

000923

30/HB 6
42

G E H E I M .

Amsterdamer Laboratorium der N.V. De Bataafsche
Petroleum Maatschappij

Monatsbericht März 1943

UNTERSUCHUNGEN ARBEITSPLAN RHENANIA OSSAG
MINERALOELWERKE A.G.

Betriebsnr: 0/1900/0040.

S C H L U S S E L

=====

	<u>Seite</u>
IA	Analyse und Kennzeichnung von festen Paraffinkohlenwasserstoffen. - -
B	Analyse von Spaltdestillaten, Trennung von α ; β ; γ und Di-Olefinen. 61-63
C	Einfluss von Spaltbedingungen auf die Polymerisationsfähigkeit und Viskosität der Syntheseöle. - -
D	Einfluss der Polymerisationsbedingungen auf die Synthese. 43-49
E	Trennung von Spaltdestillaten in wasserstoffarme und wasserstoffreiche Komponenten und deren Einfluss auf die Polymerisation. - -
F	Behandlung von Spaltdestillaten mit selektiven Lösungsmitteln. 4-5
II	Verbesserung der Schmiervirkung und Hochdruckeigenschaften von Mineralölen durch Dopezusatz. - -
III	Konstitution von Schmierölen. 75-84
IV	Voltolisierung. 10-12
V	Papierleimung. 47-51

März 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 UNGESÄTTIGTEN
VERBINDUNGEN.

Untersuchung nach der Oxydationsgeschwindigkeit mit Peressigsäure von bei der Destillation von Rhenania Spaltdestillaten in einer Fenske-Säule erhaltenen C_7 -Plateaufractionen.

EINLEITUNG:

Die Untersuchung der hydrierten Plateaufractionen von Rhenania Spaltdestillaten, wie im Januarbericht erwähnt, lehrte, dass diese Plateaufractionen nur geringe Mengen cyclischer Verbindungen enthalten. Vielleicht werden die Raman-Spektren, welche jetzt von den hydrierten Fractionen aufgenommen werden, uns Aufschlüsse über Verbindungen mit verzweigtem Kohlenstoffgerüst geben können. Zur Feststellung der Stelle der Doppelbindung in den Bestandteilen der ursprünglichen Fractionen sind die Messungen der Oxydationsgeschwindigkeit mit Peressigsäure am geeignetsten. Wir haben diese Messungen zunächst an einer Anzahl C_7 -Fractionen aus einem "guten" und einem "schlechten" Rhenania Spaltdestillat ausgeführt.

ZUSAMMENFASSUNG DER UNTERSUCHUNG:

Wir untersuchten von den Heptenplateaus der Rhenania Spaltdestillate V 1191 ("gut") und V 1190 ("schlecht") je drei Fractionen. Ueblicherweise wurde für die Berechnung der Konzentration der Doppelbindungen von der Bromzahl nach McIlhiney ausgegangen (vgl. Junibericht 1942 I B 22); diese Konzentration soll so gut wie möglich der Persäurekonzentration angepasst werden. Für die Bromzahlen der Fractionen wurden die nachfolgenden Werte gefunden:

Spaltdestillat	Umschreibung Fraktion	Bromzahl (SAM 8/38)
Rh 1191	(Hepten, erste Fr.	164
	(" , Mittelfr.	166
	(" , letzte Fr.	162
Rh 1190	(Hepten, erste Fr.	170
	(" , Mittelfr.	165
	(" , letzte Fr.	162

Merkwürdigerweise zeigen zwei der Fractionen eine Bromzahl, die nicht unwesentlich höher liegt als die von reinem n-Hepten (gut 163). Bei einer vor einigen Monaten ausgeführten Bestimmung wurde für die Bromzahl der Mittelfraktion von Rh 1191

sogar ein über 170 liegender Wert gefunden. Auf Grund der von uns angewandten Destillationstechnik ist es als ausgeschlossen zu bezeichnen, dass diese hohen Bromzahlen auf die Anwesenheit von Hexen (Bromzahl gut 190) zurückzuführen wären. Ebensowenig können die geringen Mengen Cyclo-Olefine (Bromzahl gut 166) daran Schuld sein. Es ist jedoch u.E. sehr wahrscheinlich, dass die Erklärung in der Anwesenheit von Heptadien (Bromzahl 333) zu suchen ist, das in kleinen Mengen bereits eine erhebliche Steigerung herbeiführen kann. Der festgestellte Rückgang der Bromzahl bei Stehen der Fraktionen könnte dann durch Polymerisation dieses Diens verursacht sein. (N.B. Die Fraktionen wurden im Dunkeln und gut von der Luft abgeschlossen aufbewahrt). Eine genaue Bestimmung des Diengehaltes aus der Bromzahl ist nicht möglich, da die Methode McIlhiney für Diene mit konjugierten Doppelbindungen nicht die theoretische Bromzahl liefert und übrigens auch mit der Anwesenheit von etwas gesättigtem Material (Paraffinen) in der Fraktion zu rechnen ist.

Die erhaltenen Oxydationskurven sind in beigegebenen Diagrammen dargestellt. Bei beiden Spaltdestillaten verläuft die Oxydation bei der Mittelfraktion am langsamsten und bei der letzten Fraktion am schnellsten. Die Streuung der Kurven ist beim "guten" Spaltdestillat etwas grösser als beim "schlechten" Produkt. Die Lage der Kurven der Mittelfractionen ist bei beiden Spaltdestillaten gleich.

Für eine richtige Interpretation der Oxydationskurven ist es sehr wünschenswert, dass wir über eine zuverlässige Bestimmungsmethode für Diene und über Daten betreffend ihre Reaktivität in bezug auf Peressigsäure verfügen. Auch im Zusammenhang mit der Untersuchung nach der Zusammensetzung von SO₂-Extrakten aus Spaltdestillaten werden augenblicklich einige typische Vertreter der Diengruppe synthetisiert.

Auf Grund der obenaufgeführten Ergebnisse halten wir es jedoch von vornherein für unwahrscheinlich, dass das schlechte Spaltdestillat einen bedeutend höheren Gehalt an β - und γ -Hepten enthalten sollte als das gute.

SCHLUSSFOLGERUNG:

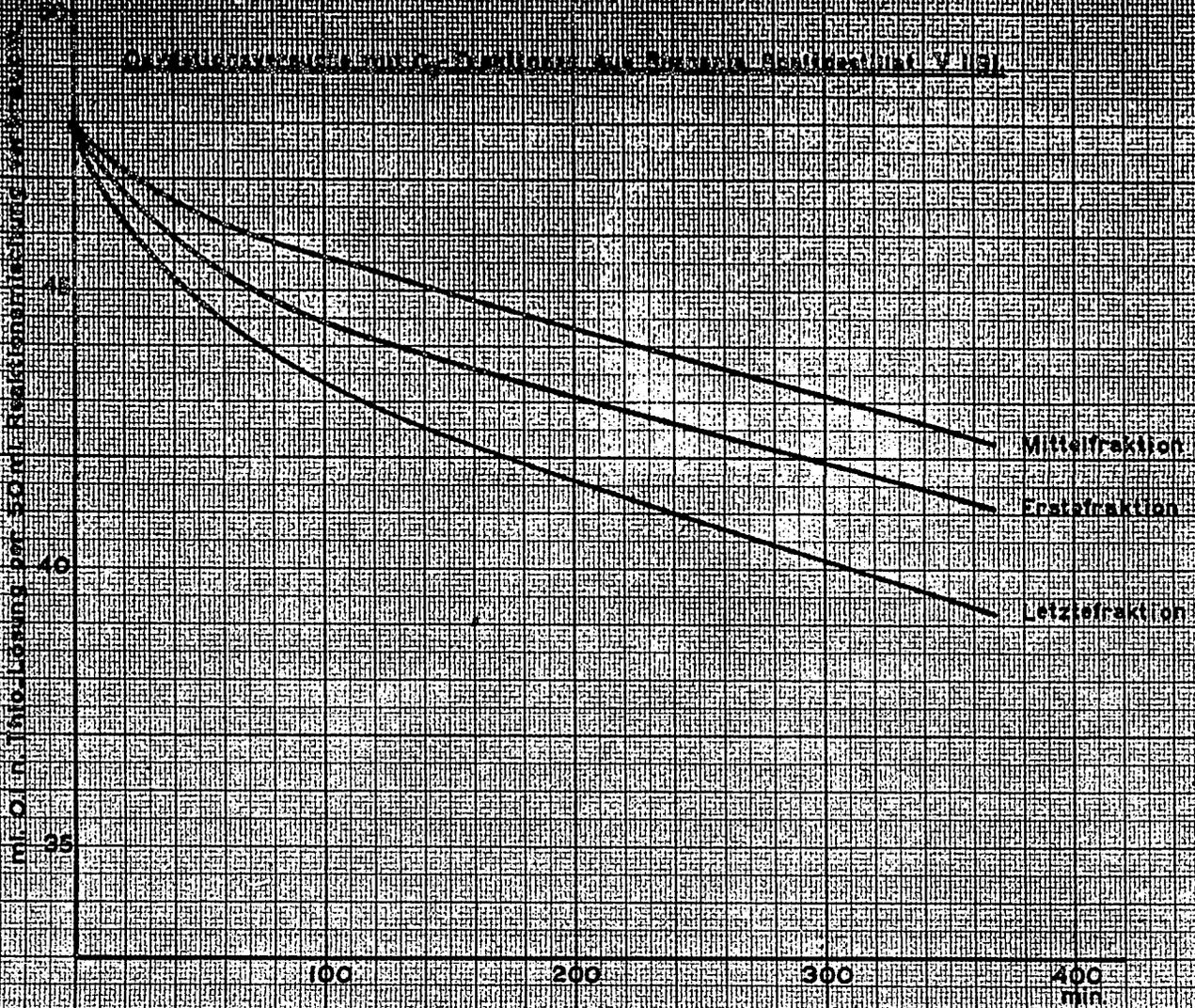
Die Oxydationskurven der Heptenfraktionen aus einem "guten" und einem "schlechten" Spaltdestillat bestätigen die Annahme nicht, dass das schlechte Produkt bedeutend mehr β - und γ -Hepten enthalten sollte als das gute.

