

000836

30 / HBG

40

GEHEIM.

Amsterdamer Laboratorium der N.V. De Bataafsche
Petroleum Maatschappij

Monatsbericht über Januar 1943

UNTERSUCHUNGEN ARBEITSPLAN RHENANIA OSSAG
MINERALOELWERKE A.G.

S C H L U S S E I

	<u>Seite</u>
IA	Analyse und Kennzeichnung von festen Paraffinkohlenwasserstoffen. 87-89
B	Analyse von Spaltdestillaten, Trennung von α , β , γ und Di-Olefinen. 51-53
C	Einfluss von Spaltbedingungen auf die Polymerisationsfähigkeit und Viskosität der Synthesole.
D	Einfluss der Polymerisationsbedingungen auf die Synthese. 9-17
E	Trennung von Spaltdestillaten in wasserstoffarme und wasserstoffreiche Komponenten und deren Einfluss auf die Polymerisation.
F	Behandlung von Spaltdestillaten mit selektiven Lösungsmitteln. 1-3
II	Verbesserung der Schmierwirkung und Hochdruckeigenschaften von Mineralölen durch Dopezusatz.
III	Konstitution von Schmierölen. 50-59
IV	Voltolisierung.
V	Papierleimung. 34-42

JANUAR 1943.

000838

I. A. ANALYSE UND KENNZEICHNUNG VON FESTEN
PARAFFINKOHLLENWASSERSTOFFEN.

(Dr. J. J. Leendertse)

UNTERSUCHUNGSTHEMA: DIE GENAUE ELEMENTARANALYSE VON KOHLEN-
WASSERSTOFFGEMISCHEN.

(Fortsetzung von Seite I A 80).

EINLEITUNG.

Im Oktober-Novemberbericht beschrieben wir bereits die Apparatur zur genauen Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung in schwefel- und stickstoffhaltigen organischen Verbindungen, endgültig zusammengestellt auf Grund der bei einer Anzahl Vorversuche gemachten Erfahrungen (siehe für die Apparatur besonders Seite I A 79 und Zeichnung Nr. 19035-A, 1). Die Brauchbarkeit dieser Apparatur war dann experimentell zu beweisen, was den Gegenstand des heutigen Berichtes bildet.

ZUSAMMENFASSUNG DER UNTERSUCHUNGEN.

In Anbetracht unserer Erfahrungen bei der Entwicklung der Apparatur zur Analyse von stickstoff- und schwefelfreien Produkten war die Gefahr von unvollständiger Verbrennung ein Faktor, der besonders berücksichtigt werden sollte. Daneben sollte geprüft werden, ob tatsächlich die bei der Verbrennung von schwefel- und stickstoffhaltigen Produkten entstehenden Schwefel- und Stickstoffoxyd durch die Rohrfüllung vollkommen unschädlich gemacht werden.

1. Die Vollständigkeit der Verbrennung bei Analyse von Verbindungen des Kohlenstofftypes mit Hilfe der neuen Apparatur wurde durch Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung in drei Produkten bekannter Zusammensetzung überprüft, nämlich in einem (nicht ganz reinen) Hexadekanpräparat, einer vollständig hydrierten Tarakan Fraktion (Mol. Gew. etwa 300) und einer teilweise hydrierten Tarakan Fraktion (Mol. Gew. etwa 230).

Der Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt dieser Produkte war zuvor durch Analyse in der Apparatur für stickstoff- und schwefelfreie Produkte bestimmt (die Oele waren durch ihre Vorbehandlung als schwefel- und stickstofffrei zu betrachten).

Die ersten Resultate der Kontrollanalysen in der neuen Apparatur waren wenig befriedigend, insbesondere was den Kohlenstoffgehalt betrifft. Die Schwierigkeiten konnten jedoch dadurch beseitigt werden, dass die Geschwindigkeit der Verbrennungsluft abgeändert und die Verbrennungsdauer bis zu etwa 4 Stunden verlängert wurde; die Rohrfüllung und die Ofentemperatur konnten unverändert beibehalten werden. Die nach der abgeänderten Ausführungsmethode erhaltenen Resultate folgen nachstehend:

Untersuchtes Produkt	Apparatur für			
	S- & N- freie Pro- dukte		S- & N- haltige Produkte	
	C %	H %	C %	H %
Hexadekan	84,79	15,14	(84,80 (84,81	(15,11 (15,13
Tarakan Fraktion (vollständig hydriertes Prod.)	36,58	13,37	86,58	13,32
Tarakan Fraktion (teilweise Hy- driertes Prod.)	38,13	10,92	38,18	10,91

2. Zum Nachweis der Brauchbarkeit der Rohrfüllung zum vollständigen Binden von bei der Verbrennung schwefelhaltiger Verbindungen auftretenden Schwefeloxiden verbrannten wir in der neuen Apparatur unter den üblichen Arbeitsbedingungen 10 mg Schwefel und kontrollierten, ob die angeschlossenen Absorptionsröhrchen für CO_2 und H_2O in Gewicht veränderten. Dies war nicht der Fall, des Gewicht blieb vollkommen konstant. Eine Kontrolle auf die Zerlegung eventuell gebildet Stickstoffoxyde unter den Verhältnissen, unter denen die Analysen ausgeführt werden, wurde noch nicht angestellt.

Wohl wurde ein einziger Versuch durchgeführt, wobei der von Bürger ¹⁾ beantragten Weise einer Unschädlichmachung der Stickstoffoxyde gefolgt wurde. Dabei wurde ein kleines Absorptionsröhrchen mit einigen cm³ konzentrierter Schwefelsäure zwischen den Wasser- und Kohlensäureabsorptionsgefäßen angebracht; die Stickstoffoxyde sollten nach Bürger die Wasserabsorptionsgefäße unbehindert passieren und in der Schwefelsäure quantitativ gebunden werden. Bei dieser Aufstellung kann das metallische Kupfer im Verbrennungsrohr in Fortfall kommen und durch CuO ersetzt werden; letzteres ist wichtig, da sich das Kupfer während der Analysen ziemlich schnell in CuO verwandelt, was eine periodische Reduzierung eines Teiles der Rohrfüllung mit Wasserstoff notwendig macht.

Bei der Prüfung dieser Aufstellung nach Bürger wurde, möglichst arbeitend unter den Bedingungen einer gewöhnlichen Analyse, eine Menge NO_2 (etwa 30 mg) durch Erhitzung von Bleinitrat entwickelt und diese durch die Rohrfüllung (jetzt bestehend aus CuO und Bleichromat) und die Absorptionsröhrchen hindurchgeführt. Nach Ablauf des Versuches stellte es sich heraus, dass die Röhrchen einige Milligramme in Gewicht zugenommen hatten; dies gilt sowohl für das Wasserabsorptionsgefäße wie für den CO_2 -Empfänger. Nach der Farbe des Fettes auf den Schiffen der Gefäße zu urteilen, war die Gewichtsveränderung der Gefäße für einen wesentlichen Teil auf NO_2 -Aufnahme durch das benutzte Hahnfett (Vaseline) zurückzuführen.

¹⁾ K. Bürger, Chemie 55, 260 (1942).

Obwohl wahrscheinlich bei den niedrigeren NO_2 -Gehalten in den Verbrennungsgasen, die im allgemeinen bei den gewöhnlichen Analysen auftreten werden, weniger Schwierigkeiten in dieser Hinsicht zu erwarten sind, machen die Resultate eine ganz befriedigende Lösung in der angegebenen Richtung sehr fraglich.

SCHLUSSFOLGERUNG.

Es wurden einige Analysen ausgeführt zur Kontrolle der Brauchbarkeit der Apparatur zur genauen Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung in schwefel- und stickstoffhaltigen organischen Verbindungen. Die bisher dabei erhaltenen Resultate waren zufriedenstellend; nur soll noch nachgewiesen werden, dass eventuelle Stickstoffoxyde durch die benutzte Rohrfüllung genügend unschädlich gemacht werden.

GEPLANTE WEITERE UNTERSUCHUNG.

Analyse eines stickstoff- und schwefelhaltigen Stoffes mit genau bekannter Zusammensetzung.

JANUAR 1943.I.B. ANALYSE VON SPALTDESTILLATEN, TRENNUNG VON
 α , β , γ -OLEFINEN UND DIOLEFINEN.

(Ir. J. Verheus)

UNTERSUCHUNGSTHEMA: UNTERSUCHUNG NACH DER STRUKTUR DER IN
SPALTDESTILLATEN VORKOMMENDEN UNGE-
SÄTTIGTEN VERBINDUNGEN.

Untersuchung von Fraktionen, erhalten bei den Rektifikationen von zwei Rhenania Spaltdestillaten und einem Balik Papan Spaltdestillat in einer Säule nach Fenske.

EINLEITUNG.

Bei der Untersuchung nach der Struktur der ungesättigten Verbindungen in Spaltdestillatfraktionen muss man an erster Stelle über die Anwesenheit cyclischer Verbindungen in diesen Fraktionen orientiert sein. Dies ist notwendig, einerseits wegen der stark abweichenden Werte verschiedener, für die Analyse wichtigen physikalischen Konstanten von cyclischen Verbindungen im Vergleich zu denen aliphatischer Verbindungen aus demselben Siedebereich; andererseits sind verschiedene verzweigten Cyclenen durch eine besonders starke Reaktivität zu Peressigsäure gekennzeichnet. Auch für die Untersuchung mittels des Raman-Spektrums ist Vorkennntnis über die Anwesenheit dieser Strukturtypen sehr erwünscht.

Bei der Untersuchung von SO_2 -Extrakten eines Rhenania-Spaltdestillats (siehe Seite I F - 1) konnte die Anwesenheit aromatischer Kohlenwasserstoffe einwandfrei nachgewiesen werden, während aus dem Verlauf des Brechungsindizes der bei unseren Rektifikationen ¹⁾ erhaltenen Fraktionen deutlich hervorging, dass diese Aromaten in den Übergangsgebieten zwischen den Plateaux konzentriert waren. Es ist nun eine sehr wichtige Frage, ob sich in den Plateaufractionen noch cyclische Verbindungen (Naphtänen, Cyclenen, u.dgl.) befinden, und zutreffendenfalls, ob bedeutende quantitative Differenzen bei dem "guten" und dem "schlechten" Rhenania-Produkt zu konstatieren sind, auch im Vergleich zu dem Spaltdestillat aus Balik Papan-Paraffinkuchen. Der geeignete Weg dazu ist eine Untersuchung nach der spezifischen Refraktion der diesbezüglichen Fraktionen nach Hydrierung. Die dabei zu erhaltenden, gesättigten Produkte eignen sich auch zur weiteren Untersuchung nach dem Kohlenstoffskellett der-Aliphaten.

