

001047

30 / H B G

45

G E H E I M .

Amsterdamer Laboratorium der N.V. De Bataafsche  
Petroleum Maatschappij

Monatsbericht über Juni 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 $\alpha, \beta, \gamma$ und Di-Clefinen.	76 - 79
C	Einfluss von Spaltbedingungen auf die Polymerisationsfähigkeit und Viskosität der Syntheseöle.	:
D	Einfluss der Polymerisationsbedingungen auf die Synthese.	44 - 47
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.	114 - 126
IV	Voltolisierung.	:
V	Papierleimung.	59 - 62
VI	Die kontinuierliche Herstellung von Kalkseifenfetten.	1 - 3

Juni 1943.

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

(Ir. J. Verheus)

UNTERSUCHUNGSTHEMA: UNTERSUCHUNG DER STRUKTUR DER IN DEN SPALT-  
DESTILLATEN VORKOMMENDEN UNGESÄTTIGTEN VER-  
BINDUNGEN.

Untersuchung nach der Anwesenheit von Nicht-Olefinen in den  
höchstsiedenden Bestandteilen von Rhenania-Spaltdestillaten.

EINLEITUNG:

Es liegt in der Absicht zu prüfen, ob die Zusammen-  
setzung der höchstsiedenden Bestandteile der Rhenania Spalt-  
destillate wesentlich anders ist als die der in die Benzinsiede-  
strecke fallenden Fraktionen. Bei den letztgenannten kann man  
durch scharfe Rektifizierung Plateau- und Übergangsfractionen  
isolieren, wovon die erstgenannten nahezu ganz aus Monoolefinen  
mit unverzweigtem Kohlenstoffskelett bestehen. Die Bromzahl der  
Plateaufractionen ist meistens sogar etwas höher als die theo-  
retische Bromzahl des entsprechenden reinen Olefins, was der  
Gegenwart von Diolefinen zuzuschreiben ist. Die Bromzahl der  
Fraktionen, welche ein Übergangsgebiet zwischen zwei Plateaus  
umfassen, ist gewöhnlich erheblich niedriger als der Durch-  
schnitt der Bromzahlen der angrenzenden Plateaus, was sich  
aus der Gegenwart von Aromaten und gesättigten Verbindungen  
im Übergangsgebiet erklären lässt. Da die "Übergangskomponenten"  
in bezug auf die "Plateaukomponenten" weitaus in der Minderzahl  
sind, weicht die Bromzahl einer willkürlichen Fraktion aus der  
Benzinsiedestrecke nur wenig von der theoretischen Bromzahl,  
die für das betreffende mittlere Molekulargewicht aus einer  
reinen monoolefinischen Zusammensetzung folgen würde, ab.

Bei der Untersuchung nach der Zusammensetzung der höchst-  
siedenden Bestandteile der Spaltdestillate, d.h. derer mit  
Siedepunkt über  $250^{\circ}\text{C}$ , ist von Rektifizierungsversuchen wenig  
zu erwarten. Zunächst wollen wir Aufschluss erhalten über die  
Frage: bestehen diese hochsiedenden Komponenten auch überwie-  
gend aus Monoolefinen? Dazu soll man:

- 1° diese Bestandteile unter derartigen Bedingungen absondern,  
dass Spaltung und Polymerisation vermieden werden;
- 2° über eine zuverlässige Methode zur Bestimmung der "Menge  
Doppelbindung" verfügen;
- 3° über eine gehörig genaue Methode zur Bestimmung des mitt-  
leren Molekulargewichts verfügen.

Die Absonderung des Rückstandes über  $250^{\circ}\text{C}$  wird durch  
Destillation in Vakuum erfolgen müssen, wobei genau auf even-  
tuelle Zersetzungs- oder Polymerisationserscheinungen zu ach-  
ten ist.

Die Bestimmung der Halogenzahl soll geprüft werden, was am besten mittels einer Vergleichung der Ergebnisse verschiedener Methoden erfolgen kann.

Zur Bestimmung des mittleren Molekulargewichtes erschien uns die kryoskopische Methode in Benzen am geeignetsten.

#### ZUSAMMENFASSUNG DER UNTERSUCHUNG:

Aus den Spaltdestillaten V 1190 und V 1191 entfernten wir die unter 250°C siedenden Bestandteile, indem wir diese abdestillierten, anfänglich unter atmosphärischem Druck, später unter einem Druck von 10 mm Hg. Die Erhitzung des Destillationskolbens erfolgte mit Hilfe eines elektrischen Heizbades, zur Vermeidung stellenweiser Überhitzung des Öls.