Die Heptenfraktionen enthalten höchstwahrscheinlich Heptadien.

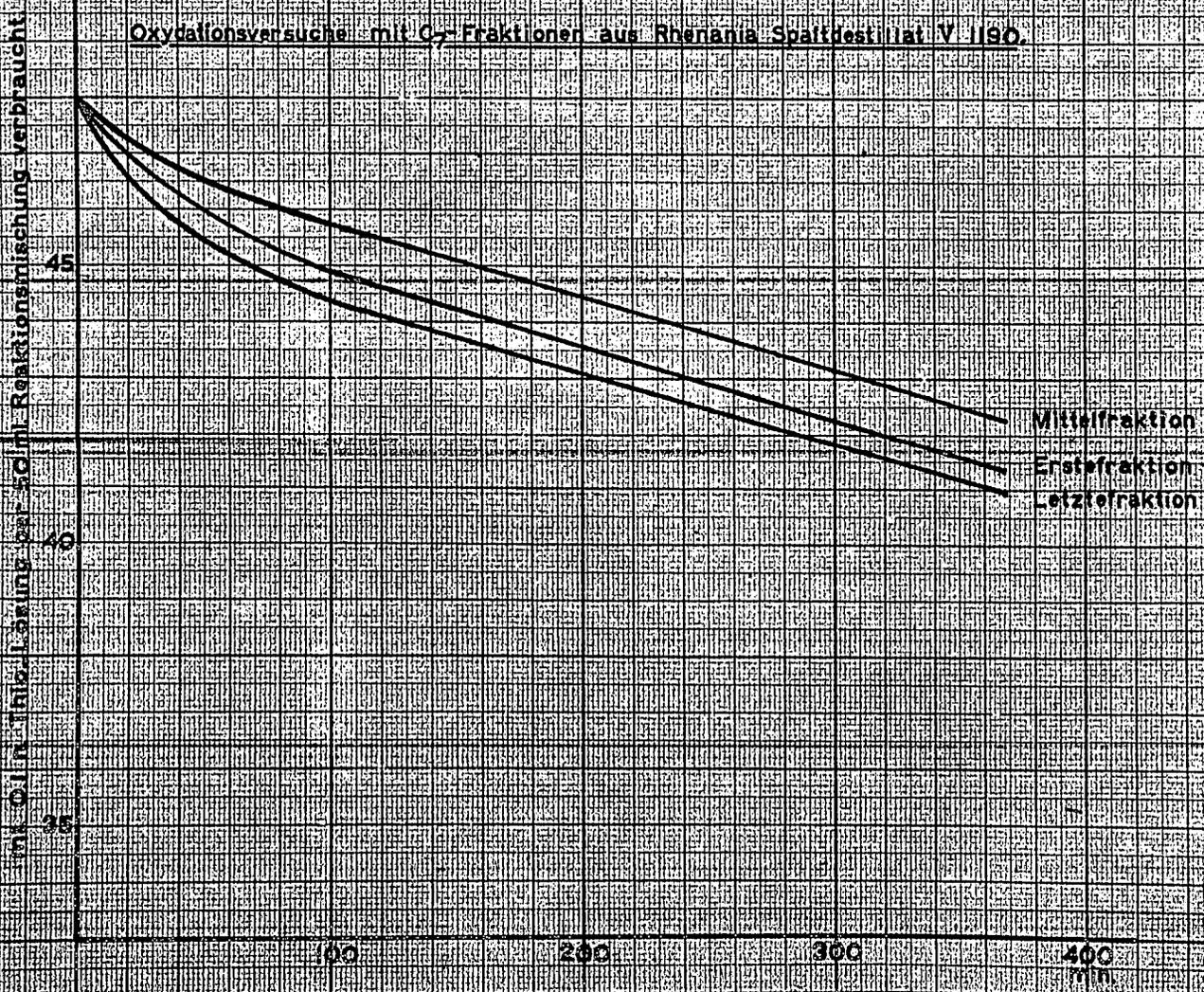
GEPLANTE WEITERE UNTERSUCHUNG:

Studium der Reaktivität verschiedener Typen Diene in bezug auf Peressigsäure. Untersuchung nach einer geeigneten Bestimmungsmethodik für Diene. Siehe weiter Januarbericht, Punkte 2 und 3.

Oxydationsversuche mit C₇-Fraktionen aus Rhenania Spaltdestillat V. 190.



Oxydationsversuche mit C₇-Fraktionen aus Rhenania Spaltdestillat V. 190.



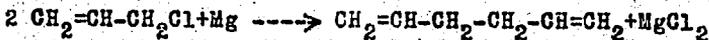
000927

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

(Dr. G. Verberg)

UNTERSUCHUNGSTHEMA: BEREITUNG VON DIALLYL.EINLEITUNG:

Wie auf Seite I B. 57 vom Februarbericht erwähnt, wählten wir als Diolefin mit einem isolierten Doppelbindungssystem das Diallyl $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH} = \text{CH}_2$, das wir nach der folgenden Reaktion bereiteten: In absolutem Aether gelöstes Allylchlorid liessen wir mit Magnesium reagieren:



Nach Ablauf der Reaktion wurden der Aether, das Diallyl und das nichtumgesetzte Allylchlorid abdestilliert. Aus der höchst siedenden Fraktion wurde durch Rektifizierung das Diallyl gewonnen.

ZUSAMMENFASSUNG DER UNTERSUCHUNG:

Der erste Versuch wurde mit rektifiziertem Allylchlorid ausgeführt ($n_D^{20} = 1.4151$). Beim zweiten Versuch wurde jedoch Allylchlorid verwendet, das nur auf Chlorkalzium getrocknet und danach in einer Vigreux Säule von 40 cm Länge destilliert worden war. In beiden Fällen war die Ausbeute zufriedenstellend.

Nach Ablauf der Umsetzung des Allylchlorids mit dem Magnesium wurde die ganze Flüssigkeit in einer Vigreux Säule von 40 cm Länge abdestilliert. Die erste Fraktion, die hauptsächlich aus Aether bestand, enthielt vermutlich noch ein wenig Diallyl. Die beiden folgenden Fraktionen wurden rektifiziert und daraus wurde ausser dem Diallyl auch noch ein wenig nichtumgesetztes Allylchlorid erhalten. Die Ausbeute an Diallyl betrug, wenn man dem nichtumgesetzten Allylchlorid Rechnung trägt, 80%.

SCHLUSSFOLGERUNG:

Diallyl kann durch Einwirkung von Allylchlorid in absolutätherischer Lösung auf Magnesium in einer Ausbeute von 80% erhalten werden.

März 1943.I.D. EINFLUSS DER POLYMERISATIONS-
BEDINGUNGEN AUF DIE SYNTHESE.

(Dr. H. A. van Westen)

UNTERSUCHUNGSTHEMA: SPALTWIRKUNG VON TERRANA WAEHREND DER
AUFARBEITUNG.EINLEITUNG:

Es wurde auf Veranlassung des Herrn Prof. Zerbe untersucht, in welchem Masse Viskositätsverlust infolge der Verwendung von Terrana bei der 1. Konzentration mit Dampf auftritt. Es wurde daher die Viskosität von zwei, nach Konzentration mit und ohne Terrana erhaltenen Oelen, verglichen. Im letzten Falle hatten zuvor eine Waschung mit Wasser und eine Terranabehandlung bei 70°C stattgefunden. Diese Gelegenheit wurde zugleich benutzt um einen Teil der Reaktionsober-schicht in der normalen Weise mit konzentrierter Lauge zu behandeln und danach die gelaugte Oberschicht teilweise mit und teilweise ohne Terrana zu konzentrieren. Das Behandlungsschema war also wie folgt: von der erhaltenen Reaktionsober-schicht wurde die Hälfte gelaugt und die andere Hälfte nach vorsichtiger Wasserwaschung mit Terrana bei 70°C behandelt; die erhaltenen Produkte wurden wieder in zwei Teile geteilt, die mit, bzw. ohne Terrana konzentriert wurden. Das Konzentrieren mit Terrana wurde bis zu max. 250°C ausgeführt; da-nach wurde filtriert und weiter konzentriert bis zu 280°C. Das Konzentrieren ohne Terrana wurde direkt bis zu 280°C fortgesetzt.

ZUSAMMENFASSUNG DER UNTERSUCHUNG:

Die Daten sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Tabelle 1.Einfluss der Anwesenheit von Terrana beim Konzentrieren.

1800 g Spaltdestillat V 1194 (TMC 2731) bei 20°C mit 108 g (6%) AlCl₃ - Pernis und 2,1 g Wasser bis zu einer Bromzahl 2 polymerisiert.