ZUSAMMENFASSUNG DER UNTERSUCHUNG.

Wir hydrierten Fraktionen, die wir bei den Rektifikationen in der Fenske-Säule erhalten hatten, über einem Ni-auf-Guhr Katalysator. Die Hydrierung wurde bei atmosphärischem Druck durchgeführt und bei Temperaturen welche vom Siedepunkt der Fraktion und der Katalysatoraktivität abhängig sind, aber immer so niedrig waren, dass keine Spaltreaktionen auftraten. Es wurde mittels des Brechungsindizes festgestellt, ob die

¹⁾ Siehe Oktober/November- und Dezemberbericht.

vollständige Hydrierung erzielt war; die Behandlung wurde fortgesetzt bis diese Konstante sich nicht mehr änderte.

Die den Destillationsplateaux entnommenen Fraktionen der drei Spaltbenzine wurden so gewählt, dass sie sich soviel wie möglich auf übereinstimmende Teile des Destillationsbereiches bezogen.

Von den hydrierten Fraktionen bestimmten wir Brechungsindex, Dichte und spezifische Refraktion. Die dafür gefundenen Werte sind in einer Tabelle (Seite I B - 53) gesammelt, in der zu gleicher Zeit die der übereinstimmenden Normalparaffinen angegeben sind. Aus der spezifischen Refraktion wurde mittels der Methode C 40 den Naphtengehalt der Fraktionen bestimmt.

Bei Betrachtung der Resultate fällt es auf, dass die Naphtengehalte immer sehr niedrig sind. Wenn man dabei noch erwägt, dass die Paraffinkurve in der Graphik von Methode C 40 ausschliesslich auf Werten der normalen Paraffinen beruht (die spezifischen Refraktionen von isomeren Paraffinen sind nicht ganz identisch) und wenn man auch der Genauigkeit der benutzten Methode Rechnung trägt, so ist es klar, dass Naphtengehalte von einigen % keine rolle Bedeutung zu haben dürfen und dass auch eine Differenz in Naphtengehalt von 1 oder 2% als unwichtig anzusehen ist.

Aus unseren Resultaten geht also nur hervor - und dies ist für die weiteren Untersuchungen sehr wichtig - dass in den Spaltdestillaten cyclische Verbindungen mit etwa demselben Siedepunkt als die Normalolefine nicht oder in unerheblichen Mengen vorkommen. Das "gute" und das "schlechte" Rhenania-Spaltdestillat weisen in bezug auf diese Cycloverbindungen u.E. keine Differenzen auf, die der grosse Unterschied im Verhalten bei der Polymerisation erklären könnten.

Es kann weiter festgestellt werden, dass die Werte für Brechungsindex und Dichte der hydrierten Fraktionen aus dem B.P. Spaltdestillat sich dichter an die der Normalparaffinen anschliessen als die Konstanten der hydrierten Fraktionen aus den Rhenania-Produkten. Dies könnte darauf hinweisen, dass die Rhenania-Spaltbenzine einen höheren Gehalt an verzweigten Aliphaten besitzen. Darüber wird vielleicht eine Untersuchung des Raman-Spektrums Auskunft geben können.

SCHLUSSFOLGERUNG.

Es konnten keine bedeutenden Differenzen zwischen den Gehalten an Cycloverbindungen der Plateaufractionen eines "guten" und eines "schlechten" Rhenania-Spaltdestillats und eines Spaltdestillats aus B.P. Paraffinkuchen festgestellt werden.

GEPLANTE WEITERE UNTERSUCHUNG.

1. Nähere Untersuchung der Uebergangsfractionen.
2. Oxydationsversuche mit Peressigsäure auf Uebergangsfractionen und Plateaufractionen.
3. Raman-spektrographische Untersuchung von Plateaufractionen vor und nach Hydrierung.

Ausserdem werden wir den Bestandteilen mit Siedepunkt höher als 160°C unsere Aufmerksamkeit widmen. Die dafür benötigten Vakuumrektifikationen sind im Gange.

Physikalische Konstanten hydrierter
Fraktionen aus Spaltdestillaten.

Spalt- destillat	Umschreibung Fraktion	n_D^{20}	d_4^{20}	r_D^{20}	% Naph- tenen
Rh. 1190) Hexen Mittelfr.	1.3756	0.6612	0.3467	4
Rh. 1191		1.3757	0.6607	0.3471	1
B.P. 8130		1.3754	0.6602	0.3471	1
	n-Hexan	1.3751	0.6594	0.3472	
Rh. 1190) Hepten erste Fr.	1.3887	0.6863	0.3444	3
Rh. 1191		1.3888	0.6859	0.3447	1
B.P. 8130		1.3882	0.6850	0.3446	2
Rh. 1190) Hepten Mittelfr.	1.3886	0.6855	0.3447	1
Rh. 1191		1.3888	0.6855	0.3449	0
B.P. 8130		1.3881	0.6847	0.3447	1
Rh. 1190) Hepten letzte Fr.	1.3888	0.6870	0.3441	5
Rh. 1191		1.3901	0.6895	0.3439	7
B.P. 8130		1.3882	0.6855	0.3444	3
	n-Heptan	1.3877	0.6838	0.3449	
Rh. 1190) Okten Mittelfr.	1.3992	0.7066	0.3425	4
Rh. 1191		1.3987	0.7060	0.3424	5
B.P. 8130		1.3983	0.7043	0.3429	1
	n-Oktan	1.3976	0.7028	0.3431	

JÄNUAR 1943.

I.D. EINFLUSS DER POLYMERISATIONSBEIHINGUNGEN
AUF DIE SYNTHESE.

(Dr. H.A. van Westen)

UNTERSUCHUNGSTHEMA: ORIENTIERENDE POLYMERISATIONSVERSUCHE
IN GLAS MIT SPALTDESTILLAT.

a. Einige ergänzende Analysendaten betreffend C₁₃-C₁₈-
Fraktionen aus Spaltdestillaten.

Im Septemberbericht 1942 (Seite I.D.7 ff) gaben wir eine Vergleichung zwischen Rhenania Spaltdestillat V 1194 und Balik Papan Spaltdestillat TMC 8130 in bezug auf den Gehalt an C₆-C₉-, C₁₀-C₁₂- und C₁₃-C₁₈-Fraktion und den Olefingehalt dieser Fraktionen. Es wurden Differenzen festgestellt in bezug auf den Gehalt an leichten Fraktionen, der beim Rhenania Spaltdestillat höher liegt, und übrigens in bezug auf die Beschaffenheit der C₁₃-C₁₈-Fraktion. Diese Fraktion enthielt nämlich im Falle des Balik Papan Spaltdestillates weniger Olefine (berechnet aus Molekulargewicht und Bromzahl), während die Vermutung ausgesprochen wurde, dass der Gehalt an cyclischen Bestandteilen höher sein würde. Diese Möglichkeit wurde noch geprüft durch partielle Hydrierung dieser beiden Fraktionen, wobei nur die olefinischen Bindungen gesättigt wurden, und darauf durch Bestimmung des Aromatgehaltes der hydrierten Fraktion (Methode C40). Dabei wurden die folgenden Resultate erhalten:

	hydrierte C ₁₃ -C ₁₈ Fraktion von Spaltdestillat V 1194	hydrierte C ₁₃ -C ₁₈ Fraktion von B.P. Spaltdestillat TMC 8130
Bromzahl (McIlhiney)	0.4	0.3
n _D ²⁰	1.4489	1.4538
d 20/4	0.8012	0.8055
Aromatgehalt, Gew. %	9.8	13.7
d 20/4 nach Sulfonieren	0.7893	0.7837

Die C₁₃-C₁₈-Fraktion aus Balik Papan Spaltdestillat enthält also tatsächlich mehr Aromatvorbindung, aber die Dichte der sulfonierten (vorher hydrierten) C₁₃-C₁₈-Fraktion aus B.P. Spaltdestillat ist niedriger, was auf einen geringeren Naphtengehalt hinweist. Letzteren lässt vermuten, dass der Paraffingrundstoff, aus dem Spaltdestillat V 1194 hergestellt wurde, verhältnismässig viel Naphtenringe enthielt, was zugleich die Tatsache erklären könnte, dass dieses Spaltdestillat schwer polymerisierte. Diese Erscheinung ist nämlich, nach früheren Erfahrungen, kennzeichnend für Spaltdestillate aus verhältnismässig naphtenreichen Paraffinen.

b. Untersuchung nach der Reproduzierbarkeit der Polymerisationsmethode.

