrzunehmen, oft nach Schraubenlinien auf die Faser abgelagert; andere Fasern waren ganz mit einer Oelschicht bedeckt.

Aus diesen Angaben wurde geschlossen, dass die Vorbehandlung im Holländer doch nicht dazu geführt hat, dass die Zellulose den Leim besser bindet. Weiter wurde die Leimemulsion offenbar dergestalt stark präzipitiert, dass sie vollkommen koagulierte und grob zwischen den Fasern abgesetzt wurde.

Eine Vergleichung in Laboratoriumsmaßstab dieser Sulfizellulose (Nr. 2) mit der früher bei den Laboratoriumversuchen benutzten (Nr. 1) durch Leimung mit einer Emulsion von Firnagralkonzentrat wies auch wieder eine gute Leimung von Zellulose 1 und eine sehr schlechte von Zellulose 2 nach.

Zu einem besseren Vergleich der verschiedenen Emulsionen wurde auf einen anderen Grundstoff, nämlich Natronkraftzellulose, übergegangen. Bekanntlich lässt nach dem Sulfatverfahren bereitete Zellulose sich sehr leicht leimen. Dies war auch jetzt wieder der Fall. Mit verschiedenen Emulsionen wurden (bei Laboratoriumversuchen) sehr gute Resultate erzielt. Diese sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

Dabei ist zu bemerken, dass Emulsionen von Firnagralkonzentrat sich in vielen Fällen mit Kolophoniumemulsionen gleichwertig erwiesen. Die mit Sulfonaten A bereiteten Emulsionen sind jedoch viel schlechter als die mit Kolophonium. Augenscheinlich ist Kolophonium nicht nur als Emulgator nötig, sondern auch zur Bindung der Emulsionsteilchen an der Faser. Auffallend ist gleichfalls, dass das mit dem feinsten Teil der Emulsion geleimte Papier (AS) schlechter war als das mit der ganzen Emulsion geleimte (AR). Auch bei den Emulsionen AV-AY (Firnagral) und AW-AX (Firnagralkonzentrat), die immer nur in der Teilchengröße verschieden sind, wurde gefunden, dass die ausgegossenen Emulsionen, welche die größten sind, bestimmt nicht am schlechtesten leimen. Dies widerspricht der allgemein vertretenen Meinung, dass eine Leimemulsion um so besser leimt je feiner sie verteilt ist.

Tabelle 2.

## Leimversuche mit Kraftzellulose.

| Papier-Märke | Leim<br>(Querschnitt Teilchen in $\mu$ ) | Gew.<br>g/m <sup>2</sup> | Leim-<br>gehalt<br>Gew. % | Was-<br>ser-<br>durch-<br>lässig-<br>keit,<br>Sek. | Leim-<br>fak-<br>tor |
|--------------|--|--------------------------|---------------------------|--|----------------------|
| AM           | nicht geleimt                            | 113                      | (0,30)                    | < 1  | -                    |
| AN           | Kolophonium                              | 102                      | 1,95                      | 166  | 82                   |
| AP           | "  | 95                       | 0,66                      | 134  | 225                  |
| AT           | Tallöl                                   | 98                       | 1,15                      | 200  | 181                  |
| AV           | (Firnagral 0,13 $\mu$ )                  | 115                      | 0,53                      | 181  | 258                  |
| AY           | ( " (ausgegossen) 0,40 $\mu$ )           | 101                      | 0,56                      | 203  | 353                  |
| AO           | Firnagral-Konzentrat (Koloph.)           | 110                      | 1,9                       | 230  | 100                  |
| AQ           | " " "                                    | 78                       | 0,83                      | 65   | 129                  |
| AU           | " " " (Tallöl)                           | 99                       | 0,85                      | 120  | 144                  |