Zur Bestimmung der Halogenzahl der in dieser Weise erhaltenen Destillationsrückstände stösst man auf die Unsicherheit betreffend die Zuverlässigkeit der nach der Methode McIlhiney zu erzielenden Resultate. Um darüber einen Eindruck zu gewinnen, bestimmten wir Bromzahlen der Fraktionen 250-270°C aus Spaltdestillaten von Balik Papan Paraffin bzw. amerikanischem Paraffin. Die Methode McIlhiney wurde sowohl in der Standardform (S.A.M. 8/38, Einwirkungszeit 2 Minuten) wie mit einer Einwirkungszeit von 20 Minuten angewandt. Dabei wurden die folgenden Ergebnisse erzielt:

	Bromzahl <u>21-Einw.zeit</u>	Bromzahl <u>20-Einw.zeit</u>
Fraktion 250°-270°C ex B.P.Paraffin	76	78
Fraktion 250°-270°C ex amerik.Paraffin	75	77

Unter Annahme einer rein monocyclinischen Struktur würde die theoretische Bromzahl etwa 76 betragen. Dies entspricht also gut den gefundenen Werten, die auch gegenseitig angemessen übereinstimmen. Es liegt also einstweilen kein Grund vor, an der Zuverlässigkeit der Ergebnisse der McIlhiney-Methode zu zweifeln.

Zur Bestimmung des mittleren Molekulargewichtes der höher siedenden Bestandteile der Spaltdestillate auf kryoskopischem Wege wurde eine einfache Versuchsanordnung aufgestellt. Das benötigte Benzen wurde erhalten indem ein Handelsprodukt guter Qualität (thiophenfrei) einige Male umkristallisiert wurde. Zur Vermeidung des Einflusses von aus der Atmosphäre herrührender Feuchtigkeit, wurden die Bestimmungen in Gegenwart von anhydrichem Natriumsulfat ausgeführt. Da für unseren Zweck eine sehr grosse Genauigkeit nicht erforderlich ist, genügt die Bestimmung bei einer Konzentration (übereinstimmend mit einer Gefrierpunktniedrigung von etwa 0,5°C). Die dementsprechende kryoskopische Konstante

001051

1 B. - 73 -

wurde mit Hilfe von reinem n.Hexadekan experimentell bestimmt. Darauf überprüften wir die Methodik durch Bestimmung des Molekulargewichtes einiger reiner Kohlenwasserstoffe, u.a. n.Nonan und Diäthylcyclohexan. Die Ergebnisse wichen höchstens 2% vom theoretischen Wert ab, so dass eine für unsere Zwecke befriedigende Genauigkeit erreicht wurde.

Die Bestimmung der Bromzahlen und Molekulargewichte von Rückständen von Rhenania Spaltdestillaten ist noch im Gange. Darüber wird im nächsten Monat berichtet.

#### SCHLUSSFOLGERUNG:

Durch Bestimmung der Bromzahl nach McIlhiney und des mittleren Molekulargewichtes kann der Gehalt an ungesättigten Verbindungen in den höheren Bestandteilen von Dampfphasespaltdestillaten wahrscheinlich mit sehr guter Genauigkeit ermittelt werden.

Juni 1943.I B. ANALYSE VON SPALTDESTILLATEN, TRENNUNG  
VON  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ -OLEFINEN UND LIOLEFINEN,

(Dr. G. Verberg)

UNTERSUCHUNGSTHEMA: BEREITUNG VON HEPTEN-1.EINLEITUNG:

Da die Bereitung von Hepten-1 durch Dehydratieren von Heptanol-1 mit Schwefelsäure einen ungünstigen Verlauf hatte (siehe Junibericht 1942, Seite I-B-25), nahmen wir die Bereitung durch Pyrolyse von Heptylacetat in Angriff.

ZUSAMMENFASSUNG DER UNTERSUCHUNG:Bereitung von Heptylacetat.

Es wurde ausgegangen von rektifiziertem Heptanol-1 und rektifiziertem Essigsäureanhydrid. Letzteres hatte einen  $n_D^{20} = 1,3886$ , Siedepunkt  $138^\circ\text{C}$  (nicht-korrigiert).