Es war sehr wichtig, festzustellen, ob die von uns angewandte Methode von Polymerisieren in Glas zu reproduzierbaren Ergebnissen führte, falls bei Parallelversuchen in genau derselben Weise gearbeitet wird. Dabei ist es nicht nur nötig die Polymerisation immer auf die gleiche Weise auszuführen, sondern die Aufarbeitung soll auch nach einem genau umschriebenen Standardverfahren erfolgen. Die Reproduzierbarkeit der Versuche soll nicht nur aus einem ähnlichen Verlauf der Polymerisation hervorgehen (zu prüfen an Hand der Bromzahlveränderung mit der Zeit), sondern auch aus der Gewinnung immer gleicher Ausbeuten an synthetischem Oel mit denselben Eigenschaften. Besonders die Gewinnung gleicher Ausbeuten führt bei Versuchen in Laboratoriumsmaßstab zu Schwierigkeiten, da immer geringe Verluste schwankender Größe auftreten. Wenn bei einer Anzahl Parallelversuche die Polymerisation vollkommen auf gleiche Weise verlaufen ist, können doch Schwankungen in der endgültigen Ausbeute an synthetischem Oel auftreten und zwar infolge nachstehender Ursachen:

1. Die Menge Schlamm, die sich durch Absetzen abscheidet, ist nicht immer gleich, wodurch geringe Schwankungen in der Ausbeute an Reaktionsoberschicht entstehen; Zentrifugieren statt Absetzen erscheint hier vorteilhaft, hat jedoch für die quantitative Aufarbeitung verhältnismäßig geringer Mengen Polymerisat den Nachteil, dass in der Zentrifuge immer eine Menge oberer Schicht und Schlamm zurückbleibt. Möglicherweise ist bei Zentrifugieren die Schlammabscheidung an sich quantitativer und besser reproduzierbar, aber man bekommt die Produkte nicht quantitativ in die Hände.
2. Bei der Laugebehandlung der Reaktionsoberschicht wird eine bekannte Menge Benzin zugegeben um die Viskosität zu vermindern und also den Kontakt zwischen oberen und Lauge-Schicht zu fördern. Der Verdampfungsverlust während des Rührens kann durch Wiegen festgestellt werden; bei der Abscheidung der Laugeschicht treten Verluste auf, weil die Laugeschicht schwankende Mengen oberer Schicht (bestehend aus Oel und Benzin) mitführt. Auch diese Verluste sind durch Wiegen der Laugeschicht zu prüfen, so dass eine Korrektur möglich ist. Diese Korrektur wurde bei den unten aufgeführten Ausbeuten an Konzentrat 1 und Konzentrat 2 als Prozentsatz der Reaktionsoberschicht und des Spaltdestillates nicht angebracht, sondern die Ausbeute an Konzentrat 2 (Endöl) aufgelaugte (benzinfreie) obere Schicht wurde immer einzeln angegeben. Diese Zahl ist am geeignetsten für gegenseitige Vergleichen, da sie nicht von schwankenden Laugeverlusten und Variationen in der Schlammabscheidung beeinflusst ist.
3. Nach der ersten Konzentration in Gegenwart von Terrana wird filtriert, wobei immer eine Menge Oel in der Terrana zurückbleibt; dieser Verlust hat also Einfluss auf die Ausbeuten an Konzentrat 1 und Konzentrat 2, ist jedoch bei sorgfältigem Arbeiten wahrscheinlich sehr konstant.

4. Beim Ueberbringen des gewonnenen Konzentrates I in den Kolben für die zweite Konzentration entsteht ein bedeutender Verlust; indem wir die zweite Konzentration separat berechneten, hatte dieser Verlust keinen Einfluss auf die Ausbeuten.

Um reproduzierbar zu arbeiten, wurden alle Faktoren möglichst konstant gehalten. Bei der Polymerisation wurde auf die folgenden Punkte geachtet:

1. Rührer und Rührgeschwindigkeit; wir benutzten einen Flügelrührer bei einer Geschwindigkeit von 600 Umdr. pro Minute. Es stellte sich heraus, dass es notwendig war die Rührgeschwindigkeit fortwährend mit einem Tourenzähler zu kontrollieren und nachzuregeln, da sonst die Anzahl Umdrehungen abnahm je nachdem die Viskosität des Polymerisates zunahm. Auch die Stelle des Rührers im Kolben war von Einfluss auf die Polymerisationsgeschwindigkeit; der Rührer soll sich möglichst dicht am Boden des Kolbens entlang bewegen, so dass der Schlamm sich nicht an den Boden haftet. Bei etwas höherer Stellung des Rührers verläuft die Polymerisation merklich langsamer.
2. Sorte $AlCl_3$ und Art und Weise der Zugabe; wir benutzten immer dieselbe Sorte $AlCl_3$ (früher als Pernis Qualität bezeichnet) und setzten dies in einer bestimmten Anzahl Portionen an bestimmten Zeitpunkten zu. Auch der Zusatz von Wasser (0.08 Gew.% des Spaltdestillates¹⁾) erfolgte immer in derselben Weise, nämlich in 2 Portionen, nachdem die Hälfte bzw. die gesamte Menge $AlCl_3$ zugegeben waren.
3. Schlammabscheidung. Diese erfolgt durch Absetzen während 24 Stunden und Abgiessen der oberen Schicht.

Die obere Schicht wurde mit 25 Gew.% Benzin 60-80°C verdünnt und mit 10 Gew.% NaOH-Lösung (20%-ig) während 3 Stunden gerührt. Diese Behandlung wurde in einem Rundkolben unter Rühren mit einem Glockenrührer bei 1000 Umdr. pro Minute ausgeführt. Die Lauge schicht wurde in einem Scheidetrichter abgeschieden und die Oelschicht nach Zusatz von 4 Gew.% Terrasen mit Dampf bis zu einer Flüssigkeitstemperatur von 250°C konzentriert. Nach Filtrieren von Konzentrat 1 wurde weiter mit Dampf konzentriert bis zu einer Flüssigkeitstemperatur von 280°C. Beide Dampfdestillationen wurden normalisiert, indem die Gesamtmenge überdestillierten Wassers festgelegt wurden. Möglicherweise lässt sich noch eine Verbesserung anbringen indem auch ein bestimmter Temperaturverlauf mit der Zeit vorgeschrieben wird.

Beabsichtigt wurde bei den Vergleichsversuchen Oele mit gleichem Flammpunkt zu erhalten, denn nur dann sind die Viskositäten gut vergleichbar.

Bis jetzt sind 2 Serien Versuche fertiggekommen, nämlich

1. ~~Versuche 18, 19 und 20 mit Balik-Papan-Spaltdestillat (TMC 8130);~~
2. Versuche 23, 24 und 25 mit Spaltdestillat aus ABC-Kuchen von unseren eigenen Spaltversuchen VII-1/3.

¹⁾ immer auf den gleichen Feuchtigkeitsgrad durch vorhergehende Trocknung auf wasserfreies Natriumsulfat.

Es folgen einige Eigenschaften dieser Destillaten:

Spaltdestillat	B.P. TMC 3130	ABC-Huchen
d 20/4	-	-
Anilinpunkt °C	49.4	41.4
Bromzahl (McIlhiney)	84.0	98.0
ASTM-Destillation:		
Anfangssiedepunkt °C	72	27
10 Vol. %	121	79
30 "	177	138
50 "	222	200
70 "	259	247
90 "	291	288
95 "	-	308
Endsiedepunkt °C	310	329
Vol. % Rückstand	1.2	1.6
" Verlust	0.8	0.9

Daten und Ergebnisse der Versuche sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Betreffend die Versuche 13, 19 und 20 ist folgendes zu bemerken:

Es lag ursprünglich in der Absicht immer 6 Stunden zu polymerisieren wie bei Versuch 18. Bei diesem Versuche wurde nach einer normaler Anfangsreaktion eine langsame Abpolymerisierung wahrgenommen, was auf eine etwas zu hohe Stellung des Rührers zurückzuführen war. Da die Dauer der Polymerisation sich als stark abhängig von der Höhe des Rührers erwies, wurde bei den folgenden Versuchen der Rührer immer so dicht möglich beim Kolbenboden gestellt, aber gleichzeitig die Polymerisation bis zu einer Endbromzahl von 2.0 fortgeführt. Hierdurch kommen geringe Schwankungen in der Polymerisationsdauer vor, aber dieses Verfahren verdient u.E. den Vorzug vor dem Polymerisieren während einer bestimmten Zeit.

Tabelle 1 (siehe S. I D 13)

Wenn man den Verlauf der Bromzahl mit der Zeit graphisch aussetzt, zeigt sich bei Versuch 18 deutlich eine Verzögerung im Vergleich zu den Versuchen 19 und 20. Weiter ist der Verlauf von Versuch 20 etwas günstiger als von Versuch 19, aber nur mit geringer Differenz. In den Ausbeuten an Schmieröl (76.9 bzw. 73.4 und 76.8 Gew. %) kommen diese Differenzen nicht deutlich zum Ausdruck, aber möglicherweise ist dies bei den Viskositäten wohl der Fall. Das Produkt von Versuch 18 hat die niedrigste Viskosität (31.3°E), das von Versuch 20 die höchste (37.0°E).

Weiter ist noch zu bemerken, dass die Schlämmscheidung nicht vollkommen gleich war. Bei Versuch 18 wurden 91.0 Gew. % obere Schicht abgossen, bei den Versuchen 19 und 20 92.0 bzw. 93.5 Gew. %.

Diese Differenzen prägen sich deutlich aus in den Ausbeuten an Öl, berechnet auf Spaltdestillat. Dagegen zeigen die Ausbeuten an Konzentrat 2, berechnet auf gelaugte obere Schicht, eine gute Übereinstimmung.

Tabelle 1

000848

Vergleichende Polymerisationsversuche.

Versuch Nr.	18	19	20	23	24	25
Grundstoff	Balik Papan Spaltdest. TMC 8130			Spaltdestill. aus ABC-Kuchen		
Polymerisationstemp.	20	20	20	20	20	20
Polymer.dauer, in St.	6	7	7 $\frac{1}{2}$	7 $\frac{1}{4}$	8 $\frac{1}{4}$	7 $\frac{1}{2}$
Anfangsbromzahl	83	33	83	98	98	98
Endbromzahl	7.1	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
Gew.% AlCl ₃	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0
Gew.% Wasser	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08
Menge Spaltdest. g	1093	1089	1089	1209	1061	1013
Reaktionsoberschicht Gew.% auf Sp.Dest.	91.0	92.0	93.5	90.0	88.5	88.0
Laugung:						
Menge Reaktionsoberschicht, g	993	1001	1020	1089	939	908
Menge 20%-igen NaOH, g	99	100	102	109	96	96
Oel in Leugeschicht, g	58	65	29	34	6	18
Konzentrat 1 auf Reaktionsoberschicht, Gew.%	75.0	77.6	78.3	73.6	79.2	78.8
Idem auf Spaltdestillat	68.2	71.3	73.4	66.2	70.1	70.7
Konzentrat 2 auf Reaktionsoberschicht, Gew.%	72.5	73.3	74.4	68.4	73.3	72.5
Idem auf Spaltdestillat	65.8	67.3	69.8	61.5	64.8	65.0
Konzentrat 2 auf gelaugte obere Schicht	76.9	78.4	76.5	70.6	73.6	74.0
<u>Eigenschaften Konzentrat 2:</u>						
E 50	31.8	34.9	37.0	30.9	29.6	34.9
Viskositätsindex	116	116	114	103	109	108
Flammpunkt, PM geschl. °C	236	241	232	241	235	246
Conradson Carbon	0.26	0.38	0.31	0.30	0.30	0.22
Aschegehalt, Gew.%	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Farbe (Union)	2 $\frac{1}{2}$ +	4-	4-	2	2+	2
d 20/4	0.870	0.870	0.870	0.873	0.873	0.872

Die 3 Oele sind in bezug auf Viskositätsindex und Dichte praktisch identisch. Das Oel von Versuch 18 hat eine hellere Farbe und etwas niedrigere Conradson-Zahl, während 19 und 20 in dieser Hinsicht nahezu keine Differenz aufweisen. Wahrscheinlich ist bei Versuch 18 infolge der weniger intensiven Rührung der Schlamm weniger fein verteilt geworden, was bessere Schlammabscheidung (also weniger obere Schicht) und bessere Farbe und Conradson-Zahl zur Folge hat.

