

000961

30 / HBG

43

G E H E I M .

Amsterdamer Laboratorium der N.V. De Bataafsche
Petroleum Maatschappij

Monatsbericht April 1943

UNTERSUCHUNGEN ARBEITSPLAN RHENANIA OSSAG
MINERALOELWERKE A.G.

S C H L U S S E L

	<u>Seite</u>
IA Analyse und Kennzeichnung von festen Paraffinkohlenwasserstoffen.	
B Analyse von Spaltdestillaten, Trennung von α , β , γ und Di-Clefinen.	64 - 69
C Einfluss von Spaltbedingungen auf die Polymerisationsfähigkeit und Viskosität der Syntheseöle.	
D Einfluss der Polymerisationsbedingungen auf die Synthese.	30 - 38
E Trennung von Spaltdestillaten in wasserstoffarme und wasserstoffreiche Komponenten und deren Einfluss auf die Polymerisation.	
F Behandlung von Spaltdestillaten mit selektiven Lösungsmitteln.	
II Verbesserung der Schmierwirkung und Hochdruckeigenschaften von Mineralölen durch Dopezusatz.	
III Konstitution von Schmierölen.	85 - 89
IV Voltolisierung.	13 - 14
V Papierseimung.	52 - 55

APRIL 1943.

I B - 64 -

**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 und Balik Papan Spaltdestillaten in einer Fenske-Säule erhaltenen Plateaufractionen.

EINLEITUNG:

In der vorigen Bericht-periode wurden Oxydationsversuche mit C₇-Plateaufractionen aus einem "guten" und einem "schlechten" Rhenania Spaltdestillat durchgeführt. Zum Vergleich wurden nunmehr ähnliche Versuche mit den entsprechenden Fractionen aus einem Balik Papan Spaltdestillat angestellt. Um unseren Schlussfolgerungen eine breitere Fundierung zu verleihen wurden gleichfalls Versuche mit C₆- und C₈-Plateaufractionen aus obengenannten Spaltdestillaten ausgeführt.

ZUSAMMENFASSUNG DER UNTERSUCHUNG:

Die Oxydationskurven der drei C₇-Plateaufractionen des Balik Papan Spaltdestillates (TMC 8130) sind in Diagramm 5762 - 1 - B 4 dargestellt. Auch jetzt wurde die Mittelfraktion am langsamsten, die letzte Fraktion am schnellsten oxydiert. Beim Vergleich mit den Kurven der entsprechenden Fractionen der Rhenania Produkte (siehe vorigen Bericht, Seite I B 62) stellt sich heraus, dass die Reaktivität der Balik Papan Fractionen immer die geringere ist. Das Balik Papan Produkt nähert sich der reinen α -Struktur also am dichtesten.

Von den C₆ Plateaufractionen wurden, mit Rücksicht auf den geringen KJ-Vorrat des Laboratoriums, nur die Mittel- und die letzten Fractionen geprüft. In diesen Fractionen kann man nämlich höhere Gehalte an β - und γ -Olefinen erwarten als in den ersten Fractionen der Plateaus. Etwaige Differenzen werden also auch in den erstgenannten Fractionen am meisten zum Ausdruck kommen. Diagramm 5762 - 2 - B 4 stellt die Kurven der Mittelfractionen dar. Die Kurven der Rhenania Produkte fallen praktisch zusammen; das Balik Papan Produkt zeigt wieder eine geringere Reaktivität in bezug auf die Peressigsäure. Letzteres war auch der Fall bei den letzten Fractionen der C₆-Plateaus (siehe Diagramm 5762 - 3 - B 4). Hier gibt es jedoch auch eine Differenz zwischen den beiden Rhenania Fractionen: das "schlechte" Spaltdestillat enthält eine geringere Menge reaktiver Komponenten als das "gute".

Bei den Rektifikationen der Rhenania Spaltdestillate wurde nur eine C₈-Plateaufraktion abgesondert. Die Oxydationskurven dieser Fraktionen sind in Diagramm 5762 - 4 - B 4 dargestellt. Daraus ist ersichtlich, dass das "schlechte" Produkt tatsächlich eine etwas grössere Reaktivität in bezug auf Peressigsäure besass als das "gute". Falls die Differenz in der Lage der Kurven ganz auf eine Schwankung im Verhältnis α -Olefine : (β - und γ -Olefine) zurückzuführen wäre, so bedeutet dies nur einen höheren Gehalt von etwa 4 % an β - und γ -Oktenen im "schlechten" Produkt. Das Balik Papan Produkt unterscheidet sich wieder von den beiden anderen durch eine deutliche geringere Oxydationsgeschwindigkeit.

Obwohl die Anwesenheit von Dienen in den Plateaufractionen (auch bei den C₆ und C₈-Fraktionen wurden manchmal zu hohen Bremszahlen festgestellt) zu Vorsicht bei einer quantitativen Interpretation der Oxydationskurven veranlasst, glauben wir auf Grund der Oxydationsversuche mit C₆, C₇ und C₈-Plateaufractionen folgendes schliessen zu dürfen.

SCHLUSSFOLGERUNGEN:

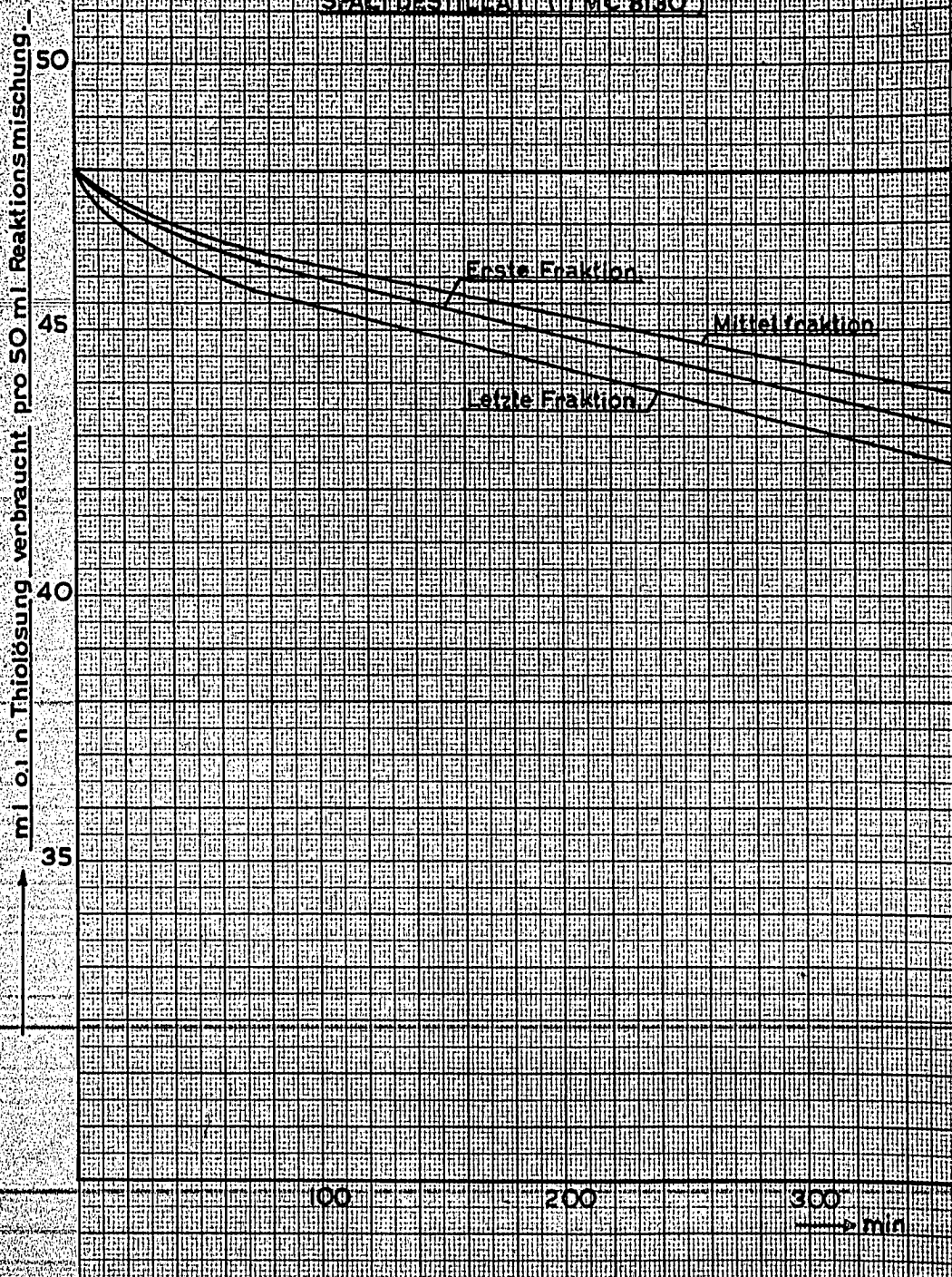
1. Die Oxydationskurven von entsprechenden C₆-, C₇- oder C₈-Plateaufractionen aus einem "guten" und einem "schlechten" Rhenania Spaltdestillat weisen nur geringe Differenzen auf. Selbst wenn mögliche Reproduzierbarkeitsfehler in Destillations- und Bestimmungstechnik unberücksichtigt bleiben und wir die Differenzen völlig einer Schwankung im Verhältnis α -Olefine : (β - und γ -Olefine) zuschreiben, sind die Differenzen im Gehalt an β - und γ -Olefinen immer klein. Ausserdem stellte sich heraus, dass in den meisten Fällen das gute Produkt den höchsten Gehalt an diesen unerwünschten Bestandteilen besass. Unter dem Vorbehalt einer möglichen starken Divergenz der Zusammensetzungen der Plateaus in den höheren Fraktionen, kann die Differenz im Polymerisationsverhalten der Spaltdestillate u.ä. sich nicht auf Differenzen in den relativen Mengen der Bandisomeren der normalen Olefine ergeben.
2. Das untersuchte Balik Papan Spaltdestillat unterscheidet sich von den Rhenania Produkten durch eine geringere Reaktivität der Olefine in den Plateaufractionen. Die besseren Polymerisationseigenschaften können also eine Folge des niedrigen Gehaltes an β - und γ -Olefinen der Plateaubestandteile sein. Es will uns jedoch scheinen, dass der verhältnismässig geringe Gehalt an "Übergangbestandteilen" (Aromaten, Cyclenen, verzweigten Strukturen, usw.) hierfür von viel grösserer Bedeutung

GEPLANTE WEITERE UNTERSUCHUNG.

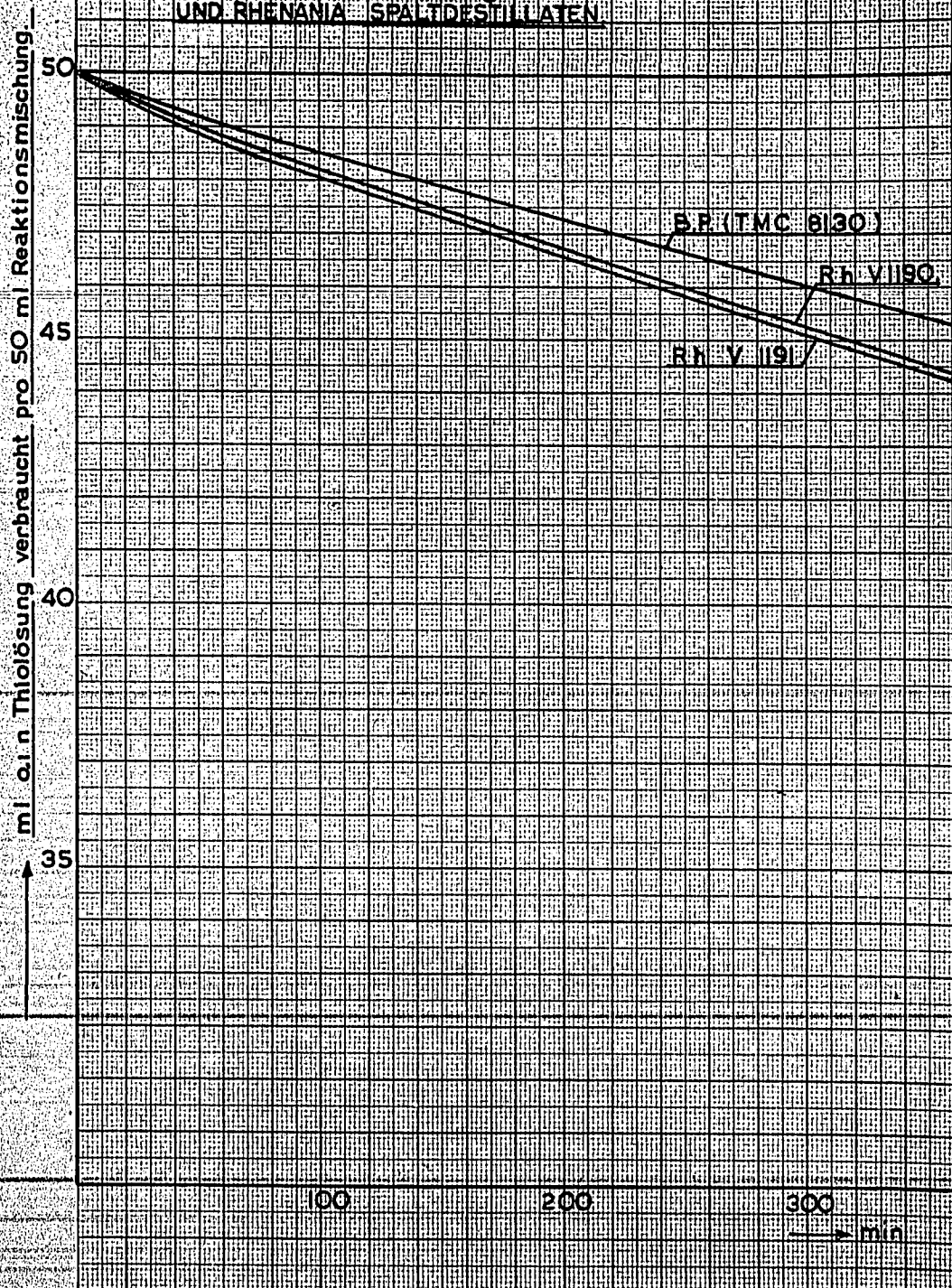
Die Messungen der Oxydationsgeschwindigkeit einiger Typen Diene und sehr reaktive Alkene sind im Gange, doch noch nicht in einem für Berichterstattung geeigneten Stadium.