Bilanz: 1557 g Oberschicht (86,5 Gew.%)

343 g Schlemm

6 g Muster (für Bromzahlen)

4 g Verlust

Versuch Nr.	40-A		40-B	
Reaktionsober- schicht, g	750		750	
Verseifungszahl	14,7		14,7	
Säurezahl	13,0		13,0	
Behandlung:	mit 10% NaOH (20%- ig) während 3 Stun- den nach Zusetzung von 188 g Benzin 60/60 gerührt		mit 750 cm ³ Wasser in kleinen Mengen gewaschen, darauf mit 4 Gew.% Terra- na bei 70°C wäh- rend einer Stunde gerührt	
Behandelte Ober- schicht:	734		691	
Menge, g	(ohne Benzin)			
Verseifungszahl	1,1		2,4	
Säurezahl	0,3		2,0	
	40 A-1	40 A-2	40 B-1	40 B-2
<u>Konzentration 1:</u>				
Einlass, g	421	397	325	325
Terrana, g	13	0	14	0
Kondens.Dampf, g	222	457	215	435
Dauer Dampfeinfüh- rung, Min.	108	104	100	105
Menge Chlor im				
Wasser, g	0,14	0,155	0,40	0,42
Höchsttemp., °C	251,2		251,0	
Menge Konz.1, g	275		263	
<u>Konzentration 2:</u>				
Einlass, g	235	-	248	-
Kondens.Dampf, g	260	-	215	-
Dauer Dampfeinfüh- rung, Min.	108	-	105	-
Menge Chlor im				
Wasser, g	0,0	-	0,0	-
Höchsttemp., °C	280,6	281,2	280,8	281,2
Menge Konz.2, g	220	241	229	248
Ausbeute Konz.2				
auf behandelte				
Oberschicht, Gew.%	74,7	74,1	75,3	76,3
<u>Eigenschaften des</u> <u>Öles:</u>				
E 50	50,4	59,6	50,1	56,9
Flammpunkt PM				
geschl., °C	283	254	260	263
d 20 / 4	0,8780	0,8793	0,8777	0,8796

Aus den Ergebnissen geht hervor, dass infolge der Verwendung von Terrana beim Konzentrieren in der Tat ein Viskositätsverlust merkbar ist. Bei der gelaugten Oberschicht war der Viskositätsverlust $59,6 - 50,4 = 9,2^{\circ}\text{E}$ und bei der gewaschenen und mit Terrana behandelten Oberschicht $56,9 - 50,1 = 6,8^{\circ}\text{E}$. Die Schmierölausbeuten, welche auf die behandelte Oberschicht berechnet worden sind, zeigten keine deutlichen Unterschiede und gaben also keine Anweisung für das Auftreten von Spaltung. Die Schlussfolgerung ist also, dass die Verwendung von Terrana die Viskosität des Endproduktes, obwohl nicht in hohem Masse, erniedrigt, während die Ausbeute fast keine Änderung erfährt.

Es ist weiter merkwürdig, dass die Menge beim Konzentrieren abgespalteten Chlors nahezu nicht von der Verwendung von Terrana beeinflusst wurde und übrigens bei der gelaugten Oberschicht geringer war als bei der mit Terrana vorbehandelten Schicht. Im Zusammenhang hiermit wird der Chlorgehalt der vier erhaltenen Schmieröle noch bestimmt werden.

UNTERSUCHUNGSTHEMA:

Polymerisieren von zwei von Herrn Ir. Verheus untersuchten Rhenania-Spaltdestillaten.

EINLEITUNG:

Die untersuchten Spaltdestillate bildeten nach Angabe der Rhenania einen gut und einen schlecht polymerisierenden Grundstoff für die Schmierölsynthese. Bei der analytischen Untersuchung des Herrn Ir. Verheus ergaben sich nur äusserst geringe Unterschiede zwischen den Produkten (siehe Seite I B 45), so dass beschlossen wurde das Auftreten eines Unterschiedes nochmals durch einen Polymerisationsversuch zu verifizieren.

ZUSAMMENFASSUNG DER UNTERSUCHUNG:

Der Verlauf dieser Versuche, welche in der schon früher beschriebenen, möglichst gut reproduzierbaren Weise ausgeführt wurden, ist aus Tabelle 2 ersichtlich.

Tabelle 2.

Verlauf der Polymerisation von 2 Rhenania-Spaltdestillaten.

Ver- such Nr.	41				42			
	Spaltdestillat TMC 2681 (791 g)				Spaltdestillat TMC 2686 (713 g)			
Zeit St.	Temp. °C	AlCl ₃ , g (insg.)	Wasser, g (insges.)	Brom- zahl	Temp. °C	AlCl ₃ , g (insg.)	Wasser, g (insges.)	Brom- zahl
0	19,5				23,5			
0,30	20,0	16	0,3		19,2	14	0,3	
1	20,0	32	0,6		20,0	28,5	0,6	
2	20,0			78	21,0			64
3	19,2	48	0,9	69	20,2	42,5	0,9	51
4	20,0			55	20,2			28

Zeit St.	Temp. °C	AlCl ₃ , g (insg.)	Wasser, g (insges.)	Bromzahl	Temp. °C	AlCl ₃ , g (insg.)	Wasser, g (insges.)	Bromzahl
5	20,4			50	20,5			21
6	20,0			41	19,8			15
7	19,9			30	20,3			11
8	19,8			23	20,3			7,8
9	21,0			21	21,0			4,0
10	19,0			19	20,2			2,4
11	19,5			17				
13	19,5			14				
15	20,0	64	1,2	14				
18	20,8			3,5				
20	20,5			3,0				
21	19,5			2,1				

Die Polymerisationsdauer des "schlechten" Spaltdestillates TMC 2681 betrug nicht weniger als 21 Stunden; ausserdem war viel AlCl₃ ¹⁾, nämlich 8 Gew.% benötigt. Das "gute" Spaltdestillat TMC 2686 erreichte in 10 Stunden mit 6% AlCl₃ eine Bromzahl 2,4. Der Unterschied zwischen beiden Spaltdestillaten ist also in der Tat auffallend.

Die Oberschichten wurden nach Laugung in der üblichen Weise mit Dampf in 2 Stufen konzentriert; bei der 1. Konzentration wurden 4 Gew.% Terrana zugesetzt.

Es wurden die nachfolgenden Ausbeuten mit den dabei erwähnten Eigenschaften erhalten:

	41	42
<u>Ausbeuten:</u>		
Oberschicht, Gew.% auf Spaltdestillat	76,5	88,4
Konzentrat 2:		
Gew.% auf gelaugte Oberschicht	63,0	76,4
" " " Reaktionsoberschicht	62,0	71,5
" " " Spaltdestillat	47,4	63,2
<u>Eigenschaften:</u>		
E 50	29,6	72,9
Vk 100°F	487	1195
Vk 210°F	30,2	61,8
V.I.	100	106
Flammpunkt, PM geschl., °C	257	263
Farbe (Union)	2-	5-
Conradson	0,28	0,85
Aschengehalt, Gew.%	0,0	0,25
d 20/4	0,878	0,882

¹⁾ AlCl₃ - Pernis.

Das "schlechte" Spaltdestillat ergab also ein viel dünneres Oel (E 50: 29,6°) in einer niedrigeren Ausbeute (nur 63,0 Gew.% auf gelaugte Oberschicht). Obenstehende Zahlen bestätigten nochmals den grossen Unterschied in der Art der untersuchten Spaltdestillate.

Weiter sei bemerkt, dass das Oel aus dem "guten" Spaltdestillat eine dunkle Farbe hatte und eine hohe Conradsonzahl aufwies. Vermutlich ist während der Aufarbeitung eine Abweichung vorgekommen; auch der Aschengehalt (0,25%) deutet darauf hin. Was den Chlorgehalt der beiden Öle anbelangt, verweisen wir auf den Bericht des Herrn Dr. Leendertse. (Siehe Seite III - 77).

UNTERSUCHUNGSTHEMA:

Das Polymerisieren von in Amsterdam durch Spaltung von Rhenania-Paraffine-Gatsch V 1192 erhaltenem Spaltdestillat.

EINLEITUNG:

Die Spaltversuche mit diesem Rhenania-Grundstoff wurden schon im Dezemberbericht 1942, Seite I.C. 8 beschrieben. Für die nachfolgenden Polymerisationsversuche wurde das Spaltdestillat von dem in Tabelle 2, Seite I.C. 9 des obengenannten Berichtes beschriebenen Spaltversuch VII-9 verwendet. Es wurden insgesamt 3 Parallelversuche in Glas bei 20°C in der normalen Weise ausgeführt, d.h. unter Anwendung eines gläsernen Flügelrührers bei 600 Umdr./Min.

ZUSAMMENFASSUNG DER UNTERSUCHUNG:

Die wichtigsten Daten sind in Tabelle 3 erwähnt worden.

Tabelle 3.

Polymerisationsversuche mit Spaltdestillat VII-9 aus Rhenania-Gatsch V 1192.

Versuch-Nr.	26	27	28
Polymerisation:			
Menge Spaltdestillat, g	1220	1200	1038
Menge AlCl ₃ (Pernis), g	72 (6%)	72 (6%)	60 (6%)
Menge Wasser, g	1,5	1,5	1,3
Temperatur, °C	20	20	20
Dauer, St.	12	13	11
Endbromzahl	1,8	2,2	1,7
Ausbeuten:			
Oberschicht, auf Spaltdest.			
Gew.%	86,1	85,6	86,3
Konzentrat 2:			
auf gelaugte Obersch.Gew.%	76,4	75,4	73,0
" Reaktionsobersch. "	74,1	75,4	73,0
" Spaltdestillat, "	63,9	64,6	63,0

Versuch Nr.	26	27	28
Eigenschaften Konzentrat 2:			
E 50	47,8	44,3	50,9
Vk 100°F, cS	738,3	707,0	803,4
Vk 210°F, cS	47,9	45,6	49,2
V.I.	111	110	110
Flammpunkt, PM geschl., °C	243	241	260
Farbe (Union)	1½+	2+	2½
Conradson Carbon	0,12	0,18	0,22
Asche, Gew. %	0,0	0,03	0,03
d 20/4	0,868	0,868	0,869

Wir hatten erwartet, dass das untersuchte Spaltdestillat, das durch Spaltung des sehr stark paraffinischen Rhenania-Gatsches V 1192 erhalten worden war, bei der Polymerisation nicht mehr $AlCl_3$ verbrauchen würde als die guten Balik Papan Spaltdestillate, d.h. nicht mehr als 4 Gew.%. Bei allen drei Parallelversuchen 26, 27 und 28 musste jedoch 6% $AlCl_3$ verwendet werden; dennoch betrug die Polymerisationsdauer 11 bis 13 Stunden (bei Balik Papan Destillaten 7 bis 8 Stunden). Für das ziemlich schwere Polymerisieren kann keine auf der Hand liegende Erklärung gegeben werden.