310 g rektifiziertem Heptanol-1 wurden 390 g rektifiziertes Essigsäureanhydrid zugesetzt. Es entstand ein Zweisichtensystem und es trat keine merkbare Reaktion auf. Darauf wurden zwei Tropfen starke Schwefelsäure zugegeben. Das Zweisichtensystem verschwand nun bald und nach etwa 15 Minuten wurde die Flüssigkeit sehr warm. Sodann wurde eine Stunde unter einem Rückflusskühler gekocht. Nach Abkühlen wurde in Wasser ausgegossen, die obere Schicht mit Wasser, mit einer 10%-igen Sodälösung und wieder mit Wasser ausgewaschen und schliesslich auf Chlorkalzium getrocknet. Die Ausbeute an diesem Produkt betrug 420 g (nahezu quantitativ). Nach Trocknen wurde das Produkt in Vakuum rektifiziert.

Siedepunkt  $_{22} = 84^\circ\text{C}$ . Siedepunkt  $_{28} = 98^\circ\text{C}$  (nicht-korrigiert),  $n_D^{20} = 1,4150$ .

SCHLUSSFOLGERUNG:

Heptylacetat kann sehr guter Ausbeute bereitet werden durch Veresterung von Heptanol-1 mit Essigsäureanhydrid in Gegenwart einer kleinen Menge Schwefelsäure.

Juni 1943.

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

(Dr. H. A. van Westen)

A. UNTERSUCHUNGSTHEMA: ZUSAMMENSETZUNG VON 3 MUSTERN RHENANIA  
PARAFFIN.

Von der Rhenania empfangen wir 3 Fässer Paraffin, bestimmt für allgemeine Zwecke. Die Zusammensetzung dieser Grundstoffe, bestimmt nach Methode E 18, wird unten festgelegt:

Nr. (Rhenania) TMC	Tabelle 1.		
	V 1207	V 1208	V 1209
	3113	3114	3115
---	-----	-----	-----
n <sub>D</sub> <sup>70</sup>	0,7712	0,7852	0,8041
d <sub>70/4</sub>	1,4306	1,4372	1,4471
r <sub>D</sub> <sup>20</sup>	0,3341	0,3325	0,3311
Anilinpunkt, °C	110,8	119,9	124,5
Molek.gewicht	335	413	525
% C in Aromatring	0	0	1½
% C " Naphthenring	0	3½	7½
% C " Paraffinketten	100	96½	91

Von der Rhenania erhaltene Daten:	Spindel-	Leicht	Schwer
	31-Paraff.	Masch. Par.	Masch. Par.
	Ölgeh. 4%	Ölgeh. 3%	Ölgeh. 8%

Die 3 Muster haben also auseinandergehende durchschnittliche Molekulargewichte, wobei zu bemerken ist, dass der Gehalt an Aromat- und Naphthenringen bei steigendem Molekulargewicht zunimmt. Der Gehalt an Ringen ist nicht mit dem von der Rhenania angegebenen Ölgehalt in Übereinstimmung.

B. UNTERSUCHUNGSTHEMA: POLYMERISATIONSVERSUCHE MIT FRAKTIONEN  
AUS RHENANIA SPALTDESTILLAT V. 1194  
(TMC 2731).

Bei einer vorigen Untersuchung, beschrieben im Aprilbericht 1943, Seite I D-30, wurde gefunden, dass die Fraktionen 50-300°C, 100-300°C und 160-300°C in nahezu gleicher Weise polymerisierten wie das gesamte Spaltdestillat, d.h. es waren 6% AlCl<sub>3</sub> benötigt bei einer Reaktionsdauer von 8-10 Stunden. Dagegen polymerisierte die Fraktion 50-160°C bedeutend schlechter, denn bei einem AlCl<sub>3</sub>-Verbrauch von 10 Gew.% betrug die Polymerisationsdauer nicht weniger als 32½ Stunden.

Zum Vergleich sei erwähnt, dass die entsprechende Fraktion 50-160°C aus einem Balik Papan Spaltdestillat (in Amsterdam durch Spalten von ABC-Kuchen erhalten) nur 4 Gew.% AlCl<sub>3</sub> verbrauchte bei einer Polymerisationsdauer von 13 Stunden.

Auch der Unterschied in den Eigenschaften der erhaltenen synthetischen Öle ist  $\Delta$ , wie aus der untenstehenden Tabelle  $\Delta$ bedeutend ersichtlich, in die auch die Eigenschaften aufgenommen sind eines synthetischen Öles, das früher durch Polymerisation einer praktisch vollkommen olefinischen Fraktion 50-160°C erhalten wurde.

Tabelle II.  
Eigenschaften synthetischer Öle  
aus Spaltfraktionen 50-160°C.