Bei den 3 Versuchen mit ABC-Spaltdestillat wurde eine noch bessere Reproduzierbarkeit erzielt. Die Polymerisationsdauer zur Erzielung einer Bromzahl 2.0 lag zwischen $8\frac{1}{2}$ und $7\frac{1}{2}$ Stunden, die Schlammabscheidung zeigte kleinere Unterschiede und die Ausbeute an Konzentrat 2 auf gelaugter oberer Schicht war bei Versuch 24 und 25 gleich (73.6 und 74.0%). Bei Versuch 23 (70.6%) war bei der ersten Konzentration ein zufälliger Verlust aufgetreten.

Die Eigenschaften der Oele weisen nur geringe gegenseitige Differenzen auf; V.I., Farbe, Conradson und Dichte sind sogar praktisch identisch. Im grossen ganzen ist bei den Versuchen 23, 24 und 25 die Reproduzierbarkeit bestimmt nicht als ungünstig zu bezeichnen. Möglichkeiten zu Verbesserungen liegen noch in der Ausführung der Dampfdestillationen. Durch bessere Normalisierung dieser Bearbeitungen wird die Erzielung konstanterer Flammpunkte angestrebt werden, wodurch die Viskositäten besser vergleichbar werden.

c. Untersuchung nach dem Einfluss verschiedener Aufarbeitungsmethoden auf die Viskosität des synthetischen Oeles.

Es war die Frage erhoben, ob beim Aufarbeiten der Reaktionsmischung das Wohl oder nicht Zurückbleiben von organisch gebundenem Chlor im Polymerisat Einfluss auf die Viskosität des bei der ersten Konzentration gewonnenen Oeles haben könnte. Bei einigermaßen wahrnehmbaren Mengen gebundenen Chlors, erkennbar durch eine Verseifungszahl von 2 oder höher, könnte während der Konzentration mit Dampf Spaltung auftreten, was ein merklich dünneres Oel ergeben würde. Durch Behandlung der Reaktionsoberfläche mit starker Lauge wäre eine niedrige Verseifungszahl leichter zu erreichen als durch Behandlung mit Kalk, es sei denn dass letzteres in der Wärme stattfindet.

Zur Beantwortung dieser Frage wurde eine ziemlich grosse Menge (1800 g) Balk Papan Spaltdestillat bei 20°C polymerisiert, die nach Absetzen erhaltene Reaktionsoberfläche vorsichtig mit Wasser gewaschen und darauf in 3 gleiche Teile verteilt, die verschiedentlich aufgearbeitet wurden. Ein Teil wurde in der üblichen Weise mit 20%-iger Lauge behandelt und danach konzentriert, ein zweiter Teil wurde genau in derselben Weise, aber mit 17.5%-iger Ca(OH)_2 -Suspension statt mit Lauge behandelt, während der dritte Teil gleich ohne irgendwelche Vorbehandlung konzentriert wurde.

Tabelle 2 (siehe S. I D 15)

Die in Tabelle 2 angegebenen Resultate sind sehr bemerkenswert. Die mit Wasser gewaschene Reaktionsoberfläche hatte nur eine sehr geringe Verseifungszahl (0.3), die sich durch die Behandlung mit Lauge, bzw. Kalk wenig verändert.

Nach den beiden Konzentrationen werden Oele in praktisch gleichen Ausbeuten und mit hoher Viskosität gewonnen. Das Oel aus der nichtbehandelten Portion obere Schicht ist sogar noch etwas dicker als die beiden anderen Oele. Von Spaltung kann also in diesem Fall nicht die Rede sein. Der Chlorgehalt dieses Oeles ist möglicherweise höher. Die Verseifungszahlen geben

vielleicht kein richtiges Bild vom organisch gebundenen Chlor. Die Menge abgespalteten Chlors während der ersten Konzentration ist bei 22 c am höchsten, ist jedoch übrigens sehr gering. Bei der zweiten Konzentration werden nur äußerst geringe Mengen Chlor abgespalten bei sämtlichen Versuchen.

Möglicherweise wäre das Bild anders wenn die Reaktionsober-schicht nicht vorher mit Wasser ausgewaschen war; man kann jedoch kaum annehmen, dass infolge dieser Waschung organisch gebundenes Chlor entfernt wäre. Wir werden noch prüfen wie eine unbehandelte Reaktionsober-schicht sich bei Konzentration mit Dampf verhält.

Tabelle 2.

Aufarbeitung einer oberen Schicht nach 3 Methoden.

Versuch Nr.	22 a	22 b	22 c
Reaktionsober-schicht, g	500	500	500
Verseifungszahl	0.30	0.30	0.30
Behandlung mit:	20%-ig NaOH	17.5%-ig Ca(OH) ₂	-
Menge, g	50	55	-
Benzin 60/80, g	135	130	-
Menge gelaugter oberer Schicht (benzinfrei), g	500	442	-
Verseifungszahl	0.25	0.62	-
Menge Öl in unterer Schicht, g	0	58	-
<u>Konzentration 1</u>			
Dauer Dampfeinführung, Min.	110	110	115
Menge kondensierten Dampfes, g	206	200	208
Gew.% Chlor in Wasser	0.024	0.009	0.031
Gew.% Chlor in Destillat	0.0003	0.0001	0.0003
Konzentrat 1:			
Gew.% auf gelaugtes Produkt	83.7	83.7	85.2
Verseifungszahl	0.08	0.06	0.04
<u>Konzentration 2</u>			
Dauer Dampfeinführung, Min.	113	108	110
Menge kondensierten Dampfes, g	190	203	205
Gew.% Chlor in Wasser	0.0011	0.0003	0.0014
Gew.% Chlor in Destillat	0.0011	0.0001	0.015
Konzentrat 2:			
Gew.% auf gelaugtes Produkt	76.6	73.2	76.4
Verseifungszahl	0.07	0.13	0.08
E 50	38.3	39.1	45.8
Viskositätsindex	114	115	113
Farbe (Union)	3+	3½	3-
Flammpunkt, PM geschl. °C.	252	252	257
d-20/4	0.870	0.870	0.870

SCHLUSSFOLGERUNG.

Es wurden von zwei C_{13} - C_{18} Fraktionen aus einem Rhenania und einem Balik Spaltdestillat einige ergänzende Daten bestimmt. Es stellte sich heraus, dass ersteres mehr Naphtene, letzteres mehr Aromate enthielt.

Weiter wurden zwei Serien Polymerisationsversuche ausgeführt um die Reproduzierbarkeit der Bearbeitungen festzustellen. Eine grosse Anzahl Faktoren wurde näher betrachtet und deren Einfluss umschrieben. Die erzielte Reproduzierbarkeit in bezug auf den Verlauf der Polymerisation, die Ausbeute an Oel und dessen Eigenschaften ist als günstig zu bezeichnen.

Schliesslich wurde geprüft welchen Einfluss verschiedene Vorbehandlungen einer Polymerisationsoberfläche auf die Viskosität des nach Dampfdestillation gewonnenen Oels ausüben. In sämtlichen Fällen wurde ein Oel mit hoher Viskosität erhalten.

GEPLANTE WEITERE UNTERSUCHUNG.

Die Reproduzierbarkeit der Polymerisationsversuche wird durch die weitere Standardisierung des Aufarbeitungsverfahrens noch verbessert werden.

Ausserdem werden wir noch feststellen wie eine nicht vorbehandelte Polymerisationsoberfläche sich bei Aufarbeitung verhält.

Schliesslich werden wir ein von uns selber bereiteten Spaltdestillat - durch Spaltung eines Rhenania Gatsches erhalten - polymerisieren.

JANUAR 1943.

I D - 17 **000852**

I.D. EINFLUSS DER POLYMERISATIONSBEDINGUNGEN
AUF DIE SYNTHESE.

(Dr. J. J. Leendertse)

UNTERSUCHUNGSTHEMA: DIE BESTIMMUNG DES CHLORGEHALTES IN
SYNTHESEOLEN.

EINLEITUNG.

Wie Herr Prof. Zerbe uns gelegentlich seines letzten Besuches mitteilte, ist es im allgemeinen sehr schwer die durch Polymerisation mit Hilfe von $AlCl_3$ erhaltenen synthetischen Oele ganz chlorfrei zu machen. Meistens bleiben bei den gewöhnlichen Nachbehandlungen dieser Produkte einige hundertste Procente Chlor darin zurück, während die Chlorreaktion nach Beilstein doch negativ ist.

Mit Rücksicht darauf bat Herr Prof. Zerbe uns eine Methode auszuarbeiten, die sich für die Bestimmung niedriger Chlorgehalte in Oelen des genannten Typus eignen.

ZUSAMMENFASSUNG DER UNTERSUCHUNG.

Nach Betrachtung der vielen in der Literatur beschriebenen Chlorbestimmungsmethoden erschienen uns die auf Verbrennung des zu untersuchenden Oeles beruhenden Methoden für unsere Zwecke am geeignetsten, umso mehr als nach Mitteilung des Herrn Prof. Zerbe das Chlor sehr fest in den Oelen gebunden ist. Wir entschlossen uns daher in dieser Richtung eine geeignete Lösung zu suchen.