Es sei jedoch bemerkt, dass auch das Rhenania-Spaltdestillat V 1194 beim Polymerisieren 6% $AlCl_3$ verbraucht bei einer Reaktionsdauer von 10 Stunden, ebenso wie das "gute" Spaltdestillat der Rhenania (siehe Versuch 42 dieses Berichtes). Zum Vergleich der Ausbeuten der drei Versuche sind die Ausbeuten an Konzentrat 2 auf gelaugte Oberschicht am brauchbarsten, weil diese Zahlen nicht durch Längungsverluste und Unterschiede in Schlammabscheidung beeinflusst werden. Die erwähnten Ausbeuten betragen 76-75 Gew.% (Versuch 26 und 27); die des Versuches 28 war etwas niedriger (73%), weil dieses Öl ein wenig weiter konzentriert wurde (vgl. die Flammpunkte und Viskositäten). Mit Balik Papan Spaltdestillat TMC 8130 (siehe Januarbericht, Seite I D 13) betrug diese Ausbeute etwa 77%. Der geringe Unterschied wird offenbar verursacht durch das Fehlen der sehr niedrig siedenden Fraktion im B.P.-Destillat, die bei Polymerisation im allgemeinen eine niedrigere Ausbeute ergibt. Dasselbe Ursache veranlasst auch, dass beim B.P.-Destillat der erhaltene V.I. (114-116) etwas höher ist als beim jetzt untersuchten Spaltdestillat (V.I. 110-111).

SCHLUSSEFOLGERUNGEN ZU DEN OBENERWÄHNTEN DREI UNTERSUCHUNGSTHEMAS.

Es wurde die Spaltwirkung von Terrana während der Konzentrierung untersucht, sowohl mit einer in normaler Weise gelaugten Oberschicht, als mit einer im voraus mit Terrana raffinierten Oberschicht. In beiden Fällen verursachte die Anwesenheit von Terrana beim Konzentrieren einen merkbaren, aber nicht sehr grossen Viskositätsverlust; die Schmierölausbeute wurde nahezu nicht beeinflusst.

Beim Polymerisieren eines "guten" und eines "schlechten" Rhenania-Spaltdestillates traten sehr deutliche Unterschiede auf.

Das "schlechte" Spaltdestillat verbrauchte 8% $AlCl_3$ bei einer Gesamtdauer von 21 Stunden und ergab ein ziemlich dünnes Öl in niedriger Ausbeute.

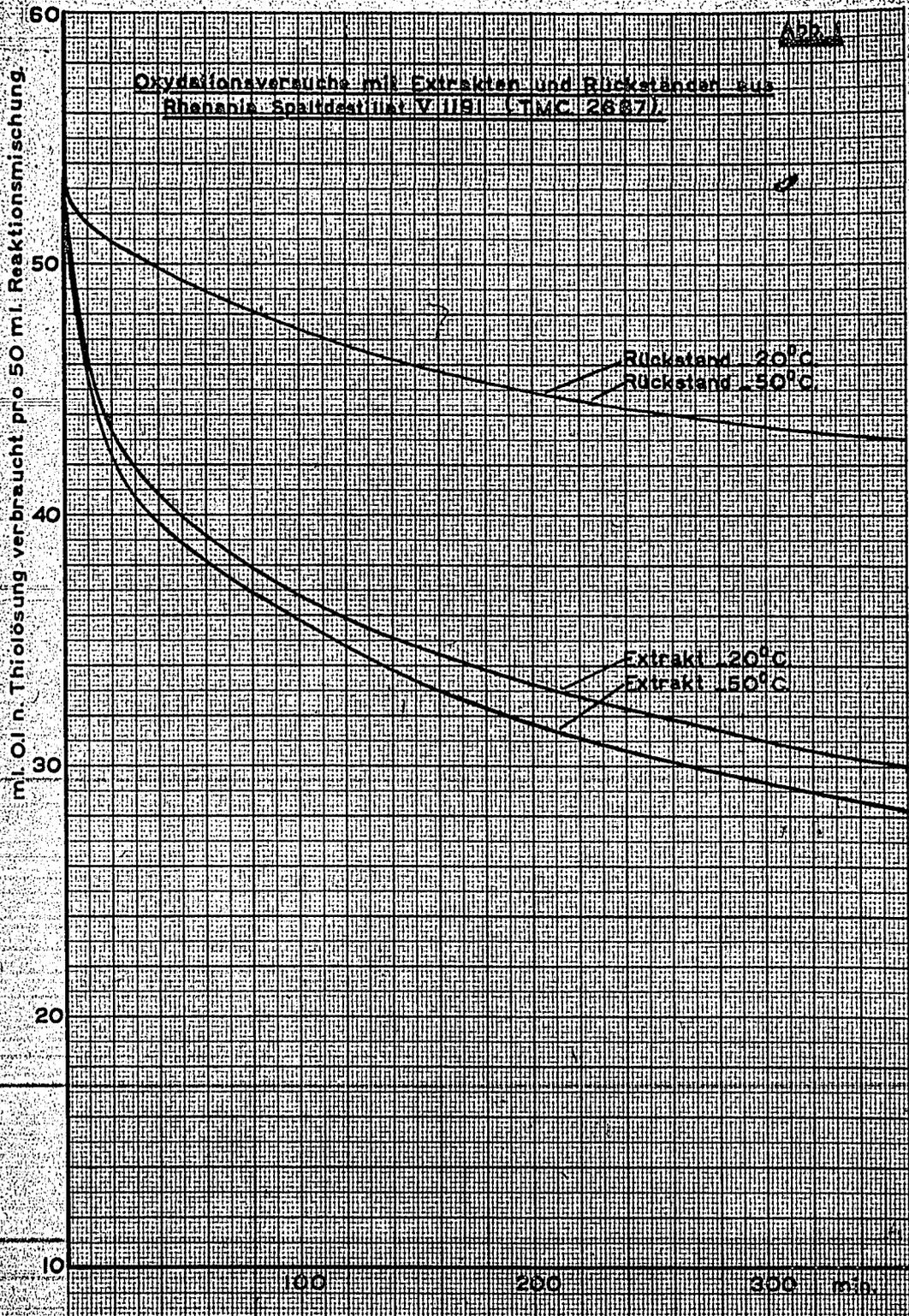
Polymerisationsversuche mit in Amsterdam, vorbereitetem Spaltdestillat aus Rhenaniagatsch V 1192 ergaben Resultate, die völlig mit denen der Polymerisationen der "guten" Rhenania-Spaltdestillate vergleichbar sind. Im Vergleich zu B.P. Spaltdestillaten waren der Verbrauch an $AlCl_3$ und die Polymerisationsdauer jedoch weniger günstig.

GEPLANTE WEITERE UNTERSUCHUNG:

Es werden Polymerisationsversuche mit $AlCl_3$ der Rhenania im Vergleich zu der in Amsterdam verwendeten Qualität ausgeführt werden, und zwar im Zusammenhang mit der Bildung von Chlorverbindungen während der Polymerisation. Weiter wird untersucht werden ob das Zusetzen von Salzsäuregas statt Wasser während der Polymerisation den Chlorgehalt beeinflusst.

Um mehr Einsicht im verschiedenen Verhalten der B.P.- und Rhenania-Spaltdestillaten zu erhalten, sind einige Polymerisationsversuche mit Fraktionen aus Rhenania-Destillaten im Gange.

Oxydationsversuche mit Extrakt und Rückstand aus
Rhenania Spaltdestillat (V 119) (TMC 2647)



000937 I F - 4 -
März 1943.

I. F. BEHANDLUNG VON SPALTDESTILLATEN
MIT SELEKTIVEN LOESUNGSMITTELN.

(Ir. J. Verheus)

UNTERSUCHUNGSTHEMA: UNTERSUCHUNG DER UNGESAETTIGTEN KOHLEN-
WASSERSTOFFE IN EXTRAKTEN UND RUECKSTAEN-
DEN EINES RHENANIA SPALTDESTILLATES.

EINLEITUNG:

Nachdem wir uns während einiger Zeit mit den in Extrak-
ten und Rückständen befindlichen Aromaten beschäftigt hatten,
hielten wir es für erwünscht zu prüfen, inwiefern bei der Ex-
traktion bestimmte Strukturtypen der ungesättigten Kohlenwas-
serstoffe selektiv entfernt werden. Als erster Schritt in die-
ser Richtung diente ein Vergleich der Oxydationsgeschwindig-
keit mit Peressigsäure der ungesättigten Verbindungen in den
Extrakten und Rückständen.