Herkunft der Fraktion 50-160°C	Rhenania Spaltdest. V 1194	Spaltdest. von ABC-Kuchen	Spaltdest. von weissem Paraff.
E 50	42,8	43,4	35,4
V <sub>k</sub> 100°F, cS	714	720	550
V <sub>k</sub> 210°F, cS	38,6	43,3	37,9
V.I.	96	106	110
Flammpunkt PM geschl.T.	252	252	263
Farbe (Union)	1	1	1
Conradson Carbon	0,02	0,04	0,04
Asche, Gew.%	0,00	0,00	0,00
d 20/4	0,868	0,863	0,857

Aus der Vergleichung der Viskositätsindizes und der spezifischen Gewichte dieser Öle geht deutlich hervor, dass das Öl aus den Rhenania Spaltfraktionen mehr cyclische Verbindungen enthält als das aus der ABC-Spaltfraktion, und letztere wieder mehr als das Öl aus der rein olefinischen Spaltfraktion. Offenbar enthält also die Fraktion 50-160°C aus Rhenania Spaltdestillat relativ viel cyclische Kohlenwasserstoffe, oder wenigstens Verbindungen, die unter den Polymerisationsbedingungen leicht cyclisieren.

Es war nun noch erwünscht zu prüfen, ob die flüchtigsten Komponenten des Spaltdestillates, d.h. die unter 50°C siedende Fraktion, die Polymerisationsgeschwindigkeit ungünstig beeinflusst, und weiter ob die Fraktion 50-160°C vielleicht weiter in Fraktionen verschiedener Beschaffenheit zu teilen wäre.

Von der Fraktion bis 50°C., die verhältnismässig viel gelöste Gase enthielt, wurde eine Menge in einer Bombe gesammelt und dem gesamten Spaltdestillat V 1194 zugesetzt, bevor dies in der üblichen Weise polymerisiert wurde. Es war nämlich mit Rücksicht auf die Gegenwart vieler gasförmiger Komponenten (worunter sich vielleicht Butadien befinden kann) nicht möglich die Fraktion < 50°C als solche zu polymerisieren. Weiter wurde ein Polymerisationsversuch mit der Fraktion bis 100°C aus Spaltdestillat V 1194 ausgeführt. Analysendaten über diese beide Versuche sind in Tabelle 3 zusammengestellt.

Tabelle VIII.

Versuch Nr.	64	65
Grundstoff	900 g Spaltdest. V 1194 98 g Fraktion < <52°C.	1000 g Fraktion <100°C aus Spalt- dest. V 1194
Menge $AlCl_3$ (Pernis), g	60	60
" Wasser, g	0,8	0,8
Temperatur, °C	20	20
Dauer, St.	7=1/3	16
Endbromzahl	2,5	1,7
<u>Ausbeuten:</u>		
Oberschicht, Gew.%	84,6	71,9
Konzentrat 2: auf gelaugter Ober- schicht, Gew.%	75,8	78,3
Auf Reaktionsober- schicht, Gew.%	73,9	75,9
Auf Spaltdestillat, Gew.%	62,9	54,6
<u>Eigenschaften Konz. 2:</u>		
E 50	75,3	66,7
$V_k$ 100°F, cS	1304	1223
$V_k$ 210°F, cS	63,1	48,8
V.I.	104	84,5
Flammpunkt, PM geschl. T., °C	263	243
Farbe (Union)	4½	1+
Conradson Carbon Test	0,43	0,06
Asche, Gew.%	0,00	0,00
d 20/4	0,880	0,870

Versuch 64 zeigt, dass 10% Fraktion <50°C überhaupt keine hemmende Wirkung auf die Polymerisation des gesamten Spaltdestillates haben. Die Reaktionsdauer war sogar verhältnismässig kurz. Besonders nachteilige Bestandteile sind also in den sehr flüchtigen Fraktionen nicht vorhanden. Die Polymerisation der Fraktion bis 100°C (Versuch 65) dauerte zwar länger, nämlich 16 Stunden, bei einem  $AlCl_3$ -Verbrauch von 6%, aber im Vergleich zu der Fraktion 50-160°C (siehe Versuch 32 auf Seite I D 21), die nicht weniger als 10%  $AlCl_3$  verbrauchte bei einer Reaktionsdauer von 32½ Stunden, ist dieser Unterschied nicht wesentlich. Wir können also schliessen, dass besonders die Fraktion 100-160°C weniger erwünschte Komponenten enthält. Diese Folgerung ist noch durch einen Polymerisationsversuch mit der betreffenden Fraktion zu bestätigen, wonach versucht werden soll die Polymerisierbarkeit dieser Fraktion durch eine Vorbehandlung zu verbessern.