Es kommt uns erwünscht vor, die Bestandteile der Übergangsfraktionen, die jedenfalls sehr schlechte Polymerisationseigenschaften besitzen, näher zu prüfen. Zu einer tiefergehenden Prüfung wäre eine vorhergehende Isolierung dieser Bestandteile mittels Extraktion sehr empfehlenswert. Siehe weiter Januar- und Februarbericht.

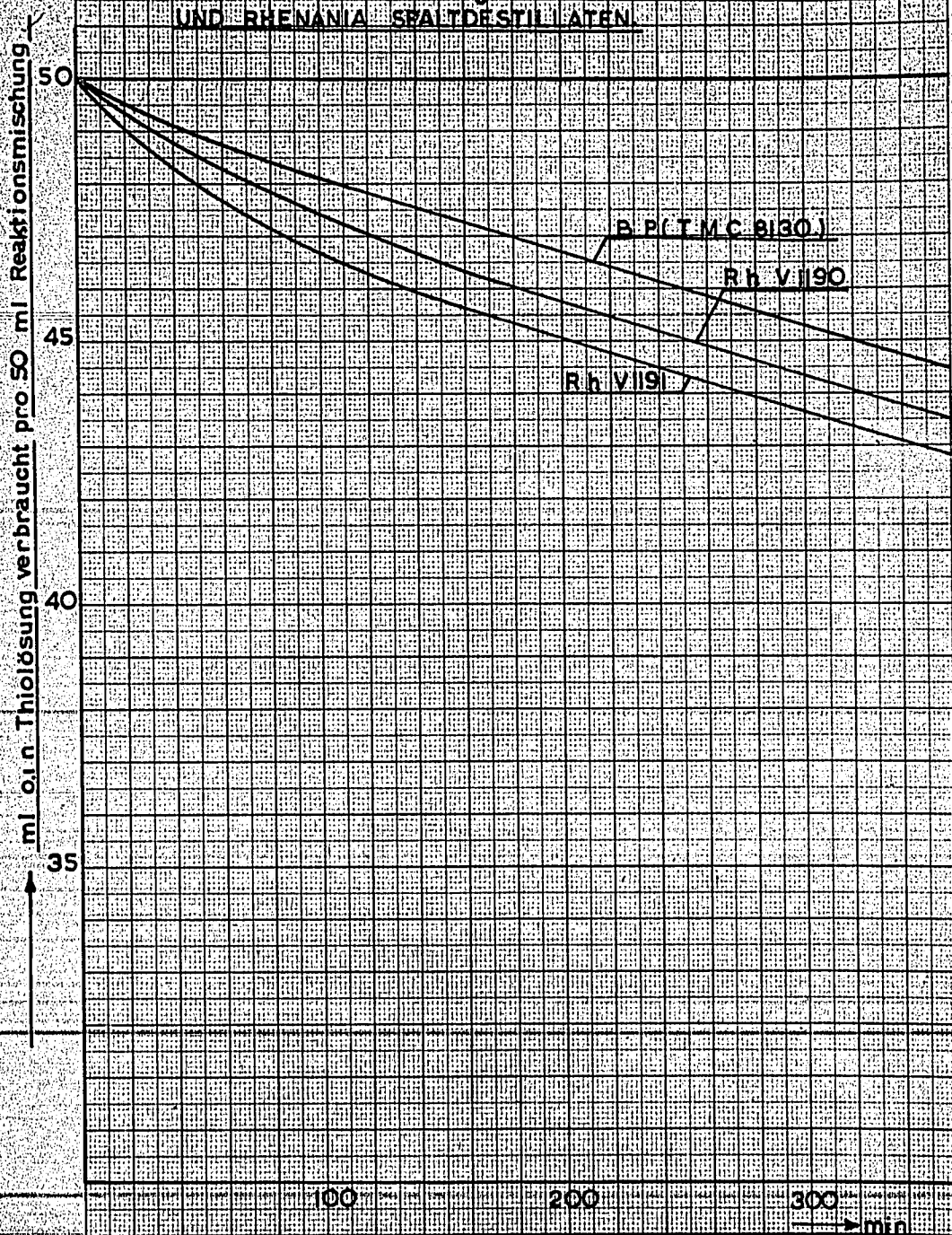
OXYDATIONSVERSUCHE MIT C₁₂-FRAKTIONEN AUS BALIK PAPAN
SPALTDESTILLAT (TMC 8180)



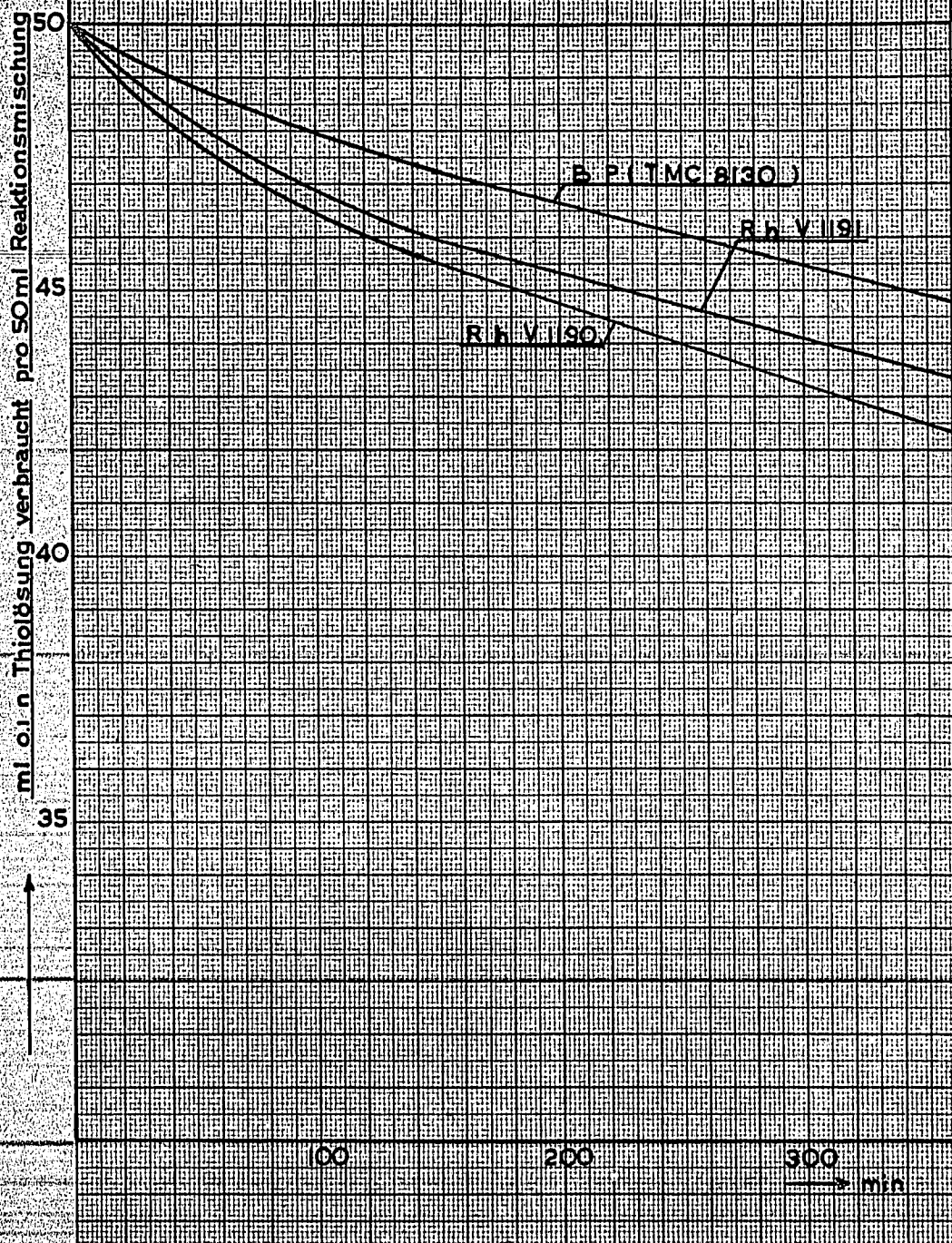
OKYDATONSVERSUCHE MIT C_6 -MITTELFRAKTIONEN AUS BAUKAPAN UND RHENANIA SPALTDESTILLATEN



OXYDATIONSVERSUCHE MIT C_6 -LETZTENFRAKTIONEN AUS BALIKIPAN
UND RHENANIA SPALTDISTILLATEN



OXYDATIONSVERSUCHE MIT C_8 -FRAKTIONEN AUS BALIK PAPAN UND RHENANIA SPALTDESTILLATEN



April 1942₂

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

(Dr. G. Verberg)

A. UNTERSUCHUNGSTHEMA: BEREITUNG VON HEXADEZEN-1.

EINLEITUNG:

Für die Untersuchung betr. die Reaktion von Alkanen mit Peressigsäure ist es erwünscht, über eine Menge Hexadecen-1 und Oktadecen-1 zu verfügen. Wir haben jetzt mit der Bereitung von Hexadecen-1 einen Anfang gemacht.

Für die Bereitung von α -Olefinen gibt es folgende Möglichkeiten:

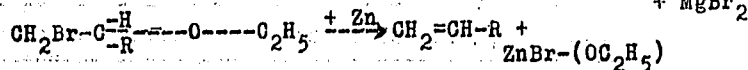
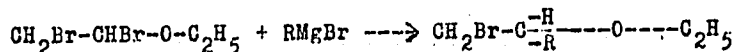
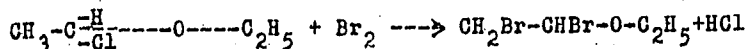
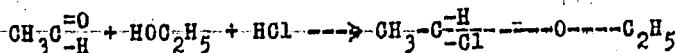
1. Durch Reaktion von Alkylmagnesiumbromid mit Allylbromid:



Diese Methode wurde von Suida¹⁾ für die Bereitung von Hexadecen-1 angewendet; er erhielt eine Ausbeute von 46% aus Tridecylbromid.

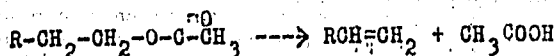
2. Nach der Brom-Äthermethode von Boord:

Bei dieser Methode wird folgendes Reaktionsschema angewendet:



3. Pyrolyse von Estern:

Ester gehen bei hoher Temperatur über in Alken und Säure, z.B.,



Für die Bereitung von Hexadecen-1 und Oktadecen-1 nach der ersten Methode brauchen wir Tridecylalkohol bzw. Pentadecylalkohol. Weil diese Stoffe momentan nicht erhältlich sind, kommt diese Methode nicht in Betracht.

¹⁾ Ber. 1942, 75, 991.

Für die zweite Bereitungsweise ist als Ausgangsstoff $C_{16}H_{33}OH$ bzw. $C_{16}H_{33}OH$ benötigt. Wir verfügen nur über den letzteren. Weiter fragt es sich, ob die Methode von Boord, die bis jetzt nur für die Bereitung niedrigerer Alkane angewendet worden ist, auch für höhere Homologen benutzt werden könnte.

Die Pyrolyse von Estern ist von Wibaut und van Pelt¹⁾ auf die Acetate einer Anzahl niedrigerer Alkohole angewendet worden.

Auch für die Bereitung von Hexadecen-1 und Oktadecen-1 wird, der Literatur nach, die Pyrolysemethode öfters benutzt, u.a. durch Kraft +), Langedijk und Stouder^{*)}, Meyer x).

Da wir über eine Menge rektifiziertes Hexadecylacetat verfügten, haben wir die Bereitung von Hexadecen-1 nach der Pyrolysemethode in Angriff genommen.

ZUSAMMENFASSUNG DER UNTERSUCHUNG:

Die Ausführung dieses Versuchs verläuft ganz anders als die von Wibaut und van Pelt. Diese Forscher führten nämlich die Acetate in Dampfform über Glaswolle bei 400 bis 500°C. Weil diese Methode für einen nicht-flüchtigen Stoff wie Cetylacetat (Siedepunkt₁₅ = 200°C) ziemlich umständlich ist, haben wir den Versuch viel einfacher ausgeführt und zwar indem wir Hexadecylacetat während längerer Zeit bei atmosphärischem Druck auf 330°C erhitzen. Die gebildete Essigsäure destillierte ab und nach Erhitzung während einiger Tage wurde das gebildete Alken in Vakuum abdestilliert. Es war notwendig die Erhitzung des Hexadecylacetats während etwa 30 Stunden fortzusetzen, weil sonst bei der Vakuumdestillation des erhaltenen Reaktionsproduktes viel unverändertes Hexadecylacetat zurückgefunden wurde. Bei Anwendung einer höheren Reaktionstemperatur destilliert das Cetylacetat fast unverändert über.