ZUSAMMENFASSUNG DER UNTERSUCHUNG:

Zunächst bestimmten wir die Bromzahl der Extrakte und
Rückstände nach Mc. Ilhiney (S.A.M. 8-38). Wir erhielten dabei
die folgenden Ergebnisse:

<u>Umschreibung</u>	<u>Bromzahl</u>
Extrakt -20°C	104.5
Rückstand -20°C	98.5
Extrakt -50°C	107.0
Rückstand -50°C	98.0

Die verhältnismässig hohe Bromzahl der Extrakte, die
(im Gegensatz zu den Rückständen) hohe Aromatgehalte besitzen,
lässt sich erklären aus der Tatsache, dass die Extrakte viel
mehr Verbindungen mit niedrigem Molekulargewicht enthalten.
Dies konnten wir bei der Rektifizierung der hydrierten Pro-
dukte deutlich feststellen. Ausserdem ist es nicht unwahr-
scheinlich, dass die Extrakte verhältnismässig grosse Mengen
Diolefine enthalten. Da Diene mit konjugierten Doppelbindungen
meistens nur etwa ein Molekül Brom addieren, könnte jedoch nur
die Anwesenheit von Dienen mit isolierten Doppelbindungen zu
einer verhältnismässig hohen Bromzahl der Extrakte führen.

Wir führten nun Oxydationsversuche mit Peressigsäure von
Extrakten und Rückständen aus, wobei, wie üblich, die Bromzahl
für die Berechnung der benötigten Menge Kohlenwasserstoffge-
misch benutzt wurde. Die so erhaltenen Oxydationskurven sind
in Abb. 5740-1-B4 dargestellt. Während die Oxydationskurven
der Rückstände zusammenfallen und die der Extrakte nur wenig
voneinander abweichen, kann man zwischen dem Linienvorlauf der
Extrakte einerseits und dem der Rückstände andererseits einen be-
trächtlichen Unterschied feststellen.

Bevor wir hieraus Schlussfolgerungen ziehen, halten wir es für ratsam, festzustellen, dass die grössere Reaktivität der Extrakte nicht durch die darin befindlichen Aromate verursacht sein konnte. Aus Versuchen von Stuurman (Diss. Delft 1936) mit Allyl- und Propenylbenzen ging bereits hervor, dass der Benzolkern wahrscheinlich indifferent ist in bezug auf Peressigsäure unter unseren Versuchsbedingungen. Zu mehrerer Sicherheit führten wir Oxydationsversuche mit (sehr reinem) o-Xylol und (weniger reinem) sek. Butyl-naphtalin aus. Nach 4 Stunden bestimmten wir die Abnahme der Peressigsäurekonzentration. Es stellte sich heraus, dass diese im ersten Falle 0,5%, im zweiten Falle 1,5% betrug. Die Aromate reagieren also mit Peressigsäure nicht oder äusserst langsam. —/nur

Weiter war es nicht undenkbar, dass der Unterschied in Reaktivität zwischen Extrakten und Rückständen nicht sosehr im Strukturtypus als vielmehr im durchschnittlichen Molekulargewicht der ungesättigten Verbindungen gesucht werden sollte. Um in dieser Hinsicht Aufschluss zu bekommen, isolierten wir aus einem der Extrakte und aus einem der Rückstände (von der Extraktion bei -50°C stammend) die Fraktion 75-150 $^{\circ}\text{C}$. Auch von diesen Fraktionen wurden die Bromzahlen bestimmt.

<u>Umschreibung</u>	<u>Bromzahl</u>
Fraktion 75-150 $^{\circ}\text{C}$ aus Extrakt -50°C	146
Fraktion 75-150 $^{\circ}\text{C}$ aus Rückstand -50°C	150

Die Fraktion aus dem Extrakt hat jetzt also die niedrigste Bromzahl. Die Differenz der Bromzahlen ist jedoch noch so gering, dass man der Anwesenheit verhältnismässig grosser Mengen Diene im Extrakt gehörig Rechnung tragen soll.

Die Oxydationskurven dieser Fraktionen sind in Abb. 5740-2-B4 dargestellt. Auch dabei zeigt es sich, dass das Extrakt eine grössere Reaktivität besitzt als der Rückstand, obwohl der Unterschied bedeutend geringer ist als bei den Kurven der Gesamtprodukte.

SCHLUSSFOLGERUNGEN UND GEPLANTE WEITERE UNTERSUCHUNG:

Bei der Extraktion eines Rhenania Spaltdestillates mit SO_2 werden bestimmte Typen ungesättigter Verbindungen im Extrakt konzentriert. Allem Anschein nach sind dies die in bezug auf Peressigsäure reaktivere Strukturtypen (z.B. Alkene mit verzweigtem Skelett, Cycloene und dgl.). Es ist jedoch auch möglich, dass es sich hier hauptsächlich um Diene mit konjugierten Doppelbindungen handelt. Der Reaktivitätsgrad dieser Diene in bezug auf Peressigsäure ist uns noch nicht bekannt. Sind sie in bedeutenden Mengen im Extrakt angehäuft, so sind die Resultate dieser Oxydationsversuche irreführend, da in diesem Falle eine bedeutend höhere Konzentration an Doppelbindungen anwesend war als von der Bromzahl angegeben werden konnte. Schon daraus liess sich ein schnellerer Verbrauch der Peressigsäure beim Extrakt erklären. Für eine richtige Interpretation unserer Ergebnisse sollen wir also noch prüfen:

1. Die Oxydationsgeschwindigkeit von Dienen mit konjugierten Doppelbindungen.
2. Den Gehalt dieser Verbindungen in den Extrakten.

n/ 2 Diagrammen.

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

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

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

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

SCHLUSSFOLGERUNG:

Das Verfahren der Reduktion von Stearon zu $C_{29}H_{58}$ nach Clemmensen eignet sich nicht für unseren Zweck. Wir haben uns deshalb nach einer anderen Methode um und wählten die indirekte Reduktion (Umsetzung des Ketons in den sek. Alkohol, Dehydratierung und Hydrierung).

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

GEPLANTE WEITERE UNTERSUCHUNG:

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

*) Rec. 59, 935 (1940).

März 1943.

III. KONSTITUTION VON SCHMIERÖLEN.

(Dr. J. J. Laondertae)

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

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

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

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

ZUSAMMENFASSUNG DER UNTERSUCHUNG:

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

SCHLUSSFOLGERUNGEN:

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

GEPLANTE WEITERE UNTERSUCHUNG:

Analyse einiger von der Rhenania einzusendenden Muster Synthesäule.

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

März 1943.

III. KONSTITUTION VON SCHMIEROELEN

(Dr. G. W. Nöderbragt)

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

Es wurde die Viskosität von Oktadecylbenzen und 1-1-Diphenylhexadecan bestimmt. Das Oktadecylbenzen, Muster Nr. 38/3986, wurde am 5. Mai 1938 von Herrn Prof. Wibaut erhalten. Als Schmelzpunkt wurde 35°C angegeben. Das 1-1-Diphenylhexadecan, Muster Nr. 38/8537, wurde am 20. Oktober 1936 von Herrn Prof. Wibaut empfangen. Der Schmelzpunkt betrug nach Angabe 22,4°C.

ZUSAMMENFASSUNG DER UNTERSUCHUNG:

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

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

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

Dichte von Oktadecylbenzen

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

Viskosität von Oktadecylbenzen (Fallkörper)

Temp.	Ber. Dichte	Dyn. Visk.	Kin. Visk.
40,0°C	0,848	7,39 cp	8,74
81,0	0,819	3,00	3,66
132,4	0,784	1,440	1,837
184,0	0,750	0,851	1,135
245,6	0,708	0,522	0,737
283,8	0,682	0,404	0,592

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

1) Mikeska, Ind. Eng. Chem. 23, 70 (1936).

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

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

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

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

Dichte und Viskosität von 1-1 Diphenylhexadekan (Fallkörper)

<u>Temp.</u>	<u>Dichte</u>	<u>Dyn. Visk.</u>	<u>Kin. Visk.</u>
25,0°C	0,9070 g/cm ³	(34,9) cp	(38,5) cS
80,6	0,8707	5,37	6,17
132,4	0,8364	2,116	2,530
184,4	0,8014	1,133	1,414
245,8	0,7607	0,865	0,874
306,5	0,7165	0,431	0,602

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

GEPLANTE WEITERE UNTERSUCHUNG.

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

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

März 1943.