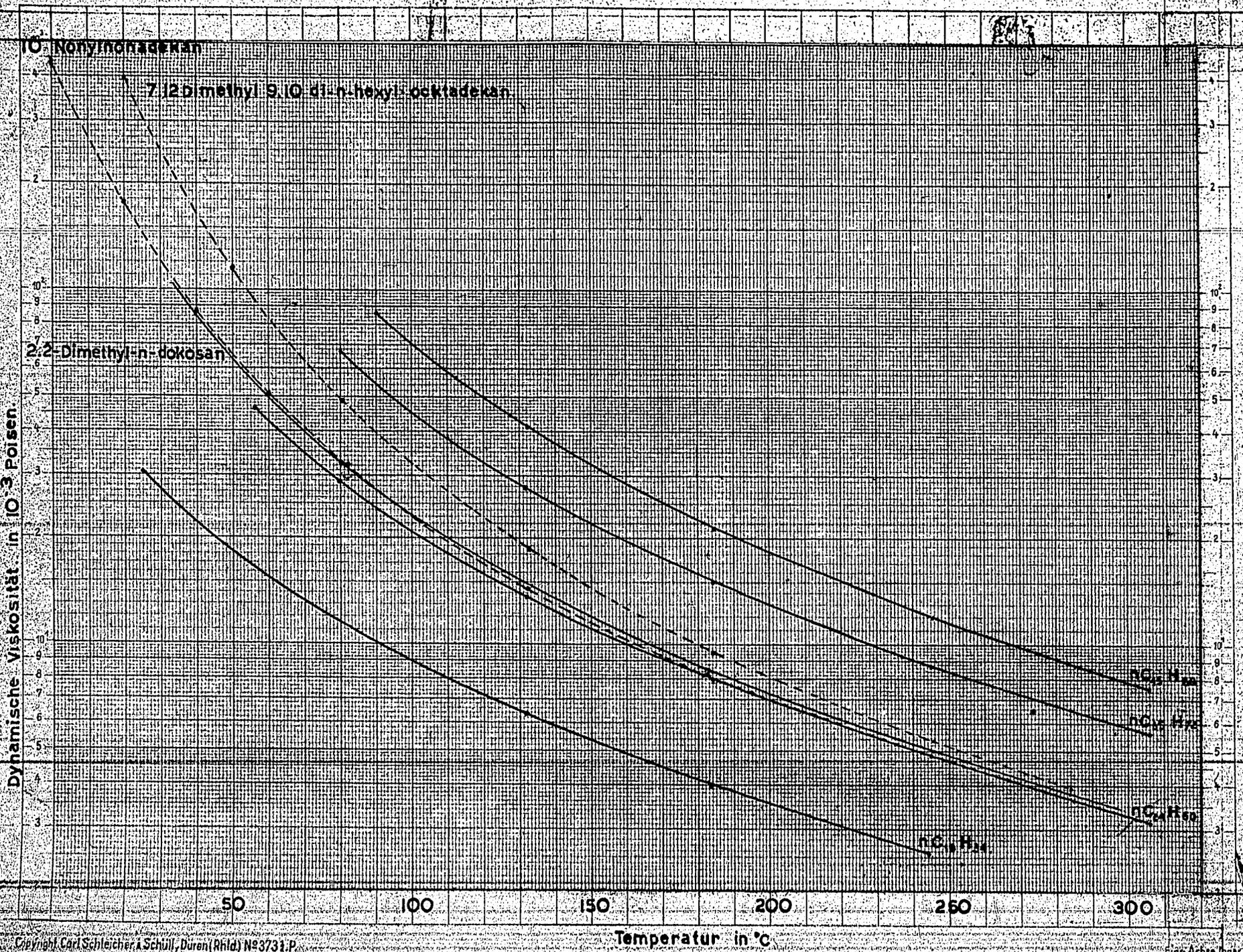
SCHLUSSFOLGERUNG:

Beim Polymerisieren von Fraktionen aus Rhenanin Spaltdestillat V 1194 hat sich herausgestellt, dass bestimmte Komponenten, welche die Polymerisation hemmen, besonders in der Fraktion 100-160°C vorkommen, während die unter 100°C siedende Bestandteile nahezu normal polymerisieren.

GEPLANTE WEITERE UNTERSUCHUNGEN:

Es soll versucht werden die Polymerisierbarkeit der Fraktion 100-160°C durch eine Vorbehandlung zu verbessern.

Es ist eine Untersuchung im Gange nach der Ursache der Erscheinung, dass einmal konzentrierte Produkte manchmal sehr schwierig zu filtrieren sind und dann dunkle aschehaltige Öle ergeben.



Juni 1943.