Diese Ausführungsart hat jedoch den Nachteil, dass das einmal gebildete Hexadecen infolge der langen Dauer des Versuchs Veränderungen erfahren kann. Es zeigte sich, dass das Reaktionsprodukt tatsächlich aus einem Gemisch von Stoffen bestand; es ist uns nicht gelungen durch Rektifikation reines Ceten-1 aus diesem Gemisch abzusondern.

Wahrscheinlich hätte unser Versuch bessere Resultate ergeben, wenn wir ihn derart ausgeführt hätten, dass das Cetylacetat nur während kurzer Zeit einer hohen Temperatur ausgesetzt wäre, wie beim Verfahren Wibaut-van Pelt der Fall war. Wir erwägen jedoch einem anderen Verfahren zu folgen, nämlich Pyrolyse des viel höher siedenden Hexadecylbenzoats. Wir könnten dies auf viel höherer Temperatur erhitzen und dennoch der einfachen Ausführungsweise der Destillation (eventuell unter niedrigem Druck) folgen.

1) Rec. trav. Chim. 1938, 57, 1055.

+) Ber. 1883, 16, 3023; Compt. rend. 1924, 178, 1562.

*) Rec. trav. Chim. 1937, 56, 526.

x) Helv. Chim. Acta 1937, 20, 1779.

den die vereinigten Ätherschichten nacheinander mit Wasser, 10%-iger Sodalösung und nochmals mit Wasser gewaschen. Nach Trocknen auf Natriumsulfat wurde der Äther unter atmosphärischem Druck und der Rest in Vakuum abdestilliert.

Wir haben diesen Versuch dreimal ausgeführt und die Gesamtausbeute rektifiziert. Hierbei erhielten wir eine Anzahl Fraktionen eines niedrigsiedenden Produktes und eine grössere Menge eines höhersiedenden Produktes. Der niedrigsiedende Teil, der sich beim Stehen gelb färbte, hatte einen Siedepunkt $59^{31}_{-62^{32}}$ und einen n_D^{20} 1,4342, was ziemlich gut mit den Literaturwerten übereinstimmt. Auch aus der von uns ausgeführten Elementaranalyse folgte, dass der niedrigsiedende Teil Hexen-2-ol-4 war, was der höhersiedende Teil enthielt haben wir nicht untersucht.

SCHLUSSFOLGERUNG:

Bisher wurde das Hexen-2-ol-4 noch nicht in befriedigender Ausbeute aus Krotonaldehyd erhalten.

GEPLANTE WEITERE UNTERSUCHUNG:

Weil es möglich ist, dass das Krotonaldehyd beim Aufbewahren nach Destillation eine Veränderung erfahren hat, werden wir noch einen Versuch mit frisch destilliertem Krotonaldehyd ausführen.

April 1942.I. D. EINFLUSS DER POLYMERISATIONS-
BEDINGUNGEN AUF DIE SYNTHESE.

(Dr. H. A. van Westen)

A. UNTERSUCHUNGSTHEMA: POLYMERISATIONSVERSUCHE MIT FRAK-
TIONEN AUS RHENANIA SPALTDESTILLAT
V 1194 (TMC 2731).EINLEITUNG:

Das betreffende Spaltdestillat V 1194 ist als einen gut polymerisierenden Grundstoff der Rhenania zu betrachten. Dennoch beträgt der $AlCl_3$ -Verbrauch wenigstens 6 Gew.% bei einer Polymerisationsdauer von etwa 10 Stunden, während gute Balik Papan Spaltdestillate nicht mehr als 4% $AlCl_3$ bei einer Reaktionsdauer von 7 - 8 Stunden erfordern. Letzteres gilt nicht nur für in technischem Maßstab in Balik Papan erhaltene Spaltdestillate, sondern auch für in Amsterdam in kleinem Umfange gewonnene Spaltdestillate aus Balik Papan Grundstoffen (siehe z.B. die Zahlentafel auf Seite I - D - 13).

Wir vermuteten, dass die Ursache zu suchen wäre in Unterschieden zwischen den Balik Papan und Rhenania Paraffinen. Derartige Unterschiede prägen sich u.a. in den höheren Fraktionen der Spaltdestillate aus. Tatsächlich wurde bereits festgestellt (siehe Seite I - D - 9), dass die C₁₃-C₁₈-Fraktion aus Balik Papan Spaltdestillat mehr Aromate enthielt als die gleiche Fraktion aus Spaltdestillat V 1194, während letztere Fraktion relativ naphtenischer war. Auf Grund dieser Tatsache wurde bereits die Vermutung ausgesprochen, dass der von der Rhenania benutzte Grundstoff relativ viel Naphtenringe enthalten hätte. Nach früheren Erfahrungen ergeben naphtenreiche Paraffine bei Spaltung in Dampfphase ein Spaltdestillat, das schwer polymerisiert, d.h. viel $AlCl_3$ verbraucht. Besonders die niedrigeren Fraktionen eines solchen Spaltdestillates zeigen diese Erscheinung.

ZUSAMMENFASSUNG DER UNTERSUCHUNG:

Auf Grund obiger Erwägungen wurde das Spaltdestillat V 1194 durch Fraktionieren in die folgenden Fraktionen gespalten: bis 50°C., 50-100°C., 100-160°C., 160-220°C., 220-300°C.; danach wurden Polymerisationsversuche angestellt mit den folgenden Fraktionsmischungen: 50-300°C., 100-300°C., 160-300°C. und 50-160°C. Diese Versuche werden in Zahlentafel 1 mit einem entsprechenden Polymerisationsversuch mit dem gesamten Spaltdestillat V 1194 verglichen.

ZUSAMMENFASSUNG 1.**Polymerisationsversuche mit Fraktionen
von Spaltdestillat V 1194.**

Versuch Nr.	34	35	36	37	38	39	52
Fraktion aus V 1194	insg.	50-300°C		100-300°C		160-300°C	50-160°C
Gew.% von V 1194	100	81,6		69,3		59,8	21,8
Polymerisation:							
Menge Grundst., g	1000	1000	1000	1000	1000	500	918
" AlCl ₃ (Per- nis), g	60	60	60	60	60	30	91
" Wasser, g	1,3	1,2	1,2	1,2	1,2	0,6	1,3
Temperatur, °C.	20	20	20	20	20	20	20
Dauer, Stunden	10	8	8½	11	8½	10=2/3	32½
Endbromzahl	2,0	2,3	2,0	1,9	1,8	2,0	1,8
Ausbeuten:							
Obere Schicht, auf Grundst. Gew.%	87,7	86,9	86,3	87,9	88,0	87,2	77,7
Konzentrat 2:							
Auf gelaugte Ober- schicht, Gew.%	77,0	77,7	74,8	78,0	80,0	76,5	73,8
Auf Reaktionsober- schicht, Gew.%	73,6	75,2	72,7	76,1	78,7	71,5	71,3
Auf Grundstoff, Gew.%	64,6	65,4	62,8	67,0	69,3	62,3	55,5
Eigenschaften							
Konzentrat 2:							
E 50	60,3	53,8	58,9	53,2	55,9	65,4	42,8
V ₁ 100°F, cS	999	848	948	819	855	1098	714
V ₁ 210°F, cS	54,4	50,6	54,6	51,4	53,5	61,7	38,6
V ₁ l.	106	109	109	111	112	110	96
Flammpunkt PM geschl., °C	273	254	276	266	260	277	252
Farbe Union	2	2	2	2½	2½	4½	1
Conradson Carbon	0,42	0,44	0,36	0,35	0,50	1,09	0,02
Asche, Gew.%	0,00	0,01	0,30	0,00	0,00	0,31	0,00
d 20/4	0,877	0,876	0,876	0,879	0,877	0,884	0,868

Beim gesamten Spaltdestillat V 1194 (Versuch 34) dauerte also die Polymerisation 10 Stunden bei einem AlCl₃-Verbrauch von 6 Gew.%. Die Fraktionen 50-300°C und 100-300°C wurden in zweifach polymerisiert (Versuche 35/36 und 37/38), wobei immer 6 Gew.% AlCl₃ nötig waren, wie auch der Fall war bei der Fraktion 160-300°C (Versuch 39). Die Dauer dieser Versuche betrug 8 - 11 Stunden, weist also keinen sehr deutlichen Unterschied zu der Dauer beim gesamten Spaltdestillat auf. Dagegen polymerisierte die Fraktion 50-160°C (Ver-

such 52) sehr viel schlechter als das gesamte Spaltdestillat; der AlCl_3 -Verbrauch betrug 10 Gew.% und die Dauer nicht weniger als 32 $\frac{1}{2}$ Stunden. Ausserdem wurde während der Polymerisation beobachtet, dass der Schlamm eine zähe zusammenhangende Masse bildete, so dass es viel Mühe kostete das Rührwerk im Gang zu halten.

Die erzielten Resultate zeigen deutlich, dass besonders die niedrigen Fraktionen von Spaltdestillat V 1194 sehr reaktive und stark ungesättigte Bestandteile enthalten, und unserer Meinung nach sind diese Produkte entstanden beim Spalten der im Grundstoff anwesenden Naphtenringe. Möglicherweise ist dies nicht die einzige Ursache der schweren Polymerisation des Spaltdestillates V 1194, polymerisieren doch die höheren Fraktionen nicht viel leichter als das gesamte Spaltdestillat und verhalten diese sich also immer noch ungünstiger im Vergleich zu entsprechenden Fraktionen aus guten Balik Papan Spaltdestillaten. Ob letztere Erscheinung gleichfalls auf der Anwesenheit sehr reaktiver Stoffe beruht (also mit der Natur des Grundstoffes zusammenhängt) oder auf der Bildung von β -, γ -Olefinen während der Spaltung (d.h. infolge der Spaltmethode) ist auf Grund von Polymerisationsversuchen ohne weiteres nicht zu entscheiden. Dass eine der Ursachen der schwierigen Polymerisation von Spaltdestillat V 1194 auf den relativ hohen Naphtenringgehalt des Grundstoffs zurückzuführen sei, erscheint uns in hohem Masse wahrscheinlich.

**B. UNTERSUCHUNGSTHEMA: POLYMERISATIONSVERSUCHE MIT AlCl_3 ,
HERRÜHREND VON DER RHENANIA..³
(Rhen. Y 61334-6; TMC 2955).**

EINLEITUNG:

Mit dem von der Rhenania erhaltenen AlCl_3 wurden einige Polymerisationsversuche durchgeführt, besonders mit dem Zweck die eventuelle Bildung von Chlorverbindungen bei Anwendung dieses AlCl_3 festzustellen.

ZUSAMMENFASSUNG DER UNTERSUCHUNG:

Bisher wurden 3 Polymerisationen mit Rhenania Spaltdestillat V 1194 als Grundstoff ausgeführt. Die Resultate dieser Versuche sind in Zählentafel 2 zusammengestellt.

ZAHLENTAFEL 2.Polymerisationsversuche mit Rhenania-Al01₃

Versuch Nr.	44	45	49
Grundstoff	Rhenania Spaltdest. V 1194		
Menge Grundstoff, g	1000	816	1000
" AlCl ₃ , g	80	60	60
" " Gew. %	6,0	7,4	6,0
" Wasser, g	1,2	0,8	0,8
Temperatur, °C	20	20	20
Dauer, Stunden	9	8½	10
Endbromzahl	1,2	2,1	1,4
Rührer, Umdr./Min.	600	600	800
<u>Ausbeuten:</u>			
Oberschicht, auf Grundstoff, Gew. %	84,6	86,5	86,1
Konzentrat 2:			
Auf gelaugte Oberschicht, Gew. %	75,6	89,4	75,1
Auf Reaktionsoberschicht, Gew. %	73,5	77,1	73,2
Auf Grundstoff, Gew. %	62,2	66,7	63,0
<u>Eigenschaften Konzentrat 2:</u>			
E 50	60,5	61,5	51,9
V. 100°F, cS	1010	1309	839
V. 210°F, cS	54,3	54,2	49,5
V.I.	105	135	106
Flammpunkt, PM geschl., °C.	263	252	261
Farbe (Union)	2½	5	3+
Conradson Carbon	0,41	0,88	0,33
Asche, Gew. %	0,03	0,27	0,00
d 20/4	0,873	0,832	0,878

Versuch 44 wurde nach 2½ Stunden während ¼ Stunde für eine Reparatur an der Apparatur unterbrochen; bei der Wiederaufnahme des Versuchs stellte sich heraus, dass der AlCl₃-Schlamm zusammengeballt war, wodurch das weitere Rühren unregelmässig und stossweise verlief. Insgesamt mussten 8 Gew. % AlCl₃ zugesetzt werden um die Polymerisation in 9 Stunden vollenden zu können. Im zweiten (nicht in der Zahlentafel aufgenommenen) Versuch musste nach 3½ Stunden, nachdem 6% AlCl₃ zugesetzt worden waren, abgebrochen werden, da infolge Zusammenballen des Schlammes weiteres Rühren unmöglich war. Versuch 45 (siehe Zahlentafel 2) wurde zu einem guten Ende geführt, aber dazu war es notwendig während des Versuchs (d.h. nach 2½ Stunden als 5 Gew. % AlCl₃ zugesetzt worden waren) die gebildete Schlammmasse aus dem Kolben zu entfernen, da sonst Rühren nicht mehr möglich war.