| Papier<br>Marke | Leim<br>(Querschnitt Teilchen in $\mu$ )        | Gew.<br>g/m <sup>2</sup> | Leim-<br>gehalt<br>Gew. % | Was-<br>ser-<br>durch-<br>lässig-<br>keit<br>Sek. | Leim-<br>fak-<br>tor |
|-----------------|---|--------------------------|---------------------------|---|----------------------|
| AW              | (Firnagral-Konzentrat (Koloph.)<br>0,11 $\mu$ ) | 113                      | 0,58                      | 318   | 429                  |
| AX              | ( " " (ausgeg.)<br>0,32 $\mu$ )                 | 105                      | 0,53                      | 270   | 462                  |
| AR              | ( " " (Sulfon.<br>A) 2 $\mu$ )                  | 107                      | 0,53                      | 18  | 25                   |
| AS              | ( " " (Sulfon.<br>A) fein<br>0,2 $\mu$ )        | 83                       | 1,15                      | 10  | 13                   |

In Tabelle 2 wird ein "Leimfaktor" erwähnt. Darunter wird verstanden die Wasserdurchlässigkeit in Sekunden, umgerechnet auf ein Papiergewicht von 100 g/m<sup>2</sup> (quadratisch zum Gewicht) und durch den Gehalt in Prozenten dividiert. Auf diese Weise werden kleine Differenzen in Papierstärke und Leimstoffgehalt ausgeschaltet. Es ergibt sich, dass dieser Faktor bei geringen Prozentsätzen ansteigt, m.a.W. für kleine Mengen zugesetzten Leimes wird die erzielte Leimfestigkeit verhältnismässig besser. Für diese niedrigen Gehalte ist die Leimung verhältnismässig günstiger.

Nachdem also nachgewiesen war, dass wenigstens im Laboratorium mit diesen Firnagral- und Firnagralkonzentrat-Emulsionen geleimt werden kann, wurde wieder zu Maschinenversuchen geschritten. Bei Anwendung dieser Kraftzellulose stellte sich jetzt wieder eine andere Schwierigkeit ein, nämlich Bildung dünner runder Stellen in der Papierbahn. Bei Verschlimmerung dieser Erscheinung begann das Papier auch an Sieb und Walzen zu kleben. Im Gegensatz zu der früher beschriebenen Sulfitzellulose zeigte die Sulfatzellulose diese Fehler auch bei Leimung mit Kolophonium und sogar ungeleimt.

Nach weiteren Versuchen konnte die Ursache auf einen unrichtigen Säuregrad des Faserbreies und des Rückwassers zurückgeführt werden. Wird bei Sulfitzellulose ein  $p_H$  von 4,5 als richtig angenommen, dieser soll für Sulfatzellulose 6 bis 7 betragen. Bei Maschinenversuchen mit ungeleimtem Papier, sowie bei Kolophoniumleimung, traten dann die bewussten runden dünnen Stellen nur noch vereinzelt auf. Sie sind Luftblasen auf dem Sieb zuzuschreiben, die sich darauf festsetzen wenn das Sieb fett oder mit einer Harzschicht bedeckt ist. Infolge einer zu starken sauren Reaktion des Wassers löst sich (peptisiert) augenscheinlich das Eigenharz des Papiers.

Will man mit Lubexemulsionen leimen, so tritt die Schwierigkeit auf, dass diese sich bei einem Säuregrad von 6 noch nicht genügend absetzen. Dieser Beschwerde wurde vorläufig dadurch abgeholfen, dass man extra Alkali und Aluminiumsalz zusetzt, so dass bei diesem  $p_H = 6$  dann bereits mehr

Al(OH)<sub>3</sub> niedergeschlagen ist. Dadurch wird die Oelemulsion zur Genüge mitgeführt. Da jedoch viel Alhydroxyd die Leimung beeinträchtigt, werden wir uns nach einer günstigeren Lösung umsehen. Auf diese Weise wurde nunmehr mit einer Emulsion von mit 20% Kolophonium emulgiertem Firnagralkonzentrat ein gutes Ergebnis erzielt. Bei Zusatz von etwa 1% Oel wurde ein gehörig leimfestes Papier ohne Flecke oder sonstige Fehler erhalten, das sich mit dem blossen Auge nicht von mit Harz geleimtem Papier unterscheiden lässt.