III. KONSTITUTION VON SCHMIERÖLEN.

(Dr. G. W. Nederbragt)

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

Im vorigen Bericht wurden die Viskositäten der verzweigten Paraffinkohlenwasserstoffe 10-Nonylnonadekan und 7,12-Dimethyl-9,10 di-n-hexyloktadekan, mitgeteilt. Bei beiden Stoffen war die Viskosität bei niedriger Temperatur höher und bei hoher Temperatur niedriger als bei den isomeren normalen Paraffinen. Zur Feststellung, ob dies auch bei anderen verzweigten Paraffinkohlenwasserstoffen der Fall ist, wurde die Viskosität von 2,2-Dimethyl-n-dokosan ( $C_{24}H_{50}$ ) gemessen.

ZUSAMMENFASSUNG DER UNTERSUCHUNG:

Die untenstehenden Dichten wurden mit Hilfe eines Pyknometers von etwa 1 cm<sup>3</sup> mit langem kalibriertem Stiel bestimmt; die Viskositäten wurden mit dem Fallkörperviskosimeter gemessen.

Dichte und Viskosität (Fallkörper) von 2,2-Dimethyl-n-dokosan  
 $C_{24}H_{50}$

<u>Temperatur</u>	<u>Dichte</u>	<u>Dyn. Visk.</u>	<u>Kin. Visk.</u>
39,9	0,7830	8,50 cp	10,86 cS
80,2	0,7565	3,26	4,31
133,2	0,7216	1,471	2,04
183,7	0,6887	0,840	1,219
245,4	0,6473	0,499	0,771
283,2	0,6193	0,380	0,614

Die Viskositäten schliessen sich denen für 70-90°C im Bericht 8975 von Dr. Masee gut an, für 80°C wird dort 3,26 cp angegeben; diese Viskosität wurde mit einer Ausströmkapillare gemessen. (Siehe Abb. 5773-2-B3).

SCHLUSSFOLGERUNG:

Im Gegensatz zu 10-Nonylnonadekan und 7,12-Dimethyl-9,10-di-n-hexyloktadekan, die bei hohen Temperaturen weniger viskos sind als die isomeren normalen Paraffine fänden wir, dass 2,2-Dimethyl-n-dokosan bis 284°C viskos bleibt als n-Tetrakosan.

GEPLANTE WEITERE UNTERSUCHUNG:

Die Viskositäten einiger Stoffe mit langen Kohlenstoffketten, die ausserdem noch ein Atom Sauerstoff enthalten, werden gemessen und mit Kohlenwasserstoffen mit ähnlicher Struktur verglichen werden.

Juni 1943.III. KONSTITUTION VON SCHMIERÖLEN.

(Dr.G.W.Nederbragt)

UNTERSUCHUNGSTHEMA: DAS CHROMATOGRAPHIEREN VON MINERALÖLEN.EINLEITUNG:

Floridin TMC 267, das bereits einige Male zur Trennung von Penna Ölen benutzt wurde, wurde nun zur Trennung eines Öles mit mehr Aromaten angewandt. Dieses aus der Sammlung des Herrn Dr. J. J. Leendertse herrührende Öl war die Tarakan Fraktion T V, die 38% C in Aromatring und 24% C in Naphtenring enthielt und ein Molekulargewicht von 305 hatte. Tarakan T V soll ziemlich viel Moleküle mit zwei Aromatringen enthalten und es lag in der Absicht festzustellen wie scharf die Trennung zwischen Ein- und Zweiringaromaten ist.

ZUSAMMENFASSUNG DER UNTERSUCHUNG:

Von der Tarakan Fraktion T V wurden 5,01 g in 20 cm<sup>3</sup> Pentan gelöst. Die Lösung wurde durch eine Säule von 60 g Floridin perkoliert und mit Pentan nachgewaschen. Das Floridin war durch Erhitzung während einer halben Stunde auf 300°C aktiviert.

Tarakan V, durch Floridin filtriert.

<u>Filtrat</u>	<u>Öl</u>	<u>n<sub>D</sub><sup>20</sup></u>
10 cm <sup>3</sup>	0,507 g	1,4792
10	0,635	1,4910
10	0,932	1,5158
10	0,646	1,5396
10	0,322	1,5701
10	0,157	1,5830
10	0,115	1,5835
10	0,079	1,5931
10	0,058	1,5968
10	0,056	1,6001
25	0,112	1,6020
25	0,086	1,6119
50	0,115	1,6176
50	0,079	1,6240

In beigegehendem Diagramm Nr. 5788-B4 ist der Brechungsindex gegen die Ausbeute aufgetragen. Da aus dem Filtrat 3,90 g Öl zurückgewonnen wurden, müssen in der Säule 1,11 g zurückgeblieben sein. Die Erde aus der Säule wurde in einem Soxhlet mit Chloroform-Methanol extrahiert. Nach achtstündigem Extrahieren war 0,89 g Eluat erhalten, das Harz wird also wohl hartnäckig festgehalten.