Die weitere Polymerisation, wobei noch 2,4% AlCl_3 zugesetzt wurde, verlief normal. Versuch 49 (siehe Zahlen-
tafel 2) wurde bei einer grösseren Rührgeschwindigkeit,
nämlich 800 Umdr./Min, statt 600 durchgeführt; auch bei
diesem Versuch fing der Rührer nach etwa 4 Stunden, als
gut 4 Gew.% AlCl_3 zugegeben worden waren, zu stossen an,
es gelang aber ihn im Gang zu halten; während nach Zu-
satz von mehr AlCl_3 das Rührwerk wieder normal lief.
Der gesamte AlCl_3 -Verbrauch bei letztgenanntem Versuch
betrug 6 Gew.% bei einer Reaktionsdauer von 10 Stunden;
dieses Resultat lässt sich ganz gut mit dem des ent-
sprechenden Versuchs (jedoch bei niedriger Rührge-
schwindigkeit) mit sogenanntem Pernis- AlCl_3 vergleichen
(siehe z.B. Versuch 34 in diesem Bericht).

Die bei den Versuchen 44 und 45 erhaltenen Öle
wurden von Dr. Leendertse auf ihren Chlorgehalt unter-
sucht (siehe Seite III-93 ff.), wobei sich ergab, dass
das Öl 44 nur minimale Spuren Chlor enthielt und das
Öl 45 etwa 0,1%. Letzteres Öl hatte jedoch eine sehr
dunkle Farbe und enthielt Aschetestandteile, so dass
anscheinend eine Unregelmässigkeit während der Aufar-
beitung (wahrscheinlich Schlammabsetzung) stattgefunden
hatte. Früher wurde eine ähnliche Abweichung bei einem
Polymerisationsversuch mit Pernis- AlCl_3 beobachtet (siehe
Versuch 42, Seite I D - 26 ')); der Chlorgehalt hängt
also offenbar nicht mit dem angewandten AlCl_3 zusammen.
Es liegt denn auch kein Grund für die Annahme vor, dass
der Gebrauch von Rhenania- AlCl_3 zu der Bildung chlor-
haltiger synthetischer Öle führen sollte.

Mit Rücksicht auf das merkwürdige Verhalten des
Rhenania- AlCl_3 während der Polymerisationsversuche mit
Rhenania Spaltdestillat V 1194 haben wir noch einen
Versuch mit Spaltdestillat aus Balik Papan Grundstoff
(ABC-Kuchen) und Rhenania- AlCl_3 angestellt bei einer
normalen Rührgeschwindigkeit von 600 Umdr./Min. Das Pro-
dukt dieses Versuchs ist noch nicht aufgearbeitet, es
kann aber bereits gesagt werden, dass auch während dieses
Versuchs, nämlich nach dem Zusatz von 4 Gew.% AlCl_3 , vor-
übergehend Zusammenballung und unregelmässiges Rühren
beobachtet wurden. Nach Zusatz eines weiteren Prozentes
 AlCl_3 verlief die Polymerisation normal und glatt; die
Gesamtdauer betrug 7½ Stunden. Die beobachtete Erschei-
nung der Zusammenballung während der Polymerisation ist
also deutlich eine Eigenschaft des Rhenania- AlCl_3 und
nicht des Spaltdestillates.

6.)-Das-betreffende-Öl-hatte-eine-Farbe-5-, Conradson
0,85, einen Aschegehalt 0,25% und einen Chlorgehalt
etwa 0,1%.

**C. UNTERSUCHUNGSTHEMA: EINFLUSS DER ANWENDEUNG VON HCl
WÄHREND DER POLYMERISATION AUF DEN
GEHALT AN SYNTHETISCHER ÖL.**

EINLEITUNG:

Mit Rücksicht auf die Tatsache, dass bei unseren Laboratoriumsversuchen immer ein wenig Wasser zugesetzt wurde (nämlich 2% berechnet auf $AlCl_3$) während in der Technik Zugabe von Salzsäuregas üblich ist, wurden einige Laboratoriumsversuche angestellt, bei denen während der Polymerisation HCl statt Wasser zugesetzt wurde.

ZUSAMMENFASSUNG DER UNTERSUCHUNG:

Es wurden 4 Versuche vorgenommen mit Spaltdestillat von ABC-Kuchen als Grundstoff und weiter 2 Versuche mit Spaltdestillat V 1194; die betreffenden Daten sind in Zahlentafel 3 zusammengestellt.

ZAHLENTAFEL 3:

Polymerisationsversuche unter Zusatz von HCl-Gas.

Versuch Nr.	46	47	48	53	50	51
Grundstoff	Aus ABC-Kuchen (Spaltversuch VII 1-2-3)				Spaltdest. V 1194	
Menge Grundstoff, g	1000	1000	1000	1000	1000	1000
" $AlCl_3$ (Pernis)g	40	30	35	35	50	50
Gew.% $AlCl_3$	4,0	3,0	3,5	3,5	5,0	5,0
Zusatz von HCl -Gas:						
Vor der Polymeris., g	2,1	2,1	0	0	2,1	2,1
Während der Polym., g/h	etwa 4	3,6	1,2	0,03	etwa 4	etwa 4
Reaktionstemp., °C.	20	20	20	20	20	20
Dauer, Stunden	3	6½	8½	11½	13½	10
Endbromzahl	0,5	1,3	1,4	1,9	1,8	2,4
<u>Ausbeuten:</u>						
Oberschicht, Gew.% auf Grundstoff	91,1	90,2	90,2	89,2	85,1	87,1
Konzentrat 2:						
Auf gelaugte Oberschicht, Gew.%	65,4	66,0	60,8	76,2	66,3	72,0
Auf Reaktionsoberschicht, Gew.%	63,6	64,1	69,0	74,3	65,6	70,6
Auf Grundstoff, Gew.%	57,8	57,8	62,2	66,3	55,9	61,5

Versuch Nr.	46	47	48	53	50	51
<u>Eigenschaften Kon-</u> <u>zentrat 2:</u>						
E50	20,4	23,0	25,4	34,0	33,9	40,2
V. 100°F, cS	301,4	352,6	392,5	535,4	534,6	614,7
V. 210°F, cS	24,6	27,0	28,9	37,0	35,1	40,5
V.I.	109	108	107	110	106	109
Flammpunkt, PM						
geschl., °C.	252	254	252	247	263	254
Farbe Union	2-	2-	2-	3-	2	2
Conradson Carbon	0,30	0,34	0,29	0,44	0,27	0,39
Asche, Gew.%	0,01	0,01	0,01	0,00	0,00	0,00
d 20/4	0,870	0,872	0,873	0,876	0,875	0,877

Beim Versuch 46 wurde vorher eine Menge HCl (2,1 g) in das Spaltdestillat eingeleitet und später während der Polymerisation eine weitere Menge, die nicht genau bekannt ist, aber die etwa 4 g pro Stunde betrug. Die Polymerisation verlief sehr schnell, nämlich in 3 Stunden (die normale Dauer ist etwa 8 Stunden) in Gegenwart von 4 Gew.% AlCl₃. Der Versuch wurde mit weniger AlCl₃, nämlich 3 Gew.% wiederholt (Versuch 47), wobei die Dauer doch nur 6½ Stunden betrug. Bei diesem Versuch war die HCl-Menge genauer bekannt; sie war jedenfalls kleiner als bei Versuch 46. Bei Versuch 48 wurde noch weniger HCl zugesetzt; es wurde vorher kein HCl mehr eingeleitet und während des Versuchs wurde nur 1,2 g HCl pro Stunde zugesetzt. Bei Anwesenheit von 3,5 Gew.% AlCl₃ dauerte dieser Versuch 8½ Stunden. Schliesslich wurde noch ein Versuch angestellt (Nr. 53) mit sehr wenig HCl, d.h. mit einer Menge, die dem bisher bei unseren Versuchen üblichen Wasserzusatz ungefähr entspricht. Dieser Versuch dauerte 11½ Stunden bei Anwesenheit von 3,5 Gew.% AlCl₃; dieses Resultat lässt sich gut mit früher vorgenommenen Versuchen, bei denen Wasser statt HCl zugegeben wurde, vergleichen. Auch die Viskosität und die Ausbeute des synthetischen Öls waren bei diesem Versuch normal; dagegen zeigten die Versuche 48, 47 und 46 bei zunehmender Menge HCl eine sehr deutliche Abnahme der Viskosität des Endproduktes und gleichzeitig einen Rückgang der Ausbeute (vgl. die Prozentsätze Konzentrat 2 auf gelaugter Oberschicht). Der Chlorgehalt der Öle 46, 47 und 48 (siehe Bericht von Dr. Leendertse, Seite III-93 ff.) die also alle in Gegenwart von relativ viel HCl bereiteten wurden, war ausserst gering. Die Anwendung von HCl während der Polymerisation kann also nicht das Auftreten abnorm hoher Chlorprozent-sätze in der Praxis erklären.

Anlässlich der beobachteten wesentlichen Beschleunigung der Polymerisation durch HCl wurden noch 2 Versuche (50 und 51) mit dem Rhenania-Spaltdestillat-V-1194 vorgenommen; letzteres polymerisiert im Vergleich zu

Balik Papan Spaltdestillaten ziemlich träge. Bei beiden Versuchen wurde vorher HCl eingeleitet (2,1 g) und während der Polymerisation eine nicht genau bekannte, aber verhältnismässig grosse Menge.

Die Aktivierung des HCl war merkbar am geringeren $AlCl_3$ -Verbrauch (5 Gew. % statt 6 Gew. %) bei der normalen Dauer von etwa 11 Stunden. Auch bei diesem Spaltdestillat war jedoch die Abnahme der Viskosität und der Rückgang der Ausbeute deutlich wahrnehmbar; mit sehr wenig HCl (d.h. mit einer geringen Wassermenge) ergibt dieses Spaltdestillat nämlich ein Öl mit E_{50} = etwa 60° in einer Ausbeute von 77% auf gelaugter Oberschicht (siehe z.B. Versuch 34 in diesem Bericht).

Von den Ölen 53, 50 und 51 wird noch der Chlorgehalt bestimmt werden, obwohl nicht erwartet werden kann, dass mehr als eine Spur Chlor anwesend sein wird.

SCHLUSSFOLGERUNGEN:

Beim Polymerisieren von Fraktionen aus dem Rhenania Spaltdestillat V 1194, d.h. einem verhältnismässig gut-polymerisierbaren Spaltdestillat stellte sich heraus, dass besonders die niedrigen Fraktionen sehr schwer polymerisieren, vermutlich wegen der Anwesenheit stark ungesättigter Bestandteile, die beim Spalten von Naphtenringen entstanden sind. Trotzdem polymerisierten die höheren Fraktionen noch nicht so leicht wie entsprechende Fraktionen aus Balik Papan Spaltdestillaten. Hier muss es also eine zweite Ursache geben, für die nur noch spekulative Lösungen gegeben werden können.

Polymerisationsversuche mit von der Rhenania herrührendem $AlCl_3$, ausgeführt mit Rücksicht auf die mögliche Bildung von Chlorverbindungen unter Einfluss dieses $AlCl_3$, wiesen nach, dass auch bei Anwendung der genannten Qualität $AlCl_3$ in Laboratoriumsmassstab praktisch chlorfreie Öle entstehen. Es war auffallend, dass mit dem Rhenania- $AlCl_3$, während der Polymerisationsversuche immer ein starkes Zusammenballen des Schlamms auftrat, wodurch es notwendig war mit einer grösseren Rührgeschwindigkeit als normal zu arbeiten. Diese Erscheinung trat sowohl mit Rhenania wie mit Balik Papan Spaltdestillat auf.

Schliesslich wurden Polymerisationsversuche angestellt, bei denen statt Wasser schwankende Mengen HCl zur Aktivierung des $AlCl_3$ zugesetzt wurden. Obwohl nur nicht alle erhaltenen Öle auf Chlorgehalt untersucht worden sind, hat sich bereits deutlich herausgestellt, dass sogar die Anwesenheit verhältnismässig grosser Mengen HCl nicht zu chlorhaltigen synthetischen Ölen führt. Wohl wurde beobachtet, dass mit zunehmenden HCl-Zusatz die Ausbeute an Schmieröl sowie die Viskosität des erhaltenen Schmieröls sehr

deutlich abnimmt. Für Laboratoriumsversuche ziehen wir den Wasserzusatz vor, da diese Arbeitsweise eine bessere Dosierung zulässt, was sich ja für die Ergebnisse der Ausbeute und der Viskosität als wichtig herausgestellt hat.

GEPLANTE WEITERE UNTERSUCHUNG:

Es werden einige Polymerisationen durchgeführt werden, wobei der hemmende Einfluss bestimmter Verbindungen, wie β - und γ -Olefine und Di-Olefine geprüft wird.

APRIL 1943.

III. KONSTITUTION VON SCHMIERÖLEN.

(Dr. G. W. Nederbragt)

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

Es wurde die Viskosität von n-Tetrakosan ($C_{24}H_{50}$), n-Pentatrikontan ($C_{35}H_{72}$) und n-Tritetrakontan ($C_{38}H_{78}$) bestimmt. Der zweite und der letzte Kohlenwasserstoff wurden im Laboratorium von Prof. Dr. H. Backer in Groningen bereitet. Das n-Tetrakosan rührt vom Laboratorium von Prof. Dr. Wibaut her.