Eine grundsätzlich naheliegende Ausführungsform für Bestimmungen dieser Art finden wir bei der "Lämpchenmethode" für Schwefelbestimmung (S.A.M. Methode 11a/36), die u.a. den Vorteil hat, dass ohne Schwierigkeit grosse Mengen Oel pro Analyse verbraucht werden können. Ausserdem handelt es sich hierbei um eine allgemein verbreitete Methode. Wir begannen denn auch mit einigen orientierenden Versuchen mit Hilfe der Apparatur der Lämpchenmethode. Wie zu erwarten war, führt jedoch die Verbrennung des Oeles zu Schwierigkeiten; bei Verwendung der vorgeschriebenen Form der Lämpchen ist die Oelzufuhr im Docht zu gering. Wir sind jetzt damit beschäftigt dies mittels einiger kleiner Abänderungen zu verbessern.

GEPLANTE WEITERE UNTERSUCHUNG.

Weitere Anpassung der Lampmethode an die Chlorbestimmung in Oelen.

JANUAR 1943.I.F. BEHANDLUNG VON SPALTDESTILLATEN
MIT SELEKTIVEN LOESUNGSMITTELN.A. EXTRAKTION EINES SPALTDESTILLATES MIT SO₂. (Ir.E.Sweep)EINLEITUNG.

Bei einer von der Rhenania angestellten Untersuchung nach dem Polymerisieren von Spaltdestillat zu Schmieröl stellte sich heraus, dass die Qualität des Schmieröls besser wird wenn das Spaltdestillat vorher mittels einer Extraktion mit SO₂ raffiniert wird. Es fragt sich nun, welche Verbindungen durch die Extraktion mit SO₂ entfernt werden. Zwar wird man dabei zuerst an Aromaten denken, aber gerade in einem Spaltdestillat kämen vielleicht auch bestimmte ungesättigte Kohlenwasserstoffe in Frage. Sobald dies bekannt ist, könnte man die Extraktion derart ausführen, dass diese Verbindungen vollständiger entfernt werden. Möglicherweise würde dann das durch Polymerisation so behandelte Spaltdestillates bereitete Schmieröl hervorragende Eigenschaften besitzen.

ZUSAMMENFASSUNG DER UNTERSUCHUNG.

Um beurteilen zu können, welche Verbindungen durch Extraktion von Spaltdestillat mit SO₂ entfernt werden, soll man zuerst die Verteilungskoeffizienten der verschiedenen im Spaltdestillat anwesenden Komponenten bestimmen. Wir haben dazu ein Spaltdestillat (TMC 2687), nachdem durch sorgfältiges Rektifizieren die Komponenten siedend unterhalb 60°C entfernt waren, mit 1 Vol.Tl SO₂ bei -20 bzw. -50°C extrahiert. Bei -50°C setzte sich eine grössere Menge fester Substanz ab (vermutlich unverzweigte Olefine), die sich in der Raffinatphase anhäufte. Diese feste Substanz wurde in der Raffinatphase gelassen und zusammen mit ihr aufgearbeitet.

Um Benzinverluste möglichst zu vermeiden, haben wir die Phasen durch sorgfältig ausgeführte Rektifizierungen unter erhöhtem Druck von SO₂ befreit. Die Destillationen wurden eingestellt gerade bevor das Übergangsgebiet SO₂ - Benzin erreicht worden war. Der Rest des SO₂ wurde durch Auswaschen mit Lauge und Wasser entfernt; darauf wurden die gewonnenen Produkte noch auf CaCl₂ getrocknet.

Es stellte sich heraus, dass die Verluste bei den Extraktionen gering sind:

Verlust bei der -20°C Extraktion:	0.4 Vol.%	(0.5 Gew.%)
" " " -50°C " :	0.3 " "	(0.7 " ")

Es handelt sich in der Hauptsache um SO₂-Verluste, wie aus einem Vergleich der obenangeführte Verluste, ausgedrückt in Volumina und in Gewichten hervorgeht. Die Verluste bei den Destillationen sind ziemlich gross, nämlich etwa 4 Vol.%.

Sie könnten eine Folge sein von:

1. einer ungenügenden Fraktionierung, so dass also Spaltdestillat mit dem SO₂ mit überdestilliert:

2. Polymerisation der Diolefine unter Einfluss von SO_2 , wobei das Polymerisat in der Destillationsapparatur (Raschigring, Destillierkessel) zurückbleibt.

Der erste Punkt wurde geprüft indem eine bestimmte Menge SO_2 langsam aus einem Kolben abdestilliert und die SO_2 -Dämpfe in Lauge aufgefangen wurden. Da im Kolben kein Rückstand zurückblieb und auch keine Benzinschicht auf der Lauge schwamm, kann geschlossen werden, dass das SO_2 kein Spaltdestillat enthielt. Die Fraktionierung ist also genügend scharf gewesen. Wahrscheinlich sind die Verluste auf die unter 2. genannte Ursache zurückzuführen. Eine Bestimmung der Mengen Diolefine vor und nach Destillation könnte darüber Aufschluss geben.

B. BESTIMMUNG VON AROMATEN IN EXTRAKTEN UND RÜCKSTÄNDEN EINES SPALTDESTILLATES. (Ir. J. Verheüs).

EINLEITUNG.

Es kann uns nicht erwünscht vor die Methodik von Grosse & Fischer¹⁾, wobei zur Bestimmung von Aromaten mit der spezifischen Dispersion gearbeitet wird, anzuwenden, da die Korrektur für die anwesenden Olefine wegen des stark ungesättigten Charakters der Produkte hier sehr hoch wird und übrigens dabei störende Mengen Diolefine erwartet werden können.

Für eine chemische Bestimmung der Aromate (mit konzentrierter Schwefelsäure) muss man zuerst die Olefine entfernen (mit Thioglykolsäure) oder selektiv hydrieren. Der hohe Olefingehalt der Produkte lässt erstere Methode als weniger geeignet erscheinen, so dass wir zu selektiver Hydrierung entschlossen.

ZUSAMMENFASSUNG DER UNTERSUCHUNG.

Selektive Hydrierung.

Die selektive Hydrierung der nach obenbeschriebener Behandlung bei -20° und -50°C erhaltenen Extrakte und Rückstände wurde zunächst bei 1 Atm. und Zimmertemperatur über einen Pt-Fe-Katalysator ausgeführt. Es stellte sich heraus, dass dieser Katalysator sehr bald vergiftet wurde. Bei Verwendung eines Molybdenkatalysators wurden bei 275°C unter einem Druck von 280 Atm. gute Resultate erzielt.

Die Reaktionsprodukte wurden nach der Hydrierung bei Zimmertemperatur aus der Autoklave gegossen und die zurückbleibenden Reste mit Pentan entfernt. Nach Filtrieren dieses Spülpentans wurde das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand dieser Destillation dem filtrierten ausgegossenen Produkt zugesetzt. Da die Bromzahl von drei der vier behandelten Produkte ziemlich hoch war, haben wir diese Produkte noch einer zweiten Hydrierbehandlung unterzogen.

¹⁾ Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 11 (1939) 614.

Ausführung der Bestimmungen.

Wir bestimmten von den selektiv hydrierten Produkten die Bromzahl (S.A.M. 8/38) und weiter die Dichte, den Brechungsindex und die Dispersion ($n_F - n_D$). Ausserdem wurden Aromatbestimmungen angestellt durch Sulfonierung mit konzentrierter Schwefelsäure. Dabei stellte sich heraus, dass es notwendig war zweimal zu sulfonieren. Die in nachstehender Tabelle angegebenen Werte für die spezifische Dispersion

$$\left(\frac{n_F - n_D}{d_4^{20}} \right) \cdot 10^4 \text{ korr.}$$

und die Aromatgehalte sind für die kleine Menge ungesättigter Verbindungen, die nach der Hydrierung noch in den Produkten anwesend war, korrigiert.

Unschreibung	Bromzahl	d_4^{20}	n_D^{20}	$\frac{n_F - n_D}{d_4^{20}} \cdot 10^4$ korr.	Aromatgehalt in Gew. % korr.	Vol. % der Bestandteile mit Siedepunkt < 150°C in hydr. Prod.
Extrakt -20°C	4.3	0.8143	1.4581	128.7	34	25
Rückstand -20°C	2.6	0.7727	1.4340	107.4	4	13
Extrakt -50°C	3.1	0.8299	1.4632	137.5	45	28
Rückstand -50°C	2.7	0.7711	1.4329	104.0	2	10

Schliesslich rektifizierten wir die Produkte in einer mikro-Vigreux-Säule zur Bestimmung des Gehaltes an niedrigsiedenden Verbindungen (Siedepunkt < 150°C).

SCHLUSSFOLGERUNG.

Aus obigen Daten ist ersichtlich, dass die aromatischen Verbindungen aus dem Spaltdestillat sich in der Extraktphase konzentriert haben. In höchstem Masse ist dies der Fall bei der niedrigsten Extraktionstemperatur. Die gefundenen spezifischen Dispersionen sind höher als man aus den durch Sulfonierung gefundenen Aromatgehalten erwarten würde, was höchstwahrscheinlich der Gegenwart von dicyclischen Aromaten zuzuschreiben ist. Letztere haben nämlich eine viel höhere spezifische Dispersion als die Benzenderivate, die zweifellos den grösseren Teil der anwesenden Aromate bilden.

GEPLANTE WEITERE UNTERSUCHUNG.

Wir beabsichtigen zu prüfen inwiefern die SO₂-Extraktion selektiv ist in bezug auf bestimmte Strukturtype der ungesättigten Verbindungen, u.a. mittels Oxydationsversuche mit Peressigsäure.

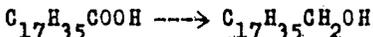
III. KONSTITUTION VON SCHMIEROELEN.

(Dr.G.Verberg)

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

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

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



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



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

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

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

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

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

ZUSAMMENFASSUNG DER UNTERSUCHUNG.Bereitung vor Palmitin- und Stearinsäureäthylester.

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

Umsetzung von Palmitin- und Stearinsäureäthylester nach Bouveault & Blanc.

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

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

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

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

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

¹⁾ Ber. 64, 1931, 2504.

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

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

Bei Abkühlung des Destillates wurde der Cetylalkohol als eine feste etwas gelbgefärbte Masse mit einem Schmelzpunkt von 47,8 - 48,5°C gewonnen (Ausbeute 65%).

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

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

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

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

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

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

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

SCHLUSSFOLGERUNG.

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

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

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

GEPLANTE WEITERE UNTERSUCHUNG.