III. KONSTITUTION VON SCHMIEROELEN.

(Dr. G. W. Nederbragt)

UNTERSUCHUNGSTHEMA: DAS CHROMATOGRAPHIEREN VON MINERALOELEN.EINLEITUNG:

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

ZUSAMMENFASSUNG DER UNTERSUCHUNG:

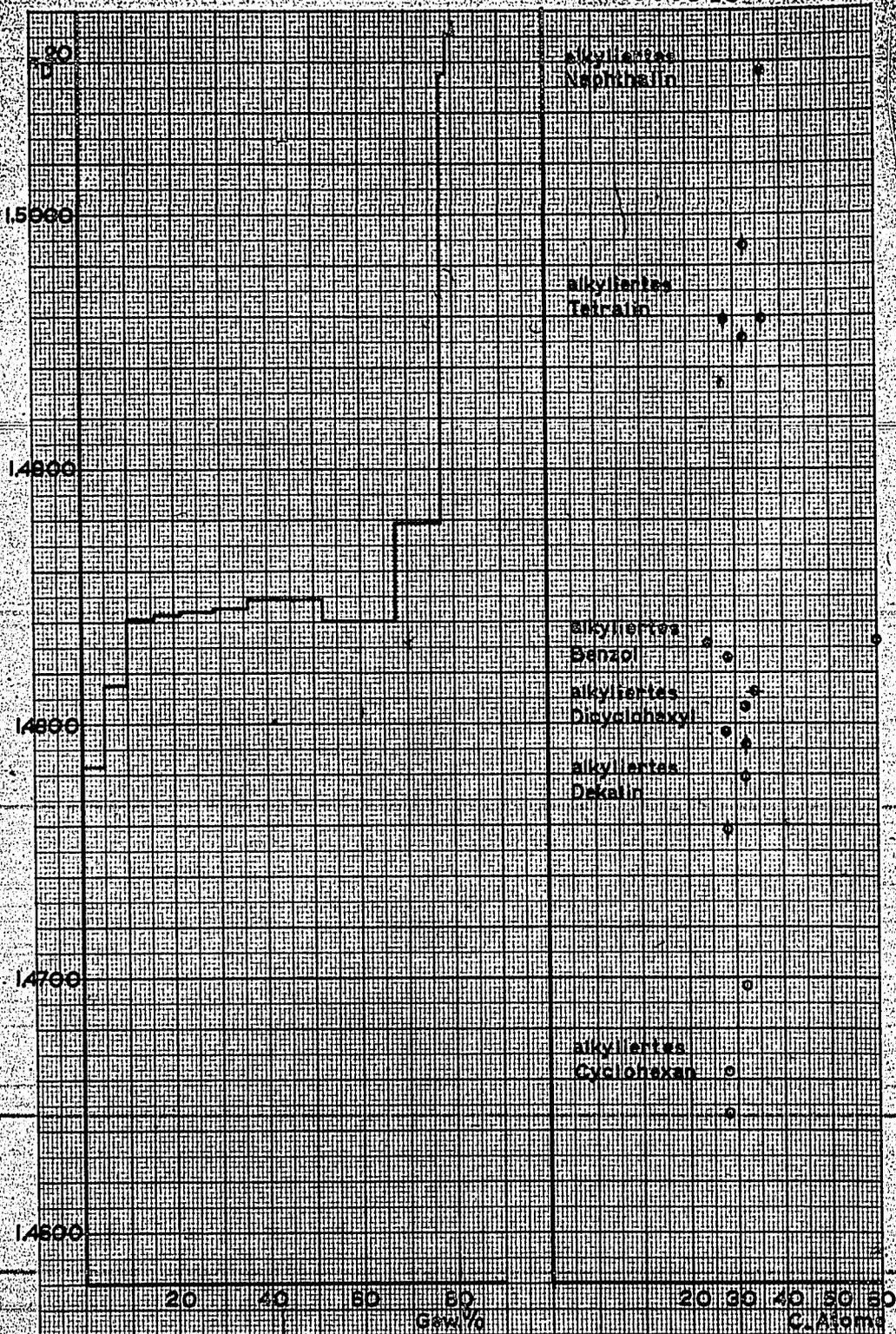
Für eine schnelle vorläufige Beurteilung von Adsorptionserden kann die aus Benzinlösung an diesen Erden adsorbierte Menge höheren Kohlenwasserstoffes als Mass gelten. Es wurde soviel Oktadecylbenzen in aromatifreiem Benzin gelöst, bis die Lösung 0,020 g pro cm³ enthielt. 40 g Erde wurden 80 cm³ dieser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

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

Oktadecylbenzen in Lösung

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

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



Penna Bright Stock filtriert über Bleicherde LL.

Filtrat	Oil	n_D^{20}
10 cm ³	1,119 g	1,4861
10	1,089	1,4888
10	1,002	1,4918
10	0,889	1,4941
10	0,543	1,4971
10	0,241	1,5042
20	0,086	1,5340
20	0,016	

Penna Bright Stock filtriert über Floridin.

Filtrat	Oil	n_D^{20}
10 cm ³	0,258 g	1,4783
10	0,251	1,4815
10	0,274	1,4841
10	0,299	1,4843
10	0,351	1,4844
10	0,377	1,4845
20	0,801	1,4849
20	0,779	1,4840
50	0,472	1,4879
100	0,086	1,5056
250	0,078	1,5072
Eluat (Chloroform Methanol)		

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

SCHLUSSEFOLGERUNG:

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

GEPLANTE WEITERE UNTERSUCHUNG:

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

¹⁾ Mikeska, Ind. Eng. Chem. 26, 970 (1938).

Merz 1943.III. KONSTITUTION VON SCHMIEROELEN.

(M.J. van der Zijden)

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

ZUSAMMENFASSUNG DER UNTERSUCHUNG:

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

Die Resultate dieser Versuche folgen nachstehend:

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

SCHLUSSEFOLGERUNG:

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

GEPLANTE WEITERE UNTERSUCHUNG:

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

März 1943.IV. VOLTOLISIERUNG.

(Dr. G. W. Nederbragt)

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

EINLEITUNG:

In vorigen Berichten wurden bereits Freitaler und Amsterdamer Endvoltol verglichen. Wurde von beiden der Prozentsatz Unlöslich in Methyläthylketon von 0°C bestimmt, so kamen deutliche Unterschiede ans Licht. Der unlösliche Teil des Amsterdamer Voltols war prozentuell grösser aber zähflüssig, fadenziehend, der des Freitaler Endvoltols mehr gummiartig. Die Bereitungsweisen waren auf die folgenden Punkte verschieden: in Freital wurden unbedeckte, in Amsterdam mit Glas bedeckte Elektroden angewendet; weiter arbeitete man in Freital mit niedrigerer Frequenz und Stromdichte als in Amsterdam und schliesslich wurde in Freital, ausgehend vom Halbvoltol, das Mineralöl in kleinen Portionen während der Weitevoltageisierung hinzugefügt und in Amsterdam das ganze Mineralöl dem Halbvoltol auf einmal zugesetzt. Festzustellen blieb, welche dieser Faktoren die Unterschiede zwischen Freitaler und Amsterdamer Voltol verursachen. Dazu erschien es erwünscht einmal Freitaler und Amsterdamer Endvoltol zu vergleichen in einem Versuch, bei dem das Mineralöl vom Anfang an mit dem Rüböl voltolisiert worden ist; es wird dabei also statt des üblichen Zusatzverfahrens das sogenannte Einsatzverfahren angewendet.

Eine nach dem Einsatzverfahren bereitete Menge Amsterdamer Endvoltol wurde fertiggestellt und mit Methyläthylketon aufgespalten. Das zum Vergleich erforderliche, nach dem Einsatzverfahren hergestellte, Freitaler Endvoltol ist noch nicht eingegangen.

Dieses neue Amsterdamer Endvoltol und die gewöhnlichen Amsterdamer und Freitaler Endvoltage wurden in bezug auf die schlammtragende Wirkung verglichen. Es wurde ein aus gebräuchten Motorölen auszentrifugierter Schlamm benutzt. Versuche mit Shell Black statt Schlamm ergaben schlecht reproduzierbare Resultate.

ZUSAMMENFASSUNG DER UNTERSUCHUNG:

Eine Mischung von 100 g Rüböl TMC 2697 und 200 g Mineralöl TMC 2695 wurde während 96 Stunden bei einer Temperatur von 100°C und einem Druck von 6 cm Hg mit 27 mA behandelt. Bei diesem Einsatzverfahren wurde ein Endvoltol mit $E_{100} = 26$ erhalten. Das Endvoltol wurde nach der Vorschrift der Rhena-¹⁰⁰nia mit 10 Teilen Methyläthylketon verdünnt, bis 0°C abgekühlt und eine Nacht stehen gelassen. Darauf wurden der lösliche und

der unlösliche Teil getrennt. Der unlösliche Teil wurde noch mit der fünffachen Menge Methyläthylketon gewaschen. Dieser Teil war zähflüssig und fadenziehend.

	Löslich	Unlöslich
1. Muster	61,7 Gew.%	37,7 Gew.%
2. " "	80,4 " "	39,1 " "

Zum Vergleich sei bemerkt, dass vom gewöhnlichen Amsterdamer Endvoltol 34 Gew.% und vom Freitaler Endvoltol 24 Gew.% unlöslich waren.

Die verschiedenen zur Verfügung stehenden Endvoltole wurden nun in bezug auf ihre schlammtrennende Wirkung verglichen. Zuerst wurde versucht als Schlamm Shell Black zu benutzen. Die Absetzgeschwindigkeit von Shell Black in Double oder Triple Shell wurde jedoch durch den Zusatz von Endvoltol nicht deutlich beeinflusst. Darauf wurde statt Shell Black ein durch Zentrifugieren gebrauchter Motoröl:erhaltener Schlamm angewandt. Dieser Schlamm wurde Triple Shell oder Mischungen von Single Shell, Double Shell und Endvoltol, die derart gewählt waren, dass sie bei 50°C dieselbe Viskosität wie Triple Shell hatten, beigegeben. Es wurde dann unmittelbar ein Muster genommen zur Bestimmung des Schlammgehaltes, da dieser sich, wegen des nicht überall ähnlichen Ölgehaltes des zentrifugierten Schlammes, schwer berechnen liess. Darauf wurden Muster von 30 cm³ in Masszylindern in einen Thermostaten auf 50°C gestellt. Nach 48 Stunden wurde dann von den oberen 10 cm³ aus jedem Masszylinder der Schlammgehalt bestimmt. Dieser Schlammgehalt wurde gefunden indem wir das Öl über Papier filtrierten, das Papier mit Benzin wuschen und schliesslich wogen. Jede Bestimmung wurde in zweifach vorgenommen. Ausserdem wurde eine doppelte Reihe Muster geprüft.