Einzelheiten über die Bereitung und weitere Reinigung findet man im Bericht Nr. 8975 des Herrn Dr. W. M. Mazee. Ein Muster n-Pentatrikontan, dessen Bereitung vom Herrn Dr. Verberg im Märzbericht (Seite III 75 ff.) beschrieben worden ist, wurde gleichfalls untersucht. Da dieses Muster grösser war, war es möglich neben dem Fallkörperviskosimeter auch der Viskosimeter mit Ausstromkapillare zu verwenden und in dieser Weise die Zuverlässigkeit des erstgenannten Viskosimeters nochmals zu prüfen.

Die Messergebnisse für die genannten unverzweigten Paraffinkohlenwasserstoffe und das schon früher untersuchte n-Hexadekan wurden auf verschiedene Weisen verarbeitet.

ZUSAMMENFASSUNG DER UNTERSUCHUNG.

Die Dichter von den normalen Paraffinen wurden mit Hilfe eines Pyknometers von etwa 1 cm³ mit langem kalibriertem Stiel bestimmt, die Viskositäten wurden mit dem Fallkörperviskosimeter gemessen.

Dichte und Viskosität (Fallkörper) von n-Tetrakosan, $C_{24}H_{50}$.

Temp.	Dichte	Dyn. Visk.	Kin. Visk.
58.2° C	0.7757 g/cm ³	4.61 c.p.	5.94 c.s.
80.2	0.7600	2.872	3.78
131.8	0.7264	1.365	1.873
184.0	0.6915	0.780	1.142
244.8	0.6501	0.482	0.741
306.0	0.6041	0.314	0.520

Dichte und Viskosität (Fallkörper) von n-Pentatrikontan $C_{35}H_{72}$.

Temp.	Dichte	Dyn. Visk.	Kin. Visk.
80.3° C	0.7778 g/cm ³	6.68 c.p.	8.59 c.s.
110.4	0.7592	3.83	5.04
131.9	0.7459	2.778	3.72
184.0	0.7131	1.495	2.096
245.0	0.6748	0.868	1.286
305.7	0.6342	0.556	0.877

Dichte und Viskosität (Fallkörper) von n.Tritetrakontan, C₄₃H₈₈

Temp.	Dichte	Dyn.Visk.	Kin.Visk.
90.0° C	0.7808 g/cm ³	8.61 c.p.	11.03 c.s.
112.4	0.7669	5.66	7.38
132.1	0.7543	4.15	5.50
184.2	0.7223	2.125	2.942
245.5	0.6850	1.195	1.745
306.2	0.6474	0.750	1.158

Ein von Dr.Verberg bereitetes Muster n.Pentatriakontan wurde sowohl mit einem Viskosimeter mit Ausstromkapillare (Nr. H 21 - 40, Faktor = 0.002685) wie mit dem Fallkörperviskosimeter untersucht:

Dichte und Viskosität von n.Pentatriakontan C₃₅H₇₂

(hergestellt von Dr.Verberg)

Ausstromviskosimeter

Temp.	Dichte	Dyn.Visk.	Kin.Visk.
80.4° C	0.7783	6.74 c.p.	8.66 c.s.
184.0	0.7133	1.494	2.094
245.6	0.6740	0.863	1.281
306.3	0.6339	0.553	0.872

Fallkörperviskosimeter

Temp.	Dyn.Visk.	Kin.Visk.
80.5° C	6.74 c.p.	8.66 c.s.
111.4	3.79	4.93
132.0	2.777	3.72
184.2	1.493	2.024
245.3	0.870	1.201
306.1	0.555	0.875

Unterschied der Viskositätsmessungen nach Umrechnung auf gleiche Temperatur, ausgedrückt in % von einer der Messungen.

Temp.	Preparat Prof.Wibaut	Preparat Dr.Verberg
		<u>Fallkörper</u> <u>Visk. H₂₁₋₄₀</u>
80.5° C	- 1.3	0 - 0.2
111.4	- 0.7	0
132.0	- 0.1	0
184.2	- 0.1	0 - 0.1
245.3	- 0.5	0 - 0.6
306.1	0	0 - 0.2

Die Übereinstimmung der Messungen mit den beiden Viskosimetern ist gut, genau so wie die Übereinstimmung mit den mit n.Pentatriakontan von Prof.Backer erhaltenen Ergebnissen.

Die bis jetzt erhaltene Resultate für normale Paraffine sind in verschiedenen Weisen graphisch dargestellt.

1. Die kinematischen Viskositäten von n.Hexadekan, n.Tetrakosan, n.Pentatriakontan und n.Tritetrakontan sind auf ASTM-Papier aufgetragen (Siehe Diagramm 5758 - 1 - B 2). Die Messungen bei den höchsten Temperaturen liegen nicht mehr auf den Geraden, die den Viskositätsverlauf bei niedrigeren Temperaturen darstellen.
2. Die Logarithmen der kinematischen Viskositäten sind gegen den Logarithmen der Dampfspannungen aufgetragen. (Siehe Diagramm 5758 - 2 - B 3). In einem früheren Bericht wurde für diese Auftragsart die dynamische Viskosität verwendet. Als mehr Daten zur Verfügung kamen, stellte es sich jedoch heraus, dass die Übereinstimmung zwischen verschiedenen Homologen besser wird wenn die kinematische Viskosität verwendet wird. Die Zahlen bei den Messpunkten geben die Anzahl C-Atome des betreffenden Paraffinkohlenwasserstoffes. Die Daten für n. Pentan, n.Hepten und n.Oktan rühren von Thorpe und Rodger her und wurden von Evans ¹⁾ mit anderen Daten in einer Tabelle zusammengestellt. Die Viskosität von Methan bei 90° K ist einer Veröffentlichung von Bressler und Landermann ¹⁾ entnommen.
3. Die Logarithmen der dynamischen Viskositäten wurden für einige Temperaturen gegen die Logarithmen der Anzahlen C-Atome aufgetragen (Siehe Diagramm 5758 - 3 - B 3). Das Verhältnis wird ziemlich gut durch Geraden dargestellt. Auf der Gerade für 90° C liegen die Messergebnisse für n.C₂₁H₄₄ bis einschl. n.C₄₃H₈₈ aus dem Bericht Nr. 8975 von Dr.Mazee.
4. Die Temperaturen, wobei die dynamischen Viskositäten 1, 2, 3, 4 und 5 c.p.¹⁾ erreicht werden, sind ebenfalls gegen die Logarithmen der Anzahlen C-Atome aufgetragen (Siehe Diagramm 5758 - 4 - B 3). Das Verhältnis wird wiederum durch Geraden angegeben, n.C₄₃H₈₈ weicht jedoch deutlich ab. Auch sind Literaturdaten für n.Dekan und n.Dodekan in diesem Diagramm verarbeitet worden.

Die unter 3 und 4 beschriebenen Regelmässigkeiten führten uns zu dem Versuch die Viskositäten der verschiedenen unverzweigten Paraffinen von den Schmelzpunkten an bis 300° C durch eine einzige Formel zu beschreiben:

$$\log M = AT \log \eta + BT + C \log \eta + D$$

in der das Molekulargewicht M statt der Anzahl C-Atome benutzt worden ist. Die Koeffiziente A, B, C und D wurden durch Anwendung der Methode der kleinsten Quadrate auf die Unterschiede der beiden Teile der Gleichung bestimmt; dabei wurde ausgegangen von den Viskositäten von n.C₂₁H₄₄ bis einschl. n.C₄₃H₈₈ bei 70°, 80° und 90° aus dem Bericht 8975 von Dr.Mazee, von den Viskositäten von n.Hexadekan von 25 bis 245° C aus dem Februarbericht (Seite III 65) und von den Viskositäten von n.Tetrakosan und n.Pentatriakontan bis 308° C aus dem vorliegenden Bericht.

¹⁾ J. Inst. Petr. Techn. 1938, 24, 38.

¹⁾ J. Exp. Theor. Physics 1940, 10, 250
(russ)

Die Viskositäten von n.Tritetrakosan bei hohen Temperaturen waren im Augenblick der Berechnung noch nicht bekannt und genügten, wie sich später herausstellte, auch weniger gut den unter 3 und 4 beschriebenen Regelmäßigkeiten. Die Methode der kleinsten Quadrate ergab für die Formel die folgenden Werte:

$\log M = 0.001410 T \log \eta + 0.002530 T - 0.0605 \log \eta + 1.4342$,
dabei ist T in ° K und η in c.p. auszudrücken.

In untenstehender Tabelle ist angegeben wieviel das mit der Formel berechnete Molekulargewicht vom richtigen Wert abweicht.

<u>Kohlenwasserstoff</u>	<u>Mol.Gew.</u>	<u>Abweichungsformel</u>				
		bei 70° C	bei 80° C	bei 90° C		
Heneikosan	296.3	+ 0.1 %	- 0.4 %	- 0.6 %		
Trikosan	324.4	+ 0.0	- 0.3	- 0.6		
Tetrakosan	338.4	+ 0.2	- 0.3	- 0.6		
Oktaokosan	394.5	+ 0.5	- 0.2	- 0.8		
Triakontan	422.5	+ 1.6	+ 0.5	+ 0.1		
Henetriakontan	436.5	+ 2.1	+ 1.4	+ 0.4		
Tetratriakontan	478.6		- 0.5	- 1.5		
Pentatriakontan	492.6		- 0.1	- 0.7		
Hexatriakontan	506.3		- 0.2	- 1.0		
Tritetrakontan	604.7			- 1.0		
Hexadekan	226.3	bei 25° C 80° C	132° C	184° C	245° C	
		+ 2.2% + 0.4 %	+ 0.9%	+ 0.7%	- 2.4%	
Tetrakosan	338.4	bei 56° C 80° C	132° C	184° C	245° C	306° C
		+ 1.4% - 0.2%	- 0.6%	+ 0.3%	+ 0.6%	- 2.3%
Pentatriakontan	492.6	bei 80° C 110° C	132° C	184° C	245° C	306° C
		- 0.8% - 1.9%	- 1.7%	0.0%	+ 2.6%	+ 3.1%

Wenn für einige Temperaturen die Viskositäten eines verzweigten Paraffins oder eines cyclischen Kohlenwasserstoffes eingetragen werden, gibt die Formel einen Eindruck in welcher Weise die Viskositätstemperaturkurve dieses Kohlenwasserstoffes das Kurvenbündel der normalen Paraffine schneidet. Dabei ist jedoch zu berücksichtigen, dass die Formel für normale Paraffine mit mehr als 35 Kohlenstoffatome ziemlich stark abweicht.

SCHLUSSFOLGERUNGEN.

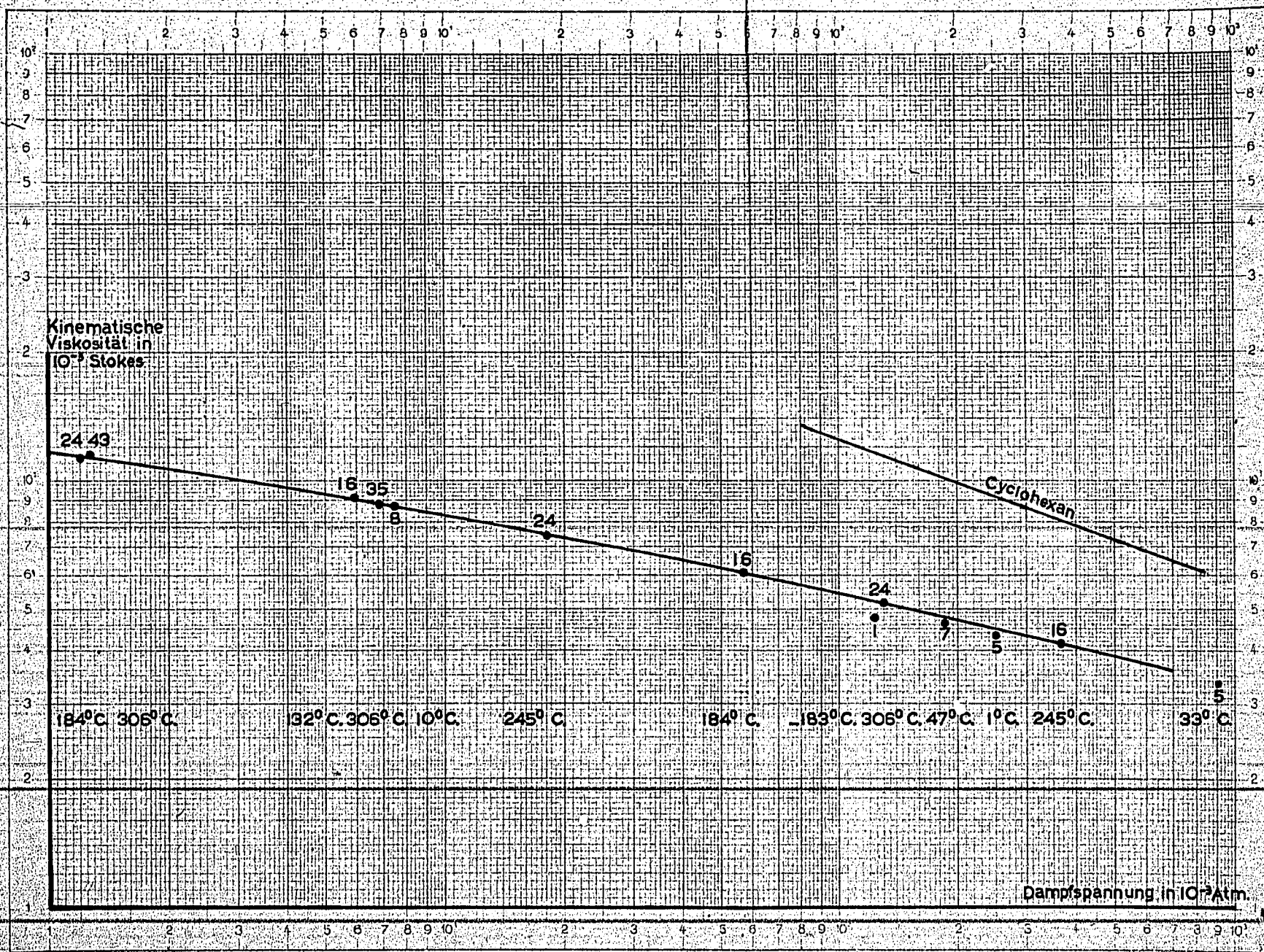
Die Viskositäten der n.Paraffine bei hoher Temperatur sind niedriger als eine geradlinige Extrapolation der niedrigen Temperaturmessungen auf ASTM Papier erwarten lässt.