Wir werden Oktadecylalkohol via das Bromid in Hexatriakontan ($C_{36}H_{74}$) umsetzen.

JANUAR 1943.

III. KONSTITUTION VON SCHMIEROELEN.

(Dr.G.W.Nederbragt)

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

EINLEITUNG.

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

ZUSAMMENFASSUNG DER UNTERSUCHUNG.

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

Die Hagenbach Korrektur

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

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

Penna Neutral TMC 748

L.C.T.Penna Bright Stock
TMC 364

132.7°C	3.124 cs
184.7	1.658
246.1	.984
284.3	.755
306.7	.661

80.6°C	59.6 cs
132.2	13.29
183.5	5.32
245.3	2.606
307.0	1.542

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

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

Penna Neutral TMC 743

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

L.C.T. Penna Bright Stock TMC 364

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

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

SCHLUSSFOLGERUNG.

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

GEPLANTE WEITERE UNTERSUCHUNG.

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

JANUAR 1943.III. KONSTITUTION VON SCHMIEROELEN.

(Dr. G. W. Nederbragt)

UNTERSUCHUNGSTHEMA: DAS CHROMATOGRAPHIEREN VON MINERALÖELEN.EINLEITUNG.

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

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

ZUSAMMENFASSUNG DER UNTERSUCHUNG.

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

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

Es ergaben sich die folgenden Resultate:

	$\% \text{ C}$	$\% \text{ H}$	$\% \text{ S}$	$\% \text{ N}$
Mikromethode	{ 77.7 77.6	11.6 11.5	0.5 0.4	0.9
Makromethode	77.2	11.5	-	-

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

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

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

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

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

Beim zweiten Versuch wurde nur etwa 8 mm Bleicherde wieder hell und etwa 4 mm rotbraun. Beim zweiten Versuch verschoben sich die Ringe also langsamer.

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

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

SCHLUSSFOLGERUNG.

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

GEPLANTE WEITERE UNTERSUCHUNG.

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

JANUAR 1943.

000864

III. KONSTITUTION VON SCHMIEROELEN.

(M. J. v. d. Zijden)

UNTERSUCHUNGSTHEMA: MECSVERFAHREN FUER OXYDATIONSESTAENDIGKEIT, AUSBREITUNG UEBER METALLOBERFLAECHEEN UND KORROSION.Ausbreitung über heiße Metalloberflächen.

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

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

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

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

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

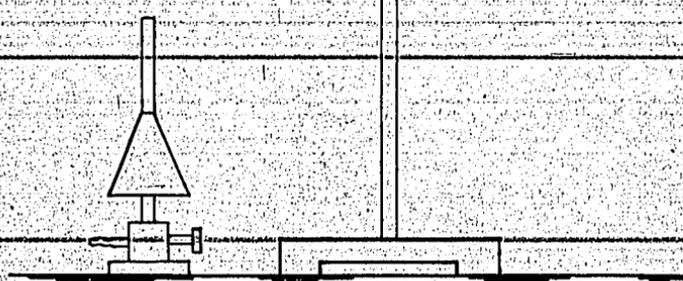
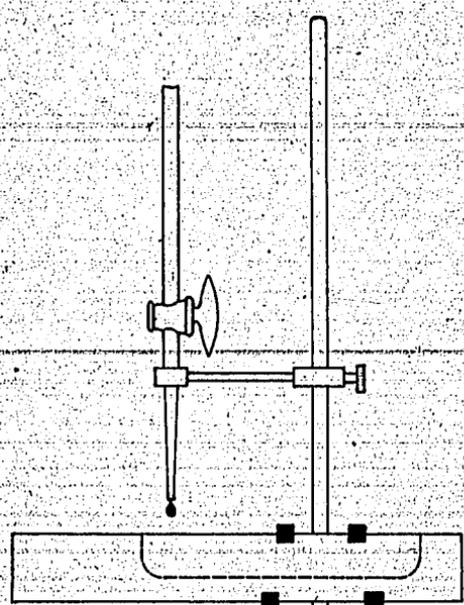
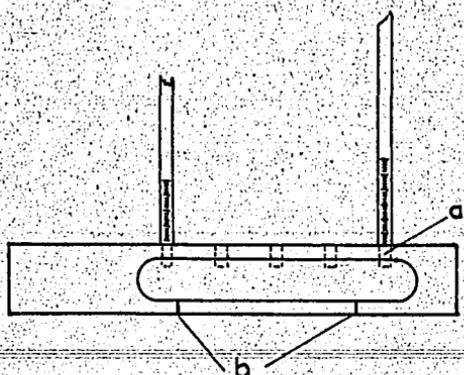
SCHLUSSFOLGERUNG.

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

GEPLANTE WEITERE UNTERSUCHUNG.

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

000866



L. B. P. M. A.

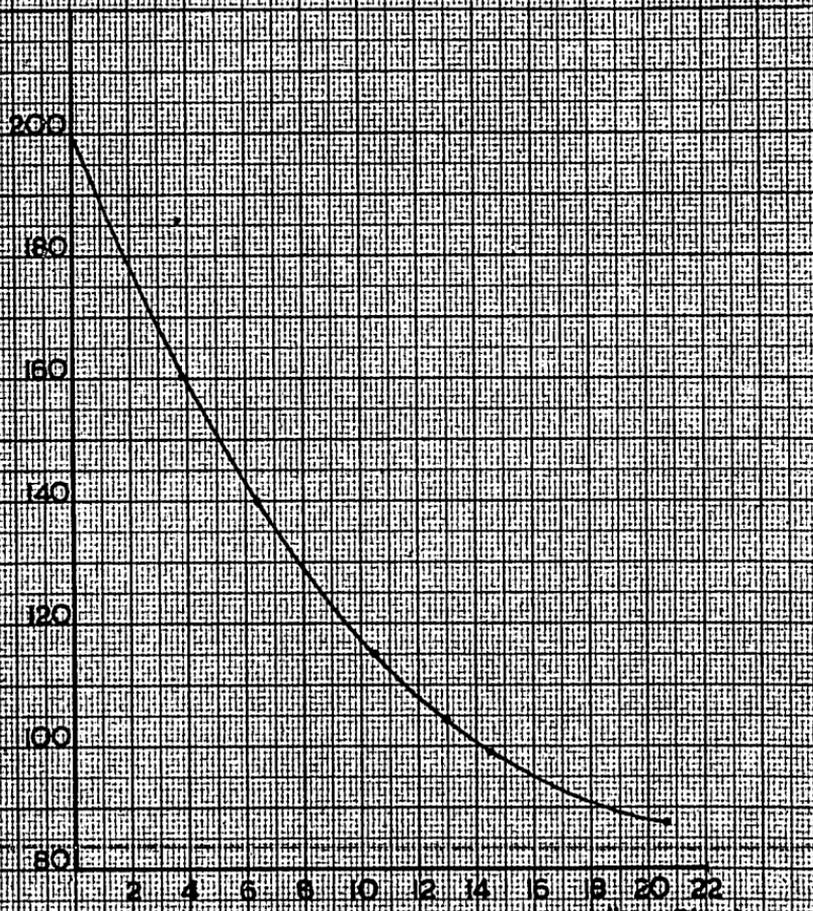
BENAMING:

APPARAT ZUR MESSUNG DER
AUSBREITUNG VON GELEN.

No 19/62-A4

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

Temperatur °C



Länge Rille in cm

JANUAR 1943.

V. PAPIERLEIMUNG.

(Dr. H. J. Tadema)

UNTERSUCHUNGSTHEMA: ALLGEMEINE ORIENTIERUNG.ZUSAMMENFASSUNG DER UNTERSUCHUNG.1) Emulgierung.

Mittels Dampfvakuumdestillation haben wir Firnagral in eine Anzahl Fraktionen getrennt, die näher auf Emulgierbarkeit geprüft wurden. Die zweite, vierte und sechste Fraktion sowie den Rückstand haben wir zur Konzentrierung der Aromate weiter behandelt und danach emulgiert. Eine Uebersicht der Resultate gibt Tabelle 1.

Tabelle 1.

Emulgierung von Firnagralfraktionen.

Fraktion Nr.	Menge % des Einlasses	Kesseltemp. °C 6 mm Druck	Emulsion			Emulgierungstemp. °C	Bemerkungen
			Stabilität	Farbe	Querschnitt "		
1	0 - 8 $\frac{1}{2}$	260-280	sehr gut	weiss	0.10	20	
3	17 - 25 $\frac{1}{2}$	290-298	" "	creme	0.10	20	
5	34 $\frac{1}{2}$ -45	305-312	schlecht	gelb	0.18	20	
7	56 - 65	320-331	sehr gut	"	0.10	35	
8	65 - 72	331-350	sehr schlecht	dunkelgelb	0.21	40	
8c	"	"	sehr gut	gelb	0.14	50	Emulsion mit Kasein
Rückstand	72 - 100	-	schlecht	braun	0.33	70	
Konzentrate:							
2	8 $\frac{1}{2}$ -17	280-290	sehr gut	grau	0.11	40	
4	25 $\frac{1}{2}$ -34 $\frac{1}{2}$	298-305	" "	"	0.10	50	
6	45 - 56	312-320	bei Konzentrierung verloren gegangen				
Rückstand	72 - 100		sehr gut	dunkelgrau	0.11	65	

Hierzu kann folgendes bemerkt werden:

Die übergeführten Fraktionen waren anfänglich sehr hellgefärbt, von gelb zu hellrotbraun, aber beim Stehen an der Luft (in Dunkeln) wurden sie allmählich dunkler. Dass diese Verfärbung in der Oelschicht von oben nach unten verlief, wies darauf hin, dass sie eine Folge von Oxydation durch den Luftsauerstoff sein soll. Mit infolge dieser hellen

Farbe der Ausgangsprodukte für die Emulgierung waren die erhaltenen Emulsionen sehr hell gefärbt. Ohne Konzentration gaben die höheren Fraktionen eine gröbere Emulsion. Beim Rückstand wurde die Emulsion sogar sehr instabil. Es wurde gefunden, dass, wenn neben dem üblichen Kolophonium auch Kasein als Emulgator verwendet wird, auch diese Produkte eine stabile Emulsion ergeben. Die Teilchengrösse wird dann etwas geringer als mit Kolophonium allein und die Stabilität wird ausserordentlich gefördert. Später stellte sich heraus, dass nachträglicher Zusatz von 5 - 10% Kaseinlösung zu der Emulsion (berechnet als Menge Kasein : Öl) gleichfalls eine genügend stabilisierende Wirkung hat, aber die Teilchengrösse nicht verändert.