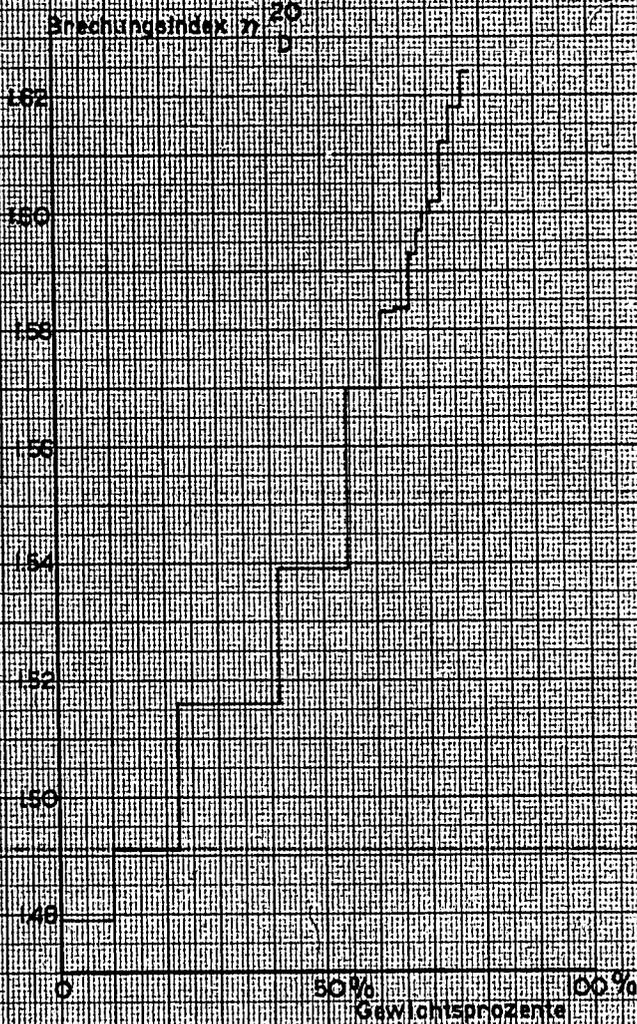
#### SCHLUSSFOLGERUNG:

Der Brechungsindex des Öles aus den hintereinander aufgefängenen Fraktionen steigt regelmässig. Es gibt keine Plateaubildung, die auf eine leichte Trennung von Aromaten mit einem und mit zwei Ringen hindeuten könnte.

#### GEPLANTE WEITERE UNTERSUCHUNG:

Durch Anwendung einer grösseren Menge Erde pro g Öl werden wir versuchen bessere Ergebnisse zu erzielen.

Brechungsindex von durch Chromatographiesäulen  
 von Tabakar-Fraktion V erhaltenen Fraktionen



Juni 1944.

III. KONSTITUTION VON SCHMIERÖLEN.

(Dr. J. J. Leondertse)

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

Wie aus früheren Monatsberichten über diesen Gegenstand ersichtlich, strebten wir bisher beim Nachweisen und Bestimmen von Chlor in Syntheseölen keine grössere Genauigkeit als 0,01 - 0,02% an. Da die Rhenania jedoch gemäss ihrem Brief Nr. 806 vom 13. März 1943 (RO 64 vom 24. März 1943) einen Chlorgehalt von z.B. 0,019% noch als "beträchtlich" bezeichnet, lag es auf der Hand zu versuchen die Empfindlichkeit unserer Methoden weiter zu steigern. Es wurden einige Versuche in dieser Richtung angestellt, wobei wir uns mehr im besondern mit der Verbesserung der Kalkmethode befassten.

ZUSAMMENFASSUNG DER UNTERSUCHUNG:

Die Empfindlichkeit der Kalkmethode in der bisher üblichen Ausführungsform ist sehr beschränkt durch die relativ geringe Ölmenge (5-10 g), die für jede einzelne Analyse gebraucht werden kann. Besonders zum Nachweis minimaler Chlormengen in der Grössenordnung einiger Tausendstel-Prozente ist es erwünscht pro Analyse eine möglichst grosse Ölmenge zu verarbeiten. Die bei Verarbeitung von 5-10 g Öl infolge der Spaltung entstehenden Mengen Kohle und andere Absetzungen auf dem Kalk sind jedoch derart, dass weitere Steigerung der Ölmenge ohne weiteres bedenklich ist.