Öl	Schlamm			
	Zu Anfang in Gew. %	Nach 48 St. in Gew. %		Nach 48 St. in % vom Anfangswert
Shell xxx 7,5% S.x + 80,5% S.xx + 12% Freit. Endvoltol	0,38	0,038	0,030	9
7,5% S.x + 80,5% S.xx + 12% Amst. Endvoltol	0,47	0,23	0,24	50
Shell xxx 7,5% S.x + 80,5% S.xx + 12% Freit. Endvoltol	0,32	0,12	0,15	42
7,5% S.x + 80,5% S.xx + 12% Amst. Endvoltol	0,72	0,013	0,019	2
7,5% S.x + 80,5% S.xx + 12% Amst. Endvoltol	0,58	0,41	0,34	65
7,5% S.x + 80,5% S.xx + 12% Amst. Endvoltol	0,53	0,38	0,37	70
7,5% S.x + 80,5% S.xx + 12% Amst. Endvoltol (Einsatz)	0,55	0,35	0,33	62

SCHLUSSFOLGERUNG:

Die schlammtragende Wirkung von Freitaler und Amsterdamer Endvolut ist ungefähr gleich; die des in Amsterdam nach dem Einsatzverfahren bereiteten Musters Endvolut ist beinahe gleich gross.

Der in Methyläthylketon lösliche Teil ist am gummiartigsten beim Freitaler Endvolut.

Aus den Versuchen geht also hervor, dass nach dem Einsatzverfahren Endvolute mit einem weniger gummiartigen unlöslichen Teil bereitet werden können, die doch ihre schlammtragende Wirkung beibehalten.

Es sei jedoch bemerkt, dass der Energieverbrauch und die Zeitdauer bei unseren Versuchen nach dem Einsatzverfahren erheblich grösser sind als beim Zusatzverfahren.

Zu prüfen ist jetzt noch, ob ein weniger gummiartiger unlöslicher Teil tatsächlich eine geringere Kolbenringsverklebung bedeutet, wie von der Rhenania angenommen wird.

GEPLANTE WEITERE UNTERSUCHUNG:

Wir werden versuchen die schlammtragende Wirkung der in Methyläthylketon löslichen und unlöslichen Teile von Endvolut einzeln zu prüfen.

März 1943.

V. PAPIERLEIMUNG.

(Drs. H. J. Tadema).

UNTERSUCHUNGSTHEMA: ALLGEMEINE ORIENTIERUNG.ZUSAMMENFASSUNG DER UNTERSUCHUNG.1. Maschinenversuche.

Da der im vorigen Bericht erwähnte Maschinenversuch, bei dem Kraftzellulose mit 1% Firnagral-80,-Konzentrat geleimt wurde, ein günstiges Resultat ergeben hatte (die Leimung war der mit Kolophonium erzielten ähnlich), wurde nun dieselbe Zellulose mit 2% dieses Konzentrates geleimt, mit dem Zweck eine noch höhere Wasserbeständigkeit zu erreichen.

Die Leimung wurde wieder im Holländer vorgenommen. Dem Fasorbrei (in 3%-iger Konzentration) wurden nacheinander zugesetzt: konzentrierte Emulsion von Firnagral-Konzentrat, Aluminiumsulfatlösung, Schwefelsäure bis $p_H = 4,5$. Da die Personalbesetzung zu knapp war um während des Arbeitsganges der Papiermaschine auch die Leimung vorzunehmen und übrige auch kein zweiter Behälter vorhanden war, in dem geleimte Brei auf die für die Maschine verlangte Konzentration von 1% verdünnt werden konnte, musste die ganze Portion vorher angefertigt werden. Weiter hat der Holländer nur eine geringe Leistung, so dass die Bereitung der geleimten Zellulose viel Zeit beanspruchte. Der Zellulosebrei wurde deshalb schon am vorigen Tage hergestellt.

Das erhaltene Papier zeigte keine äußerlichen Mängel, aber die Leimung war viel geringer als erwartet wurde. Trotz eines Gehaltes an Konzentrat von 1,8% betrug die Wasserdurchlässigkeit nur 70 - 80 Sek., gegen 100 Sek. beim vorigen Versuch (Gehalt 0,9%). Vermutlich hat das lange Stehen des geleimten, verdünnten Zellulosebreies die Leimung nachteilig beeinflusst. Darauf deuten die Zahlen der aufeinanderfolgenden Rollen Papier der beiden Versuche hin. Jede Rolle dauert ungefähr eine Stunde:

Versuch 15

(1% Konzentrat)

	Wasserdurchlässigkeit (auf 100 g/m ²)
Rolle 1	107 Sek.
" 2	105 "
" 3	100 "
" 4	97 "
" 5	97 "

Versuch 16

(2% Konzentrat)

	Wasserdurchlässigkeit (auf 100g/m ²)
Rolle 1	78 Sek.
" 2	80 "
" 3	75 "
" 4	74 "
" 5	73 "
" 6	69 "

Je nach dem der Vorrat Faserbrei länger steht, nimmt offenbar die Leimung ab. Bei Versuch 15 war er frisch bereitet, bei Versuch 16 hatte er bereits eine Nacht gestanden. Es wird für möglich gehalten, dass der grosse Unterschied in leimender Wirkung zwischen beiden Versuchen wenigstens teilweise hierdurch erklärt werden kann. Wiederholung des letzten Versuches, aber dann mit einer frisch geleimten Zellulose, wird hierüber näheren Aufschluss geben müssen. Hiermit konnte nicht gleich angefangen werden, da der Vorrat SO_2 -Konzentrat erschöpft war und eine neue Konzentrierung ziemlich viel Zeit fordert.

2. Leimversuche Handsieb.

Für die Leimung mit Lubex wurden bisher drei Produkte angewendet, nämlich

Firnagral (TMC 9863, TL 7011)

Lubex (TMC 447, TL 7586)

Destillat von schwerem Lubex (TMC 59, TL 7220)

Letztgenanntes Produkt ist ein Destillat des Firnagrals (TL 7011) und wird weiterhin, um Verwechslung vorzubeugen, Firnagraldestillat genannt werden.

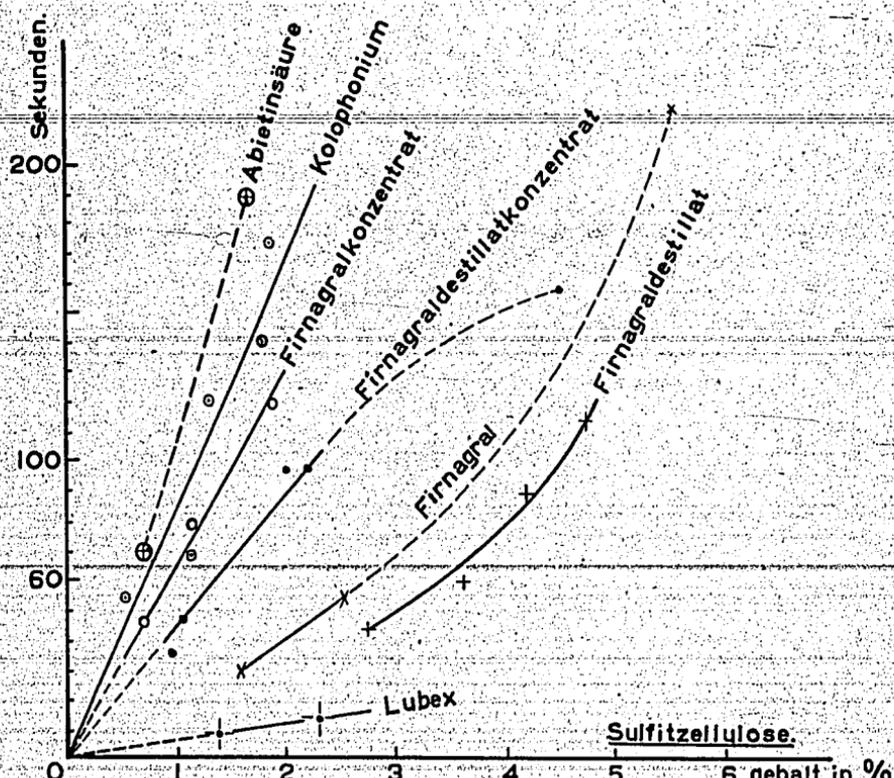
Von Firnagral und Firnagraldestillat standen SO_2 -Konzentrate zur Verfügung.