Nach Konzentrierung ergaben sämtliche Fraktionen (2, 4 und Rückstand) sehr feine Emulsionen, die vollkommen stabil waren. Bemerkenswert ist die graue Farbe, welche diese Emulsionen aufweisen.

2. Leimversuche.

Mit den obenbeschriebenen Emulsionen aus Firnagral-Fraktionen wurden Leimversuche angestellt. Als Grundstoff wurde eine weisse Sulfitzellulose gewählt. Immer wurden 3% Öl in Emulsionsform zugesetzt und mit Aluminiumsulfat zu einem $p_H = 4,5$ niedergeschlagen. Durch Extraktion mit Alkohol-Benzol wurde der Ölgehalt im trocknen Papier bestimmt. Die Wasserdurchlässigkeit wurde wieder mit NH_4CNS und $FeCl_3$ -Lösungen gemessen. Dividierung durch das Quadrat des m^2 -Gewichtes brachte die gefundene Zeit zu dem Wert für Papier von 100 g/m² zurück. Dividierung dieser letzten Zahl durch den Ölgehalt ergab wiederum den Leimfaktor, der ein Mass für die Wirksamkeit der Öelfraktion als Papierleimstoff bildet. Von den betr. Messungen geben Tabelle 2 und Diagramm 5708-1B4 die Resultate.

Dazu kann an erster Stelle bemerkt werden, dass die leimenden Eigenschaften zunehmen je nachdem die Fraktion höher ist. Mit derselben Zellulose ergab Firnagral an sich einen Leimfaktor 27, so dass die Fraktionen 1 bis einschl. 5 eine geringere Wirkung haben und die Fraktionen 7 bis einschl. Rückstand besser sind als das ursprüngliche Öl. Die Scheidung zwischen diesen beiden Gruppen liegt ungefähr bei 50% Destillat. Indem man also vom Firnagral 50% abdestilliert, kann man einen Rückstand mit stärker leimender Wirkung gewinnen.

An zweiter Stelle ist es klar, dass der bei unseren Versuchen bis 72% abdestillierte Rückstand sehr wesentlich besser ist als die höchste noch destillierbare Fraktion. Emulsion und Papier bekommen dann jedoch zugleich eine sehr dunkle Farbe.

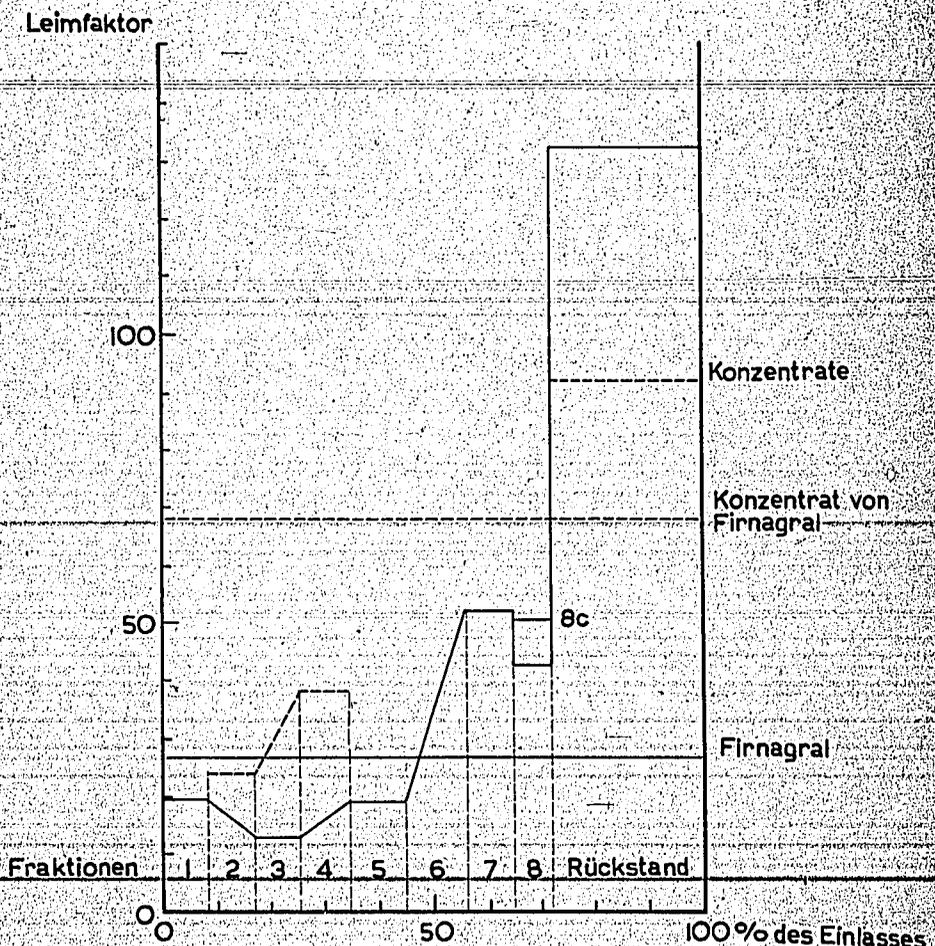


Tabelle 2.

Leimversuche mit emulgierten Firnagral-Fractionen.

Fraktion Nr.	Papier- gewicht g/m ²	Wasserdurch- lässigkeit		Oel- gehalt Papier %	Leim- fak- tor	Farbe Papier
		Sek.	per 100 g/m ² Sek.			
1.	99	32	33	1.65	20	etwas gelb
3	110	26	21	1.7	13	" "
5	145	57	27	1.4	19	sehr hell- gelb
7	99	108	110	2.1	52	hellgelb
8	118	109	78	1.8	43	" "
(8(Kasein) Rückst.)	140 132	149 345	76 198	1.5 1.5	51 132	" " braungelb
Konzen- trate:						
2	151	59	26	1.1	24	hellgelb
4	162	120	46	1.2	38	" "
Rückst.	137	261	139	1.5	92	dunkelbeige

Man könnte die Resultate der Versuche wie folgt zusammenfassen:

- Das Destillat bis 50% des Einlasses leimt schlechter als das Ausgangsprodukt;
- Das Destillat von 50-75% des Einlasses leimt etwa zweimal so gut wie das Firnagral an sich und gibt ein Papier mit viel hellerer Farbe.
- Der Rückstand (etwa 25% des Einlasses) leimt vorzüglich (etwa 5 x so gut wie Firnagral), gibt jedoch ein dunkelgefärbtes Papier.

Betreffend die Konzentrate kann folgendes bemerkt werden:

Konzentrat von Fraktion 2 leimt etwas besser als die nächstliegenden Fraktionen 1 und 3 ohne Konzentration, aber noch wohl schlechter als Firnagral.

Konzentrat von Fraktion 4 leimt etwa 2 x so gut wie die Fraktionen 3 und 5, aber nur wenig besser als das Firnagral an sich. Der Leimfaktor beträgt nur die Hälfte dessen für das gesamte Firnagral-SO₂-Konzentrat, wofür früher 68 gefunden wurde.

Von Fraktion 6 ist das Konzentrat bei der Bearbeitung verloren gegangen.

Das Konzentrat des Rückstandes leimt erheblich schlechter als der Rückstand an sich, aber etwas besser als das gesamte Firnagral-Konzentrat.

Eine Vergleichung zwischen Konzentrierung mit SO₂ und Fraktionierung durch Destillation könnte man wie folgt durchführen:

Wenn Papier (Sulfitzellulose) direkt mit Firnagral geleimt wird, ist ein Gehalt von 2,75% notwendig um die Leimfestigkeit (Wasserdurchlässigkeit) auf 60 Sekunden zu bringen. Das heisst, dass mit 1 kg dieses Lubex 36 kg Papier geleimt werden können.

Für das 80,-Konzentrat von Firnagral beträgt dieser Gehalt 0,94%, was mit 106 kg Papier pro kg Konzentrat übereinstimmt. Letzteres wurde nun mit 65% Ausbeute aus dem Lubex bereitet, so dass in dieser Weise mit 1 kg Firnagral 69 kg Papier geleimt werden könnten.

Der Destillationsrückstand leimte so stark, dass für 60 Sekunden Durchlässigkeit nur 0,45% benötigt sein würde. Dieser Rückstand betrug 28% des Einlasses so dass in Form eines Destillationsrückstandes 1 kg Firnagral für 62 kg Papier genügen würde. Nimmt man die Fraktionen von 50-72% des Einlasses, von denen man 1,35% benötigt bei einer Ausbeute von 22% auf Firnagral, so würde man also aus derselben Menge Lubex auch noch 16 kg Papier mit Destillatfraktionen leimen können. Mit 1 kg Firnagral könnten also zusammen 78 kg Papier geleimt werden.

Obwohl diese Ziffer nur einen vorläufigen Wert haben und wir daraus noch nicht schliessen wollen welche Bearbeitung (Extraktion oder Destillation) den Vorzug verdient, zeigt sich jedenfalls, dass beide eine deutliche Verbesserung in Bezug auf das ursprüngliche Lubex geben.

Kombinierung der beiden Methoden, derart, dass erst destilliert und darauf konzentriert wurde, führte jedoch zu einem geringeren Effekt. Obwohl dies nur einmal versucht wurde und ein zweiter Versuch zwar ein etwas günstigeres Resultat ergeben könnte, kann doch als sehr wahrscheinlich angenommen werden, dass Kombination der beiden Verfahren keinen Vorteil ergeben wird, der den gesteigerten Kosten und der grösseren Mühe proportional wäre.

3. Präzipitationsversuche.

Im vorigen Bericht wurde das Vermuten ausgesprochen, dass die Tatsache, dass die Leimung mit Firnagral-Konzentrat auf der Maschine weniger gut ausgefallen war als bei den Handsiebversuchen, auf einen hohen Aluminiumgehalt des Maschinenpapiers zurückzuführen sei. Um dies zu überprüfen wurde von einigen Papiermustern der Al-Gehalt bestimmt. Tabelle 3 gibt die Bestimmungsergebnisse:

Tabelle 3.