Die kinematischen Viskositäten von Methan bis einschl. n.Tritetrakontan sind bei gleicher Dampfspannung nahezu ähnlich.

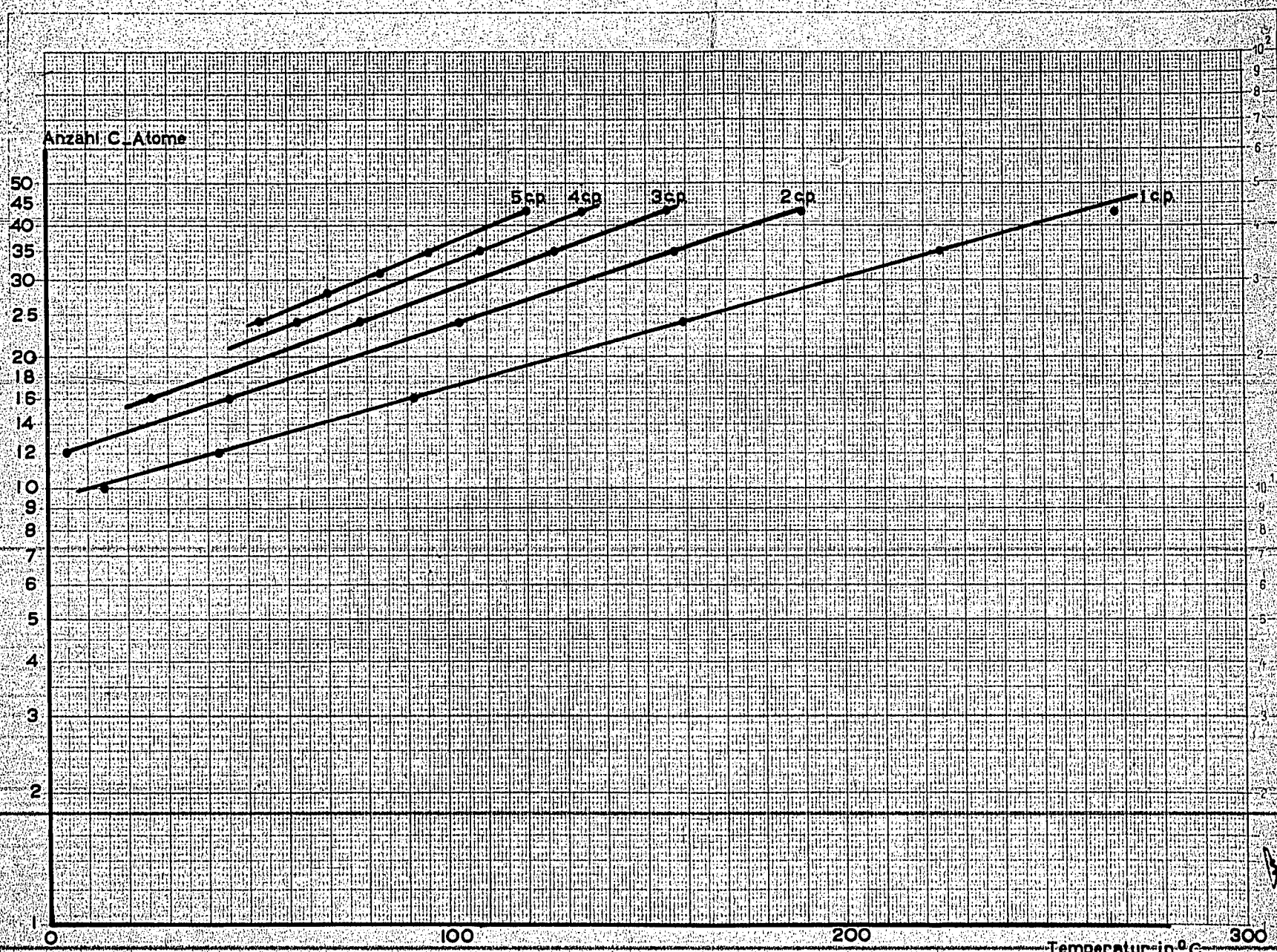
Die Viskositäten von n.Hexadekan bis einschl. n.Pentatriakontan können über ein grosses Temperaturgebiet in eine ziemlich einfache Formel ausgedrückt werden.

GEPLANTE WEITERE UNTERSUCHUNG.

Wir werden die Viskosität einiger verzweigter Kohlenwasserstoffe messen.







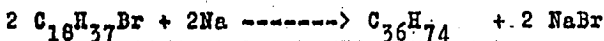
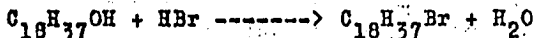
April 1943.

III. KONSTITUTION VON SCHMIERÖLEN:

(Dr. G. Verberg)

UNTERSUCHUNGSTHEMA: SYNTHESE VON REINEN KOHLENWASSERSTOFFEN.a. Bereitug von HexatriakontanEINLEITUNG:

Da wir jetzt über eine Menge Oktadecylalkohol verfügen (siehe Februarbericht Seite III - 63) haben wir nunmehr die Bereitung von Hexatriakontan in Angriff genommen. Wir beabsichtigen die Umsetzung von Oktadecylalkohol nach der Methode von Ruhoff, Burnett und Reid¹⁾ auszuführen:



Als bei Versuchen einige Schwierigkeiten auftraten, haben wir das Verfahren zuerst auf einen anderen, weniger kostspieligen Alkohol, nämlich Cetylalkohol aus dem Handel, angewandt.

ZUSAMMENFASSUNG DER UNTERSUCHUNG:

Bei der Methode von Ruhoff o.s. wird gasförmiges HBr in den auf 100-120°C erhitzten Alkohol, eingeführt. Danach wird das gebildete Bromid durch Behandlung mit starker Schwefelsäure gereinigt. Um bei der Neutralisation das Auftreten von Emulsionen - durch die Anwesenheit von schwefelsauren Estern verursacht - zu vermeiden, wird statt einer Alkalilösung, eine Lösung von Ammoniak in verdünntem Methylalkohol zugesetzt. Die Verwendung von Methylalkohol hat ausserdem den Vorteil, dass eine bessere Schichttrennung erzielt wird, weil der Dichteunterschied zwischen dem Bromid und dem Methylalkohol grösser ist als der zwischen Bromid und Wasser.

Unsere Erfahrung mit dem Verfahren von Ruhoff o.s. ist jedoch weniger günstig. Es wird bei der Bromidbereitung nämlich Wasser gebildet, das sich schwer abtrennen lässt. Demzufolge wird das doch schon dunkel gefärbte Produkt bei Zusatz der für die notwendige Refination benötigten Schwefelsäure infolge der auftretenden Wärmeentwicklung noch dunkler. Eine Trennung der Schwefelsäureschicht und der Bromidschicht wird dadurch sehr erschwert.

Bessere Ergebnisse erhielten wir dadurch, dass

¹⁾ J. Am. Chem. Soc. 1934, 56, 2784.

wir die Reaktion des Alkohols mit HBr bei 150°C ausführten. Bei dieser höheren Temperatur verdampft das gebildete Wasser. Nach Ablauf der Reaktion haben wir das dunkel gefärbte Produkt zuerst in Vakuum destilliert und danach das farblose Destillat mit Schwefelsäure behandelt. Nach Ablassen der Schwefelsäure wurde mit methylalkoholischem Ammoniak neutralisiert. Es trat hierbei jedoch eine starke Emulsionsbildung auf, so dass erst nach mehrtägigem Stehen die Bromidschicht von der methylalkoholischen Schicht getrennt werden konnte.

In Anbetracht der bei der Cetyl bromidbereitung gemachten Erfahrung wurde die Umsetzung von Oktadecylalkohol gleichfalls bei 150°C ausgeführt. Es wurde darauf das erhaltene Produkt ohne weitere Reinigung in Vakuum destilliert. Wir haben die Schwefelsäureraffination hier unterlassen weil die Bromidausbeute 90% betrug, so dass wenig unumgesetztes Produkt anwesend war; da das Bromid bei Zimmertemperatur fest ist, müsste diese Behandlung ausserdem bei höherer Temperatur ausgeführt werden; hierdurch würde das Produkt von der Schwefelsäure angegriffen werden.

Die Ausführung des Versuches war weiter wie folgt: 88 g Oktadecylalkohol wurden in einem Kolben auf 150°C erhitzt und darauf wurde HBr eingeführt. Nach 70 Min. betrug die Gewichtszunahme 16½ g, nach 90 Min. 17½ g und nach 110 Min. 17 g. Das Gewicht nimmt also ab, was auf eine teilweise Verdampfung des Oktadecylbromids zurückzuführen ist. Es wurde deshalb nach 110 Min. die Einleitung des HBr eingestellt und das Reaktionsprodukt an der Ölpumpe destilliert. Das Oktadecylbromid destilliert zwischen 186 und 193°C bei 4 mm über. Es ist eine farblose Flüssigkeit, die bald fest wird. Es blieb im Destillierkolben ein kleiner, sehr dunkel gefärbter Rückstand zurück. Die Ausbeute betrug 96 g (90%).

SCHLUSSFOLGERUNG:

Oktadecylbromid kann in sehr guter Ausbeute bereitet werden, indem man Oktadecylalkohol bei 150°C mit HBr sättigt und darauf destilliert.

b. Umsetzung von Stearon in n.Pentatriakontan.

EINLEITUNG:

Wie in vorigen Bericht (Seite III - 76) erwähnt, wollten wir die Möglichkeit, Stearon via Stearol in n.Pentatriakontan umzusetzen, zuerst mit Hilfe von Palmiton prüfen. Es wurde nun versucht das von uns aus Palmiton bereitete Palmitol in n.Pentatriakontan umzusetzen, wobei wir davon ausgingen, dass sekundäre Alkohole sich im allgemeinen durch Erhitzung mit KHSO_4 auf 170-180°C dehydratieren lassen.

ZUSAMMENFASSUNG DER UNTERSUCHUNG:

Es wurde ein Kolben, in welchen eine Mischung von 110 g Palmitol und 20 g KHSO_4 eingebracht worden war, während 3 Stunden im Ölbad auf $170-180^\circ$ erhitzt. Weil von gebildetem Wasser gar nichts zu bemerken war, haben wir noch 10 g KHSO_4 zugesetzt und weiter während $1\frac{1}{2}$ Stunden erhitzt. Nach Abkühlung zeigte sich, dass das Palmitol - einige Verunreinigungen durch KHSO_4 nicht mitgerechnet - unverändert geblieben war. Eine Wiederholung des Versuches, der nun aber durch Erhitzung auf 250° in Vakuum stattfand, ergab eine teilweise Zersetzung des Palmitols, während der Rest unumgesetzt blieb.

April 1943.

III. KONSTITUTION VON SCHMIERÖLEN.

(M.J. van der Zijden)

UNTERSUCHUNGSTHEMA: MESSVERFAHREN FÜR OXYDATIONSBESTÄNDIGKEIT, AUSBREITUNG ÜBER METALLOBERFLÄCHEN UND KORROSION.Ausbreitung über heiße Metalloberflächen.ZUSAMMENFASSUNG DER UNTERSUCHUNG:

Von den im Märsbericht erwähnten Ölen wurde die Viskosität bei 160°C bestimmt. Diese war bei den verschiedenen Ölen wie folgt:

		Viskosität in cS bei 160°C.
Spindelöl J2	(E20 = 7)	1,5
BD 1	(E50 = 3½)	1,9
B 2	(E50 = 7)	2,7
B 3	(E50 = 11)	3,2
BF 3	(E50 = 14½)	3,6
Balik Papan Öl	(E50 = 8½)	2,5
Penna Neutral	(E50 = 3)	2,2
Single Shell Penna	(E50 = 6)	3,3
Double Shell Penna	(E50 = 9)	3,9
Penna Bright Stock	(E50 = 32)	7,8
Rectiflow Heavy	(E50 = 13)	4,7
Synth. Bright Stock	(E50 = 45)	11,8
Rizinus Öl	(E50 = 17½)	6,4
Gealtertes Double Shell	(E50 = 10)	4,6

In beigegehendem Diagramm Nr. 5759-B4, sind die für Ausbreitung von 200°C nach 120°C (am Metallstab gemessen) benötigten Zeiten gegen die Viskosität bei 160°C aufgetragen worden. Es zeigt sich hieraus, dass von den Mineralölen pennsylvanische Öle und Synthet. Bright Stock sich etwas schneller ausbreiten als die venezolanischen Öle; das Balik Papan Öl breitet sich am langsamsten aus. Die Unterschiede sind jedoch nur sehr gering. Rizinusöl breitet sich sehr viel langsamer aus als mit seiner Viskosität übereinstimmt.