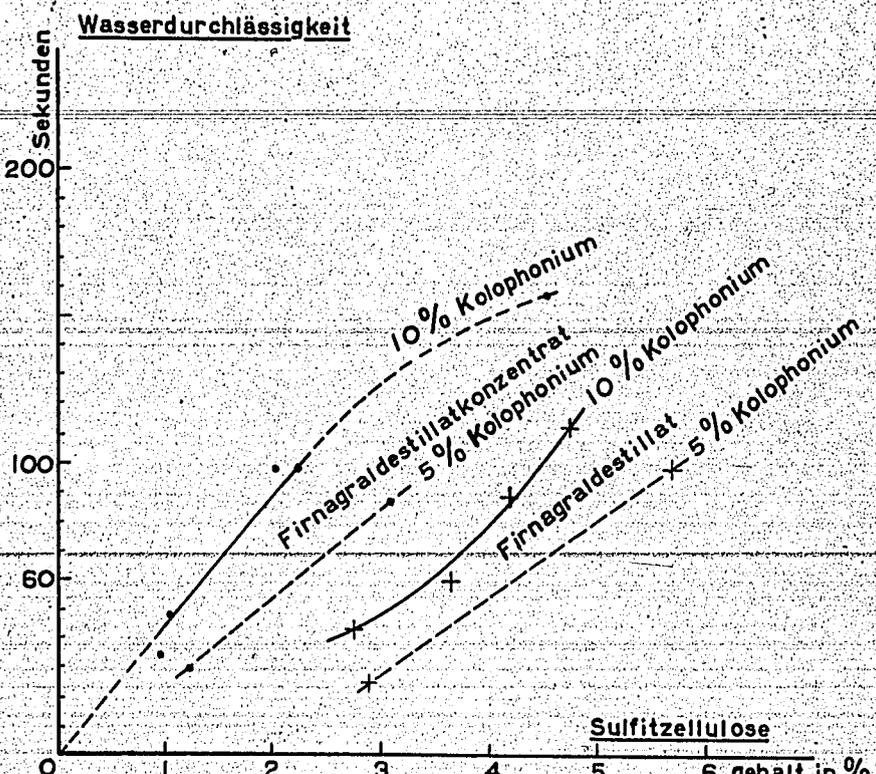
Sämtliche Produkte wurden auf einer gebleichten Sulfizellulose in auseinandergehenden Konzentrationen geprüft, wobei als Vergleichsmaterial auch Kolophonium und Abietinsäure benutzt wurden. In Diagramm 5742-1-B4 wird eine Uebersicht der erhaltenen Resultate gegeben. Die drei nicht-konzentrierten Produkte waren, ebenso wie das Konzentrat von Firnagraldestillat, mit 10% Kolophonium emulgiert. Das Konzentrat von Firnagral an sich brauchte für eine gute Emulgierung, 20% Kolophonium.

Aus diesem Diagramm ist deutlich ersichtlich, dass:

- die Leimung als dem Gehalt ungefähr proportional anzusprechen ist. Einführung eines Leimfaktors für das Verhältnis zwischen erzielter Durchlässigkeit und Gehalt kann in diesem Falle also als zulässig betrachtet werden.
- Firnagral besser leimt als sein Destillat, im Gegensatz zu den Erfahrungen der Rhenania. Der Lubex hat nur eine geringe Wirkung.
- die Konzentrate viel besser sind als die Ausgangsprodukte. Auch dabei erweist sich Firnagral als besser als sein Destillat. Es ist jedoch möglich, dass dieser Unterschied mit auf den höheren Harzgehalt der Firnagralkonzentratemulsion zurückzuführen ist.
- die Leimung mit Firnagral- SO_2 -Konzentrat fast so gut ist wie die mit Kolophonium.

Aus Diagramm 5742-1-B4 kann man nun gleichzeitig ableiten welche Menge Produkt benötigt ist zur Erzielung der erforderlichen 60 Sekunden Wasserdurchlässigkeit. Zusammen mit dem Harzgehalt der Emulsion ergibt diese Menge dann den Harzgehalt des

Wasserdurchlässigkeit



Papieres. Hieraus lässt sich dann wieder schliessen in welchem Verhältnis letzterer Gehalt zu der Menge Kolophonium, die ohne Beimengung von anderen Stoffen dieselbe Leimung ergeben würde, steht und also auch wieviel Kolophonium man erspart. In welchem Verhältnis steht letzterer Gehalt zu der Menge Kolophonium, die ohne Beimengung von anderen Stoffen dieselbe Leimung ergeben würde, steht und also auch wieviel Kolophonium man erspart.

Emulsion	Koloph. gehalt	Benötigt insgesamt	Koloph. in Papier	Verhältnis	Ersparung
Firnagr ldestillat	10%	3,4%	0,34	0,47	53%
Firnagral	10%	2,75%	0,28	0,39	61%
Firnagraldestill.-Konzentrat	10%	1,3%	0,13	0,18	82%
Firnagralkonzentrat	20%	0,94%	0,19	0,26	74%
Kolophonium	100%	0,72%	0,72	1	-

Obwohl also zur Erzielung einer guten Leimung von Firnagralkonzentrat eine geringere Menge nötig ist, gibt das Konzentrat von Firnagraldestillat infolge des viel niedrigeren Harzgehaltes der Emulsion, eine etwas grössere Harzersparung.

In Diagramm 5742-2-B4 werden einige Ergebnisse betreffend den Einfluss des Kolophoniumgehaltes bei ein und demselben Produkt dargestellt. Es ist deutlich, dass die Leimung besser wird mit steigendem Kolophoniumgehalt der Emulsion; diese Verbesserung ist dem Harzgehalte nicht proportional, sondern geringer. Der Verbrauch an Kolophonium ist also für die Emulsionen mit 10% Harz etwas grösser als mit 5% (wenn schliesslich dieselbe Leimfestigkeit erreicht wird). Offenbar ist es mit Rücksicht auf Harzersparung wünschenswert die Emulgierung mit möglichst wenig Kolophonium vorzunehmen.

Die Bestimmungen an Papieren aus Kraftzellulose sind noch zu unvollständig als dass jetzt schon eine Uebersicht gegeben werden könnte.

3. Chemische Behandlung.

- Im Anschluss an die früher beschriebenen Versuche, wobei Firnagral mit NaHCO_3 und KHCO_3 in einem offenen Tiegel erhitzt wurde, wurde der Lubex jetzt mit KHCO_3 in einem Autoklav ($\frac{1}{2}$ St., 280°C ., 44 Atm) erhitzt. Das Produkt zeigte keine Säurezahl, es hat also keine Reaktion stattgefunden.
- Chlorierung bei 10°C mit AlCl_3 als Katalysator ergab ein festes Produkt. Es wurde angenommen, dass unter diesen Bedingungen das Cl_2 im Kern substituieren würde. Analyse der Reaktionsprodukte ergab, dass nur Substitution stattgefunden hat (keine Addition). Dieses Produkt war ohne weiteres nicht emulgierbar, wohl mit 10% Kolophonium. Bei zwei verschiedenen Emulsionen wurden mit Sulfitzellulose Leimfestigkeiten von 38 und 110 Sek., bei Gehalten von 0,8 und 1,5% erzielt, was einem Leimfaktor 49 bzw. 72 entspricht. Da dieser Faktor für Harz an sich 86 beträgt, gibt dieses Produkt also eine gute Leimung.

- c. Chlorierung bei 100-120°C ohne Katalysator lieferte gleichfalls ein festes Produkt. Unter diesen Bedingungen wäre Eintreten von Cl in die Seitenketten möglich. Aus der Analyse der gebildeten Produkte ging hervor, dass wohl Substitution stattgefunden hat, aber dass ein grosser Teil (58%) des Chlors wieder als HCl abgespalten sein muss. Dieses Produkt liess sich sehr schwer emulgieren und gab nahezu keinen Leimeffekt.
- Es wurde versucht, durch Schmelzen mit KCN oder Kochen mit alkoholischer KCN-Lösung in den gebildeten Produkten -Cl durch -CN zu ersetzen und das Nitril zu verseifen. Diese Reaktion verlief schlecht; die höchst erreichte Skurzahl war 5½.
- Es ist natürlich möglich, dass das nicht als HCl abgespaltene Cl im Kern der Aromate substituiert war und in diesem Falle ist die schlechte Umsetzung mit KCN erklärlich.

SCHLUSSFOLGERUNGEN.

Es wurde ein Maschinenversuch ausgeführt, bei dem mit 1,8% Firnagral-80₂-Konzentrat geleimt wurde (beim vorigen Versuch mit 0,9%). Es stellte sich jedoch heraus, dass die Wasserbeständigkeit nicht verbessert, sondern vermindert war. Dies ist vermutlich darauf zurückzuführen, dass der Vorrat Faserbrei vor der Verarbeitung auf der Maschine länger gestanden hatte als voriges Mal.

Weiter wurden in einem Diagramm (5742-1-B4) die Resultate der bisher mit dem Handsieb vorgenommenen Leimversuche aufgetragen. Daraus ist ersichtlich, dass

- die Leimung nahezu dem Gehalt an Leimstoff entspricht;
- Firnagral besser leimt als sein Destillat;
- die Konzentrate viel besser sind als die Ausgangsprodukte;
- Leimung mit Firnagral-80₂-Konzentrat nahezu der mit Kolophonium gleich ist,

Aus einem zweiten Diagramm (5742-2-B4) betreffend den Einfluss des Kolophoniumgehaltes auf die Leimung mit Firnagraldestillat bzw. dessen Konzentrat geht hervor, dass die Verbesserung der Leimung bei Steigerung des Kolophoniumgehaltes dem Harzgehalt nicht ganz entspricht.

Schliesslich wurde gefunden, dass bei Erhitzung von Firnagral mit K_2CO_3 in einem Autoklav keine Reaktion erfolgt.

Chlorierung von Firnagral bei 10°C mit $AlCl_3$ als Katalysator lieferte ein festes Produkt, das mit 10% Kolophonium emulgiert eine gute Leimung gab.

Chlorierung von Firnagral ohne Katalysator bei 100-120°C ergab ein teilweise chloriertes Produkt, das sich schwer emulgieren liess und eine schlechte Leimung gab.

Versuche, das Chlor in den gewonnenen Produkten in eine Cyangruppe umzusetzen und das erhaltene Nitril zu verseifen, hatten keinen Erfolg.

GEPLANTE WEITERE UNTERSUCHUNG:

1. Ergänzende Leimversuche auf Handsieb mit Kraftzellulose.
2. Maschinenprobe mit 2% Konzentrat auf Kraftzellulose (frisch geleimt).
3. Vergleich Konzentrat aus einmaliger und aus mehrstufiger Extraktion.
4. Vergleich SO_2 -Konzentrat und Destillationsrückstand.
5. Chemische Behandlung Firnagral mit Phosgen und dessen Derivaten.