Es wurde gefunden:

|   |                                 |
|---|---------------------------------|
| Kraftzellulose, geleimt mit 1% Kolophonium, | Gehalt 0,55%,<br>Leimfaktor 176 |
| " " Firnagralkonzentrat,                    | Gehalt 0,75%,<br>Leimfaktor 57  |

Wie bereits erörtert, wird die Leimung des letzten Papierses wahrscheinlich noch durch einen Ueberschuss an Alhydroxyd beeinflusst.

### SCHLUSSFOLGERUNGEN.

Es wurde gefunden, dass NaOH und NH<sub>4</sub>OH (in einer Lösung von derselben Normalität wie eine 10%ige KOH-Lösung) ebenso wie KOH mit 5% Kolophonium stabile Firnagralemlusionen ergeben; die Teilchengrösse ist jedoch bei Verwendung von KOH bedeutend kleiner.

Emulgierversuche mit SO<sub>2</sub>-Konzentrat von Firnagralkonzentrat, wobei Kolophonium, Tallöl, Montanwachs, Na-Sulfonat A und B, Sulfonat von AX-Destillat und Estersalze als Emulgator verwendet wurden, wiesen nach:

1. dass mit 20-30% Kolophonium-KOH sehr gute Emulsionen erhalten werden können;
2. dass Emulgierung mit Sulfonaten A möglich ist;
3. dass auch Tallöl eventuell als Ersatz für Kolophonium dienen könnte.

Weiter stellte sich heraus, dass die Emulgierung vereinfacht werden kann, indem man während der Verteilung nicht - wie üblich - bis zu Ende rührt, sondern ohne weiteres die sehr konzentrierte Oel-in-Wasser-Emulsion in Wasser derselben Temperatur ausgiesst; dadurch wird zugleich das bei Rühren von verdünnten Emulsionen auftretende störende Schäumen vermieden.

Vorbehandlung der Zellulose im Holländer zur Verbesserung der Leimfestigkeit erwies sich als zwecklos: Ein Maschinenversuch, wobei mit Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> vorbehandelter Sulfitzellulose mit Firnagralemlusion geleimt wurde, war ein vollkommener Misserfolg, der Leim war zwar präzipitiert, aber die Verteilung war sehr grob mit stellenweise Oelanhäufungen.

Leimversuche mit einem leichter zu leimenden Grundstoff, nämlich Sulfatzellulose (Natronkraftzellulose), wurden in Laboratoriummaszstab durchgeführt. Dabei stellte sich heraus, dass Emulsionen von Firnagralkonzentrat in vielen Fällen mit

Kolophoniumemulsionen gleichwertig sind. Da Kolophonium-Emulsionen viel bessere Resultate geben als die mit Sulfonaten A bereiteten, scheint also Kolophonium ausser als Emulgator auch bei der Bindung der Emulsionsteilchen an der Faser eine Rolle zu spielen.

Weiter wurde, im Gegensatz zur allgemein vertretenen Auffassung, dass eine Emulsion um so besser leimt je feiner sie ist, gefunden, dass z.B. Leimung mit dem feinsten Teil einer Firnagralkonzentratemulsion weniger gut ist als mit der ganzen Emulsion.

Bei Maschinenversuchen mit Kraftzellulose ergab sich, dass die auftretenden Schwierigkeiten dadurch behoben werden können, dass man den  $p_H$  auf 6-7 einstellt.

#### GEPLANTE WEITERE UNTERSUCHUNG:

Studium der Präzipitierung von Lubex-Emulsionen.

Emulgierung der bei Destillation von Firnagral erhaltenen Fraktionen und Leimversuche mit den gewonnenen Emulsionen.

Chemische Umsetzung von Lubex, zunächst durch Kondensierung mit Phtalsäureanhydrid.