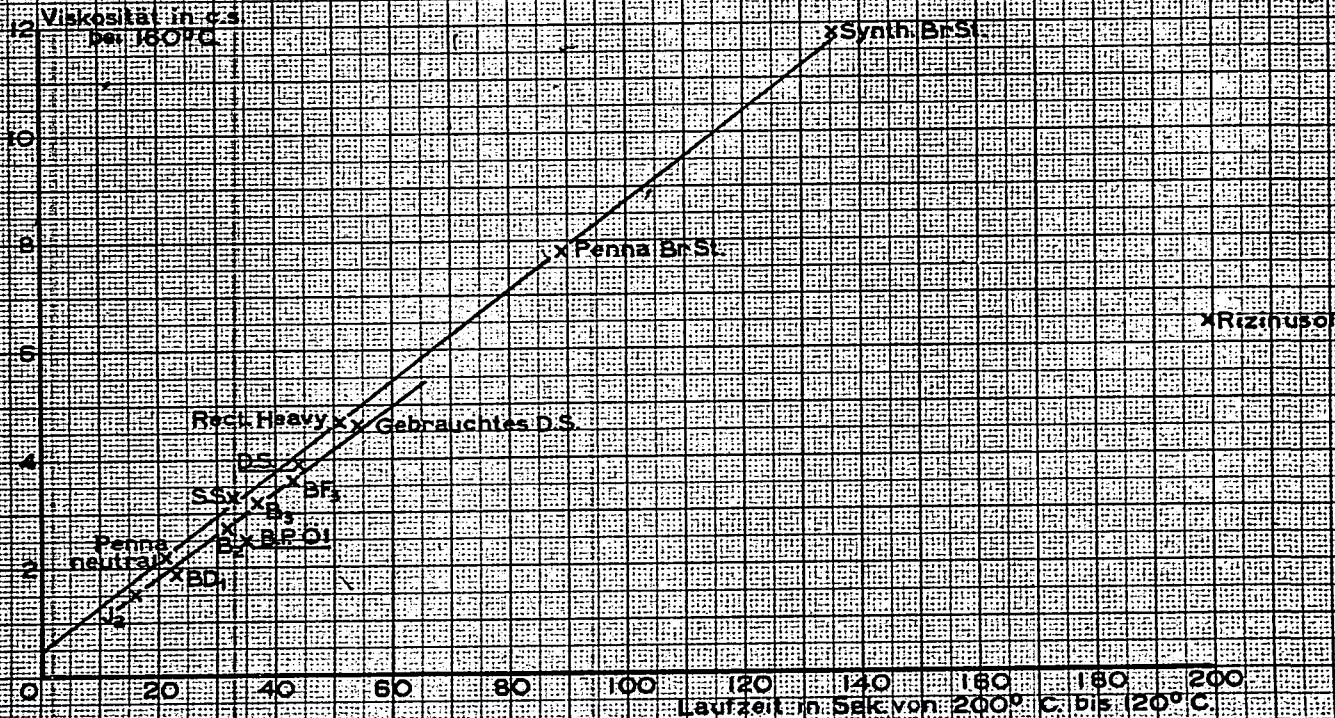
SCHLUSSFOLGERUNG:

Es stellt sich heraus, dass für die Mineralöle die Ausbreitung über eine Metalloberfläche mit einem Temperaturgradient nahezu ausschliesslich eine Funktion der Viskosität ist.

GEPLANTE WEITERE UNTERSUCHUNG:

Wir werden neben Rizinusöl auch noch einige anderen fetten Öle untersuchen und zugleich die Untersuchung auf Glycerin, Olein und Stearinsäure ausdehnen.

Ausbreitung von Öl in einer heißen Rinne
zwischen 200 und 120 °C



5759-BA

000994

APRIL 1943.III. KONSTITUTION VON SCHMIERÖLEN.

(Dr. J. J. Leendertse)

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

Im Februarbericht wurde eine Untersuchung erwähnt nach der Zuverlässigkeit der Kalk- und Natriummethode zum Nachweisen und Bestimmen kleiner Chlormengen in Syntheseölen. Aus dieser Untersuchung und unseren weiteren Erfahrungen ging hervor, dass die Werte der beiden Bestimmungsmethoden im grossen ganzen sicher bis etwa 0.02 % genau sein werden wenn der Chlorgehalt klein ist (z.B. kleiner als 0.1 %); beide Methoden geben besonders qualitativ deutlich Aufschluss über die An- oder Abwesenheit von z.B. 0.01 % Chlor in den Ölen.

In Zusammenhang mit diesen Resultaten haben wir die Kalk- und Natriummethode bei der Bestimmung des Chlorgehaltes in verschiedenen Mustern Syntheseöl, die inzwischen von Dr. v. Westen bereitet worden waren, aufrechterhalten.

ZUSAMMENFASSUNG DER UNTERSUCHUNG.

Die Bezeichnung der untersuchten Produkte nebst den Analysenergebnissen sind in anliegender Tabelle zusammengestellt. Ausführliche Daten betreffend die Polymerisation und Aufarbeitung der Polymerisationsprodukte der Versuche 40 bis einschl. 42 sind auf Seite I D 23 - 27 angegeben, die der Versuche 44 bis einschl. 48 auf Seite I D 30 u.f.

Die meisten Muster wurden sowohl nach der Natrium- wie nach der Kalkmethode untersucht. Die Analysenergebnisse sind auf Grund der gemachten Erfahrungen auf Hundertstel Prozente abgerundet. Dabei ist zu bemerken, dass in den Fällen, wo die Tabelle einen Wert von 0.00 % angibt, die nichtabgerundete Zahl meistens 0.002 - 0.004 % betrug, während nach Zusatz von Silbernitrat zu der zu titrierenden Lösung immer eine (sei es auch sehr schwache) Opaleszenz festgestellt werden konnte. Das letztere macht einen Chlorgehalt von einigen Tausendsten Prozente tatsächlich plausibel.

Aus den Resultaten ist ersichtlich, dass die bei der 40-Serie angewandte Abänderung in der Nachbehandlung des Öles (u.a. Konzentrieren ohne Anwesenheit von Terrana, bei Nr. 40 A 2 und 40 B 2) keine merkliche Änderung im Chlorgehalt der Produkte gebracht hat; der Chlorgehalt ist immer niedrig. Zur Erzielung nahezu chlorfreier Öle war also die Anwendung von Terrana während

der Konzentration nicht notwendig; es ist wohl anzunehmen, dass bei der gefolgten Polymerisationsmethode in Laboratoriumsmaßstab nahezu keine organischen Chlorverbindungen im Polymerisat entstehen.

Der Chlorgehalt des Synthesöls von Versuch 41, erhalten aus "schlechtem" Rhenania Spaltdestillat, ist sehr niedrig, demgegenüber ist der Chlorgehalt des Produktes von Versuch 42 aus "gutem" Rhenania Spaltdestillat verhältnismässig hoch. Zweifellos beruht dieser hohe Chlorgehalt jedoch auf einer Unregelmässigkeit beim Aufarbeiten des Produktes von Versuch 42 (vgl. die dunkle Farbe, die hohe Conradson Zahl und den merklichen Aschengehalt).

Der nämlichen Ursache ist die Differenz in Chlorgehalt zuzuschreiben der Produkte von Versuchen 44 und 45, welche beide auf nahezu vergleichbare Weise mit einem von der Rhenania herrührenden Aluminiumchloridpräparat ausgeführt wurden. Das Öl von Versuch 45 hatte eine abnorm schlechte Farbe und hohe Conradson Zahl und einen sehr hohen Aschengehalt.

Die Anwendung von Salzsäuregas statt Wasser zur Aktivierung des Polymerisationskatalysators hatte keinen merklichen Effekt auf den Chlorgehalt (Versuche 46 - 47 - 48).

SCHLUSSFOLGERUNG.

Zwei erklärliche Ausnahmen nicht mitgerechnet, enthalten alle untersuchten Produkte nur minimale Spuren Chlor.

GEPLANTE WEITERE UNTERSUCHUNG.

1. Analyse von Mustern-Synthesöl von Dr. v. Westen.
2. Nacharbeiten der inzwischen erhaltenen Vorschrift zur Chlorbestimmung nach der Rhenania (Dampfdestillationsmethode).

Versuch Nr.	Umzeichnung des Musters					Chlorgehalt		Farbe (Union)	Conradson Carbon- zahl	Asche %
	Polymerisations- grundstoff	Polymeri- sations- temp.	Visk. E 50	Behandlung nach der Polymerisation	Bemerkungen	nach der Natrium- methode	nach der Kalk- methode			
40 A 1	Rhenania Spalt- destillat TMC 2731	20°	50.4	Normale Behandlung	Alle "40-Ole"	0.00	0.00	-	-	-
40 A 2	id.	20°	59.6	Konzentrieren mit Terrana ersetzt durch Terranabehandlung bei 70° C und Konzentrie- ren ohne Terrana	aus einer Mango Poly- merisations-	0.01	0.00	-	-	-
40 B 1	id.	20°	50.1	Waschen der Ober- schicht mit Lauge ersetzt durch Waschen mit Wasser	überschicht	0.00	0.00	-	-	-
40 B 2	id.	20°	56.9	Wie 40 B 1, ausser- dem Terranabehand- lung und Konzentrie- rung wie 40 A 2		0.01	0.00	-	-	-
41	Rhenania Spalt- destillat TMC 2681	20°	29.6	Normale Behandlung	"Schlechtes" Spalt- destillat	0.00	-	2.-	0.28	0.00
42	Rhenania Spalt- destillat TMC 2686	20°	72.9	id.	"Gutes" Spalt- destillat	0.08	0.13	5.-	0.85	0.25
44	Rhenania Spalt- destillat TMC 2731	20°	60.5	id.	AlCl ₃ der Rho- nanian an- wandt	0.01	0.0	2½	0.41	0.00
45	id.	20°	61.5	id.	id.	0.08	0.10	5.-	0.88	0.27
46	Spaltdestillat aus Balik Papan ABC Paraffinküchen	20°	20.4	id.	Aktivierung des AlCl ₃ mit HCl- gas	0.00	-	2.-	0.30	0.01
47	id.	20°	23.0	id.	id.	0.00	-	2.-	0.34	0.01
48	id.	20°	25.4	id.	id.	0.00	0.01	2.-	0.29	0.01

APRIL 1943.

IV. VOLTOLISIERUNG.

(Dr. G. W. Nederbragt)

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

EINLEITUNG:

Die Versuche über die schlammtragende Wirkung von Voltolprodukten wurden fortgesetzt. Es wurden jetzt die in Methyläthylketon bei 0° C löslichen und unlöslichen Teile von Endvoltolen in bezug auf diese Wirkung verglichen.

ZUSAMMENFASSUNG DER UNTERSUCHUNG:

In früheren Berichten wurde die Trennung von Endvoltolen mit Hilfe von Methyläthylketon beschrieben. Die damals erhaltenen löslichen und unlöslichen Teile wurden jetzt Mischungen aus Double und Single oder Triple Shell zugesetzt. Da es uns nicht möglich war den in Methyläthylketon unlöslichen Teil von Freitaler Endvoltol in Öl zu lösen, beschränkten die Versuche sich auf die in Amsterdam bereiteten Endvoltole. Von diesen Produkten enthielt das Endvoltol, bei dem das Mineralöl dem Halbvoltol zugesetzt worden war, 66 % löslich und 34 % unlöslich in Methyläthylketon. Dementsprechend wurden bei den Versuchen zur Beurteilung der schlammtragenden Wirkung dieser Fraktionen 66 % von 12 % bzw. 34 % von 12 % zugesetzt. Das nach dem Einsatzverfahren bereitete Endvoltol enthielt 62 % löslich und 38 % unlöslich, so dass von diesen Fraktionen 62 % von 12 % bzw. 38 % von 12 % zugesetzt wurden.

0)	Schlamm		
	Zu Anfang In Gew. %	Nach 48 St. In Gew. %	Nach 48 St. In % vom Anfangswert
80% SKX + 12% SXXX + 8% lösli. Anst. Endvoltol	0.50	0.027	5
52% SKX + 44% SKX + 4% unlösli. Anst. Endvoltol	0.46	0.27	59
77.7% SKX + 14.0% SXXX + 7.5% lösli. Anst. Endvoltol (Einsatz)	0.48	0.026	5
53.5% SKX + 42% SKX + 4.5% unlösli. Anst. Endvoltol (Einsatz)	0.51	0.35	69
70% SXXX + 18% Pennz Br. St. + 12% RÖböl	0.51	0.082	16
90% SXXX + 6% Pennz Br. St. + 4% RÖböl	0.50	0.035	7

Bei allen in obiger Tabelle ausgeführten Versuchen wurde die schlammtragende Wirkung auf die im vorigen Bericht beschriebene Weise bestimmt. Die Zahlen am Schluss der Tabelle geben einen Eindruck der Wirkung nicht-voltolisierten Rüböls.

SCHLUSSFOLGERUNG.

Die schlammtragende Wirkung ist sehr deutlich an den in Methyläthylketon unlöslichen Teil des Endvoltols gebunden. Bei den vorliegenden Endvoltolen war dieser Teil nicht gummiartig, sondern zähflüssig.

Da laut Mitteilung des Herrn Prof. Zerbe der grössere oder geringere Grad von Kolbenringverklebung zusammenhängt mit der gummiartigen oder aber zähflüssigen Beschaffenheit des unlöslichen Teiles, erscheint es uns umso wünschenswerter die Gewinnung eines flüssigen M.E.K.-Harzes anzustreben.