Papier Nr.	Umschreibung	Leim- faktor	Al-Gehalt Gew.% auf Trok- kenstoff
11-2	Maschine, 1% Kolophonium	176	0,27
BH'	Handsieb, 1% Firnagral-Konz.	125	0,28
12-1	Maschine, nicht geleimt	-	1,40
12-3	" , 1% Firnagral-Konz.	57	0,90
13	" ,	7	1,13

Hierdurch wird zur Genüge bestätigt, dass schlechte Leimung und hoher Aluminiumgehalt zusammengehen. Die Schwierigkeit besteht jedoch darin, dass Papier BH' aus demselben Faserbrei gemacht wurde wie 12-3 und 13 und dass offenbar der hohe Al-Gehalt erst auf der Maschine entsteht.

Der Hauptunterschied zwischen Handsieb und Maschine liegt darin, dass auf der Papiermaschine das Verdünnungswasser zirkuliert und auf dem Handsieb nur einmal verwendet wird. Man kann also erwarten, dass die grosse Menge Al aus diesem Rückwasser aufgenommen wird, wo es sich aus irgendwelchem Grunde angehäuft hat. Aus der Anwesenheit von viel extra Aluminium im Papier wird die schlechte Leimfestigkeit zur Genüge erklärt. Wird doch das Aluminium, insoweit es nicht an den Harzsäuren gebunden ist, als Al_2O_3 in mehr oder weniger hydratisierter Form vorhanden sein. Da dieser Niederschlag flockig und stark wasseraufsaugend ist, werden Wasser und Tinte leicht in das Papier eindringen können.

Die Anwesenheit von viel Al im Rückwasser der Maschine kann verursacht werden durch die Verwendung von zu viel Al-sulfat zum Präzipitieren der Emulsion. Um die in diesen Emulsionen als Emulgator vorhandenen Harzsäuren allein zu präzipitieren, ist nur ein kleiner Teil des gesamten Aluminiumsulfats nötig, das anzuwenden ist um den ganzen Papierbrei auf den richtigen p_H zu bringen.

Wurde bisher bei einem $p_H = 4,5$ geleimt, wobei der grösste Teil des Al noch gelöst bleibt und also unbehindert Papier und Sieb passiert, die letzten Versuche mit Kraftzellulose mussten bei $p_H = 6$ verarbeitet werden, wobei ein Teil des Uebermasses Al als Hydroxyd niederschlagen kann. Es wurde nun versucht auch auf dem Handsieb diese Abweichung hervorzurufen indem extra Al-sulfat und Alkali zugesetzt wurden.

Wie aus Tabelle 4 ersichtlich, ist es nicht gelungen auf diese Weise die Leimung deutlich zu beeinflussen.

Tabelle 4 (siehe S. V -39-)

Nur bei den letzten drei Versuchen gibt Papier BN2 einen Hinweis dafür, dass zu viel Al im Verdünnungswasser schädlich sein kann. Bei sämtlichen vorangehenden Versuchen wurde der Brei von 1% Konzentration erst auf den richtigen Säuregrad eingestellt und danach auf dem Sieb mit destilliertem Wasser verdünnt. Nachträgliche Verdünnung des fertiggestellten Papierbreis mit Al-haltigem Wasser bringt offenbar viel mehr Al in das Papier als Zusatz von extra Al zu diesem Brei vor Verdünnen.

Dass bei Versuch BN4, verdünnt mit dem verdächtigen Maschinenrückwasser, kein Rückgang der Leimung auftrat, kann auf die stärkere Ansäuerung zurückzuführen sein (bis 4,5 statt 6,5 bei Versuch BN2).

~~Obwohl jetzt wahrscheinlich wohl-angenommen werden darf, dass die bewusste schlechte Leimung dem Uebermass Al im zirkulierenden Rückwasser der Papiermaschine zuzuschreiben ist, ist es noch nicht deutlich aus welchem~~

Gründe die Störung gerade wohl bei der Firnagral-Leimung und nicht bei der Kolophonium-Leimung auftritt. Vielleicht hängt dies zusammen mit der im ersten Fall festgestellten starken Verschiebung des p_H des Wassers bei der Bereitung, und zwar in die alkalische Richtung. Diese Erscheinung wird zur Erläuterung der besprochenen Schwierigkeiten noch näher studiert werden.

Tabelle 4.

Ver- such- Nr.	Umschreibung	Wasser- durch- lässig- keit Sek. für 100 g/m ²	Oel- gehalt Gew. %	Leim- fak- tor
BH	Präzipitation mit Al-Sulfat bis $p_H = 4,5$	107	0,73	148
BN 5	Idem	72	0,56	128
BN 6	Idem, unter Vakuum scharf abge- sogen	112	0,62	180
BH'	Wie BH	48-90	0,55	88-164
BL	Zuerst extra KOH, danach Präzi- pitation mit Al bis $p_H = 6,5$	102	0,85	120
BJ	Präzipitation mit Al bis $p_H = 4,5$, da- nach KOH bis $p_H = 6,5$	95	0,71	134
BN 4	Präzipitation mit Al bis $p_H = 4,5$ verdünnt mit Maschinenrückwasser	104	0,67	155
BI	Präzipitation mit H_2SO_4 bis $p_H = 4,5$	81	0,53	153
BM	Zuerst extra KOH, danach Präzi- pitation mit H_2SO_4 bis $p_H = 6,5$	3	0,04	75
BK	Präzipitation mit H_2SO_4 bis $p_H = 4,5$, danach KOH bis $p_H = 6,5$	12	0,36	33
BK'	Duplo von BK	6-40	0,20	35-270
BN 1	Präzipitation mit Al sulfat bis $p_H = 6,5$, verdünnt mit dest. Wasser	94	0,6	158
BN 2	Idem, Dünenwasser mit Al auf $p_H = 6,5$ gebracht	47	0,6	78
BN 3	Idem, Dünenwasser mit H_2SO_4 auf $p_H = 6,5$ gebracht	99	0,6	157

4. Chemische Behandlung.

Ausgehend von der Annahme, dass die Brauchbarkeit eines Stoffes als Papierleim an erster Stelle durch die Anwesenheit von Säuregruppen bedingt wird, wurde versucht diese in das

In beiden Fällen war das Produkt ein dunkelbraunes Pulver, das bei etwa 150° sintert. Es löst sich in der theoretischen Menge Alkali oder in einem geringen Ueberschuss davon, aber durch zu viel Alkali wird es wieder niedergeschlagen. Aus den Zahlen für die Molekulargewichte der Reaktionsprodukte geht hervor, dass das $AlCl_3$ hier auch teilweise polymerisierend gewirkt hat.

Mit den Produkten aus Tetralin und den beiden Firnagral-Fractionen werden Leimversuche angestellt werden.

SCHLUSSFOLGERUNGEN.

Firnagral wurde durch Dampfvakuumdestillation in eine Anzahl Fractionen und einen Rückstand getrennt; die Fractionen, die anfänglich eine helle Farbe zeigten, wurden durch Oxydation an der Luft allmählich dunkler. Emulgierversuche wiesen nach, dass die höheren Fractionen größere Emulsionen ergaben; die Emulsion des Rückstandes war sogar sehr instabil. Wenn man die Fractionen erst konzentriert, wird eine bessere Emulgierung erzielt; ein ähnliches Resultat erreicht man wenn man neben Kolophonium Kasein als Emulgator bzw. Stabilisator anwendet, das entweder während der Emulgierung oder danach zugesetzt werden kann. Bemerkenswert ist die graue Farbe der aus den Konzentraten der Fractionen gewonnenen Emulsionen.

In bezug auf die leimenden Eigenschaften der emulgierten Fractionen kann bemerkt werden, dass diese besser sind je höher die Fraction ist. Die niedrigeren Fractionen (bis zu etwa 50% Destillat) ergaben eine schlechtere Leimung als das ursprüngliche Firnagral; die höheren Fractionen (50-75% des Destillates) leimten besser. Der Rückstand ergab die weitaus beste Leimung aber dabei wurde das Papier sehr dunkel gefärbt. Im grossen ganzen kann gesagt werden, dass die Konzentrate der Fractionen besser leimen als die Fractionen an sich; das Konzentrat des Rückstandes leimt jedoch bedeutend schlechter.

Beim Vergleich des besseren Leimeffektes durch Konzentrierung mit SO_2 einerseits und fraktionierte Destillation von Firnagral andererseits stellt sich heraus, dass der Leimfaktor im ersteren Fall etwas niedriger liegt; wir nehmen aber an, dass diese Zahl durch eine verbesserte SO_2 -Konzentration gesteigert werden kann. Kombinierung von Destillation und Konzentration hatte einen entgegengesetzten Erfolg.

Bei Präzipitationsversuchen mit Firnagralemlulsion stellte sich heraus, dass eine schlechte Leimung und ein hoher Al-Gehalt zusammengehen; diese Erscheinung machte sich bei Kolophoniumleimung nicht geltend.

Es wurde damit angefangen Lubex mit Chemikalien zu behandeln um deren Einfluss auf die leimende Wirkung zu prüfen. Neben dem komplexen Gemisch "Lubex" wurde bei diesen Versuchen ein Modellstoff benutzt, der ungefähr das gleiche C : H-Verhältnis wie Lubex hat, nämlich Tetralin. Als erste Umsetzung wurde die Kondensierung mit Phtalsäureanhydrid in Gegenwart von $AlCl_3$ durchgeführt.

GEPLANTE WEITERE UNTERSUCHUNG.

1. Fortsetzung der Versuche in bezug auf den hohen Al-Gehalt des Maschinenpapiers.
2. Orientierende Versuche über chemische Umsetzung des Firnagrals:
 - a. zu Säuren, u.a. Oxydation mit Luft, Chromsäure, HNO_3 , usw.; KOH-Schmelze; KHCO_3 -Schmelze; Umsetzung mit Phosgen oder Chlorkohlensäureäthylester und Oxydation; Umsetzung mit BrCN oder HCN und Verseifen Nitril;
 - b. Chlorierung mit Cl -Gas;
 - c. Bereitung Sulfosäuren und Umsetzung mit KOH, $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$, K-Formiat.
3. Leimversuche mit den Produkten der Phtalsäureanhydrid-Kondensierung.