Momentan lässt sich nicht schliessen, ob die Tatsache, dass bei unseren Produkten der unlösliche Teil flüssig ist, der Verwendung bedeckter Elektroden oder aber dem Einsatzverfahren zuzuschreiben ist. Dazu müssten wir ein Einsatzvoltol aus Freital untersuchen, da in unserem Apparat das Zusatzverfahren nicht ausgeführt werden kann.

Sollte die Rhenania eine solche Untersuchung für erwünscht halten, so möchten wir uns dafür ein neues Budget zugewiesen sehen, da unser Budget über 1942 verbraucht ist.

APRIL 1943.

V - 52

V. PAPIERLEIMUNG.

(Drs. E. J. Tadema)

UNTERSUCHUNGSTHEMA: PAPIERLEIMUNG MIT LUBEX UND DARAUS
ERHALTENEN PRÄFURTEN.ZUSAMMENFASSUNG DER UNTERSUCHUNG.1. Leimversuche im Laboratorium.

- a) Im vorigen Bericht wurde nachgewiesen wie die Leimwirkung von Firnagraldestillat und dessen Konzentrat bei zunehmendem Kolophoniumgehalt der Emulsion besser wurde. Die Versuche bezogen sich auf gebleichte Sulfitzellulose. Es liegt nunmehr ein Diagramm (Nr. 5760 - B 4) vor, in dem die leimende Wirkung von Firnagral an sich auf Kraftzellulose mit verschiedenen Mengen Kolophonium dargestellt wird. Aus diesem Diagramm geht hervor, dass auch dabei die Leimung erheblich besser ist bei höherem Harzgehalt, ohne diesem genau proportional zu sein.

Dieselben Emulsionen mit 10 und 20 % Kolophonium wurden benutzt zur Leimung der genannten Sulfitzellulose, doch hier war aus unbekannten Gründen der Effekt entgegengesetzt: die Emulsion mit 10 % Harz ergab die beste Leimung. Da jedoch für die praktische Anwendung doch Emulsionen von SO_2 -Konzentraten vorzuziehen sind, wurde diese Abweichung nicht weiter geprüft.

- b) Zur Bereitung einer grösseren für Maschinenversuche zu benutzenden Menge SO_2 -Konzentrat von Firnagral wurde die SO_2 -Lösung dieses Lubex mit Benzin ausgewaschen. Dazu wurde die Lubex- SO_2 -Lösung in einem Satz von 5 Scheidetrichtern im Gegenstrom stufenweise mit Benzin ausgeschüttelt. Die dabei erhaltenen Konzentrate 4 bis einschl. 6, bei denen noch kein Gleichgewicht erreicht worden war, und die Konzentrate 20 und 21, bei denen dies wohl der Fall war, wurden separat aufgefangen und emulgiert, sowie eine Menge Konzentrat, die durch einfaches Auswaschen bereitet worden war. Diese Emulsionen wurden sowohl auf Kraft- wie auf gebleichte Sulfitzellulose verglichen. Die erhaltenen Werte wurden graphisch zu den für eine Leimfestigkeit von 60 Sek. nötigen Mengen reduziert, wobei noch Unterschied zu machen ist zwischen der zugesetzten und der aus einer Analyse des Papiers gefundenen Menge.

	Sulfitzellulose		Kraftzellulose	
	zugesetzt	Gehalt	zugesetzt	Gehalt
SO ₂ -Konzentrat 1 x	3.2 Gew. %	2.2 Gew. %	0.7 Gew. %	0.5 Gew. %
" " Fraktion 4/6	2.6	1.5	0.8	0.4
" " Fraktion 20/21	2.4	1.2	0.4	0.14
Kolophonium	2.3	0.7	0.20	0.12

Aus diesen Zahlen geht hervor, dass eine sorgfältige mehrstufige Behandlung besser ist als einfaches Auswaschen. Damit ist noch ein anderer Vorteil verbunden, nämlich die bessere Ausbeute. Diese betrug für die drei genannten Extraktionen 45, bzw. 60 und 89 %, so dass die Fraktionen 2^o und 21 (bei denen das Extraktionssystem ganz in Gleichgewicht gekommen war) in jeder Hinsicht den anderen Fraktionen überlegen sind.

- c) Aus Firnagral und schwerem Lubex wurden durch Dampfvakuumdestillation bis 340° Flüssigkeitstemperatur (bei 3 - 4 mm Druck) Destillatfraktionen und Rückstände bereitet. Die höchsten Fraktionen und die Rückstände wurden emulgiert und auf Leimwirkung geprüft, wiederum sowohl auf Kraft- wie auf gebleichte Sulfitzellulose. Die gefundenen Leimfestigkeiten wurden wiederum auf benötigte Mengen für 60 Sek. Leimungszeit reduziert.

Fraktion	Teil des Einlasses	Sulfitzellulose		Kraftzellulose	
		zugesetzt	Gehalt	zugesetzt	Gehalt
Lubex 3	54-85 %	6 Gew. %	4 Gew. %	0.8 Gew. %	0.4 Gew. %
Lubex-Rückstand	85-99	1.3	1.1	0.20	0.11
Firnagral 3	52-78	2.8	2.0	0.4	0.23
Firnagral-Rückstand	78-99	1.6	1.2	0.15	0.09
Kolophonium	-	2.3	0.7	0.20	0.12

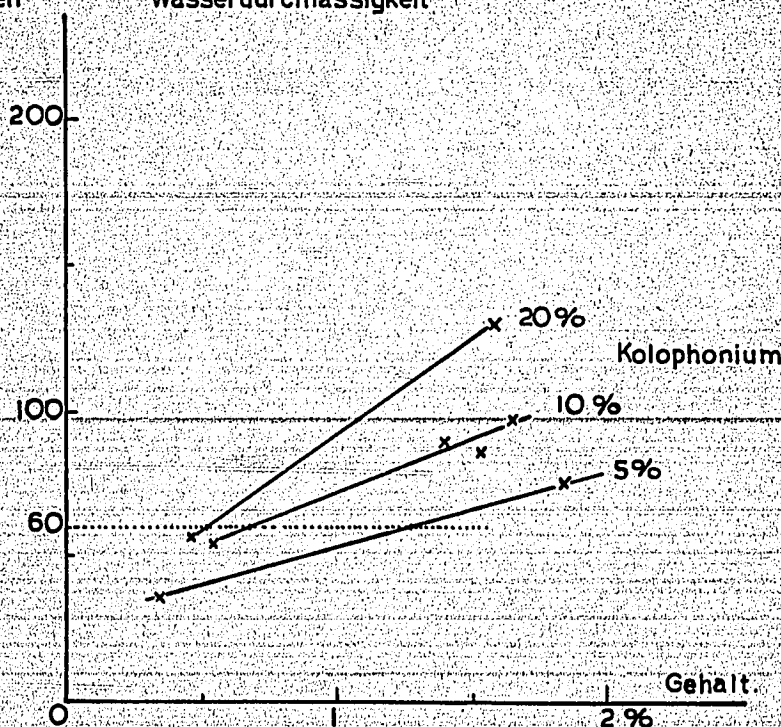
Bereits früher wurde gefunden, dass die Fraktionen bis einschl. 50 % des Ausgangsmaterials eine sehr geringe Leimwirkung aufwiesen, so dass diese jetzt nicht mehr untersucht wurden. Die dritte Destillatfraktion des schweren Lubex zeigte ^{84,91} viel weniger aktiv als die aus Firnagral gewonnene. Letztere ergibt eine gute Leimung und hat ausserdem den Vorteil, dass die Farbe viel heller ist als die des Konzentrates oder Rückstandes, so dass damit auch hellere Papiere geleimt werden könnten.

Bei den beiden Rückständen fällt es auf, dass die Leimwirkung besser ist als die von Kolophonium. Dies ist um so auffallender als die Emulgierung der Rückstände und die Bindung an der Faser doch mittels des Harzes erfolgt und man also nicht erwarten würde je einen besseren Effekt

001002

Sekunden

Wasserdurchlässigkeit



8

L.B.P.M.A.

BENAMING: KRAFTZELLULOSE.

№5760-B4

zu erzielen als mit diesem Harz. Offenbar sind diese Rückstände noch stärker wasserabstossend als Kolophonium.

Der früher gemachte Vergleich zwischen Konzentration und Destillation auf Grund der mit 1 kg Lubex zu leimenden Papiermenge kann jetzt genauer wie folgt angegeben werden:

Firnagral	Ausbeute	Sulfitzellulose		Kraftzellulose	
		kg Papier, zu leimen mit 1 kg Produkt	Firnagral	kg Papier, zu leimen mit 1 kg Produkt	Firnagral
SO ₂ -Konz. 1 x	45 %	31	14	154	69
SO ₂ -Konz. Fr.	69	42	29	250	173
20/21					
Dest. Fr. 3	26	36	9	250	65
" rückstand	21	63	13	667	140
Dest. insgesamt	--		22		205

Für Kraftzellulose würde die Destillation also noch etwas vorteilhafter sein, für Sulfitzellulose jedoch nicht.

- d) Um über eine grössere Erfahrung betreffend verschiedene Grundstoffe verfügen zu können, wurden Leimversuche angestellt auf ungebleichte Sulfitzellulose, auf Braunschiff und auf eine Mischung dieser beiden. Es wurde gefunden:

	Ungebleichtes Sulfit zugemischt 2 %	Braunschiff zugemischt $\frac{1}{2}$ %	50 Sulfit + 50 Braunschiff zugemischt 1 %
Kolophonium	70 Sek.	390 Sek.	210 Sek.
Firnagral-SO ₂ -Konz.	45	360	90
Firnagral-Dest.-Rückst.	60	460	165

Auf Braunschiff können die Stoffe nicht bei einer Leimungszeit von 60 Sek. verglichen werden, da die Durchdringungszeit ohne Leimung bereits 190 Sek. beträgt. Offenbar hängt das Qualitätsverhältnis der aus Firnagral bereiteten Leimstoffe noch, sei es in geringem Masse, von der zu leimenden Fasersorte ab.

Der Destillationsrückstand war immer besser als das SO₂-Konzentrat, auf reinem Braunschiff sogar besser als Kolophonium. (Beim früher geprüften gebleichten Sulfitzellulose war er dem Harz gleichwertig, bei der Kraftzellulose wieder etwas besser).

2. Chemische Umsetzung.

- a) Es wurde versucht in Firnagral Säuregruppen einzuführen, indem man es mit Phosgen und AlCl₃ reagierte liess. Es trat dabei zwar eine Reaktion auf, aber das Produkt hatte eine

Säurezahl von nur 3 - 5. Wahrscheinlich hat also das Phosgen weiter reagiert bis Keton. Um diese letzte Reaktion zu verhindern wurde das Phosgen erst mit Alkohol in den chlorameisensauren Äthylester $\text{Cl}-\text{C}^{\text{H}}-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5$ umgesetzt. Dieser wurde sodann mit Firnagral und AlCl_3 zusammengebracht. Es wurde eine lebhaftere Reaktion unter HCl -Abspaltung wahrgenommen, doch das Produkt ergab keine Säurezahl. Offenbar ist der Ester in CO_2 und $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ zersetzt und ist letzteres entweder entwichen oder vom AlCl_3 , an den Kohlenwasserstoff gekuppelt. Es entstehen dabei keine sauren Produkte.

- b) Es wurde ein Muster Firnagral voltolisiert, wobei die Viskosität bedeutend erhöht und die Farbe mehr rot wurde. Dieses Muster liess sich gut emulgieren. Die Emulsion gab auf gebleichte Sulfitzellulose gute Leimung, denn zur Erzielung einer Leimungszeit von 60 Sek. waren benötigt 2.7 % (zugesetzt) oder 1.9 % Gehalt (konzentrat Fraktion 20/21 ergab 2.4 bzw. 1.2 %).

SCHLUSSFOLGERUNGEN.

Es wurde gefunden, dass die leimende Wirkung von Firnagral auf Kraftzellulose bei zunehmendem Gehalt an Kolophonium wesentlich besser wird.

Aus Versuchen mit Extrakten, erhalten durch Auswaschen von Firnagral in SO_2 mit Benzin, ergab sich, dass bessere Leimfestigkeiten erzielt werden je nachdem das Lubex weiter extrahiert ist.

Weiter wurde gefunden, dass die Rückstände einer Dampfdestillation von Firnagral und schweren Lubex eine bessere Leimwirkung aufweisen als Kolophonium. Die bei diesen Destillationen erhaltene höchst siedende Destillatfraktion von Firnagral ergab auch eine gute Leimung; die entsprechende Fraktion von schwerem Lubex war jedoch viel weniger aktiv.

Versuche mit Kolophonium, Firnagralkonzentrat und Firnagraldestillationsrückstand auf ungebleichte Sulfitzellulose, Braunschiff und eine Mischung dieser beiden lieferten nahezu ein gleiches Qualitätsverhältnis in den Leimungen wie wir bei unseren früheren Versuchen mit diesen Stoffen auf gebleichte Sulfitzellulose und Kraftzellulose fanden.

Unsere Versuche zur Einführung von Säuregruppen in Firnagral durch Reaktion mit Phosgen hatten bisher keinen Erfolg.

Voltolisiertes Firnagral lässt sich gut emulgieren und hat eine gute Leimwirkung.

GEPLANTE WEITERE UNTERSUCHUNG.

1. Maschinenversuche mit Kraftzellulose und Sulfit-Holzschliff-Mischungen.
2. Prüfung des Einflusses von Füllstoffen auf die Leimung.
3. Fortsetzung chemischer Umsetzung.