Es lag nun auf der Hand die Absetzung von Spaltprodukten auf dem Kalk zu verhindern, indem man die Destruktion des Öls über das CaO nicht, wie üblich, ohne Luftzufuhr, sondern unter gleichzeitigem Einleiten von Luft im Reaktionsraum stattfinden lässt. Im Grunde wird die Methode hierdurch in eine perfektionierte Verbrennungsmethode verwandelt. Um die gleichmässige Verarbeitung grösserer Ölmenge zu ermöglichen, wurde das Öl durch eine Tropfvorrichtung während der Bestimmungen regelmässig in den Reaktionsraum eingeführt. Die Versuchsanordnung und die Ausführung der Bestimmungen waren übrigens den früheren gleich.

Vergleich des Chlorgehaltes nach der veränderten Methode mit dem nach der unveränderten Ausführungsform der Kalkmethode ergab für eins der Syntheseöle (Öl von Versuch Nr. 42) ein befriedigendes Resultat (jetzt 0,14%, früher 0,13% Chlor). Dabei wurde das Öl mit einer Geschwindigkeit von etwa 13 g pro Stunde verbrannt.

Nicht völlig befriedigend waren jedoch die Ergebnisse der Kontrollanalysen, die mit chlorfreien Syntheseölen, in denen bekannte Mengen Hexachlorbenzol gelöst waren (Chlorgehalt schwankend von 0,03 - 0,1%), angestellt wurden. In diesen Fällen wurde nur etwa die Hälfte des anwesenden Chlors zurückgefunden, gegen 70-90% mit der unveränderten Kalkmethode. In der Erwägung, dass die Zufuhr von Luft während der Analyse eine viel grössere Gaseschwindigkeit verursacht als bei der unveränderten Kalkmethode im CaO-Raum auftrat, verminderten wir die Zufuhrgeschwindigkeit des Öls darauf auf 5 g/St., indem ausserdem die Kalkmenge im Reaktionsrohr verdoppelt und besser über den ganzen Rohrdurchmesser verteilt wurde. Auch diese Massnahmen brachten jedoch nicht die erwünschte Verbesserung.

Übrigens hat die Ausführung der Kalkmethode in der veränderten Form Vorzüge vor der alten Form, auch dank dem Ausbleiben von Absetzungen auf dem Kalk.

#### SCHLUSSFOLGERUNGEN:

In der Absicht die Empfindlichkeit der Kalkmethode zu steigern wurde eine Veränderung in der bisher üblichen Ausführungsform dieser Methode angebracht. Die veränderte Methode, die die Analyse grösserer Ölmengen zulässt, hat einige Vorzüge vor der früheren, doch führte bei Hexachlorbenzollösungen in Syntheseölen nicht zu ganz zufriedenstellenden Resultaten. Wohl fanden wir Übereinstimmung zwischen dem Chlorgehalt eines Syntheseöls nach der veränderten und dem nach der nicht-veränderten Methode.

#### GEPLANTE WEITERE UNTERSUCHUNG:

Nacharbeiten der noch von der Rhenania zu erhaltenden Vorschrift zur Chlorbestimmung in Syntheseölen nach der Hydriermethode.

Juni 1943.

## III. KONSTITUTION VON SCHMIERÖLEN.

(M.J. van der Zijden)

UNTERSUCHUNGSTHEMA: MESSVERFAHREN FÜR OXYDATIONSBESTÄNDIGKEIT, AUSBREITUNG ÜBER METALLOBERFLÄCHEN UND KORROSION.

Oxydationsbeständigkeit:

Der im Monatsbericht über Juni 1942 (Seite III-19) schematisch dargestellte Apparat (Nr. 18807-A3) zum Messen der Oxydationsbeständigkeit von Schmiermitteln bei hohen Temperaturen ist fertig gekommen. Bei einigen orientierenden Versuchen stellte sich heraus, dass die Drehgeschwindigkeit des Apparates (80 Umdr./Min.) zu hoch ist, da das Öl der Bewegung der Schälchen, besonders wenn durch Oxydation ein wenig Verdickung aufgetreten ist, nicht genügend schnell folgen kann und die Kugel dadurch mehr oder weniger "trocken" läuft, was Anlass zu Unregelmäßigkeiten gibt. Wir werden deshalb noch eine 3:1 Verzögerung im Antriebmechanismus anbringen.

Ausbreitung über heiße Metalloberflächen.

Wir prüften mit der üblichen Apparatur noch einige fette Öle auf Ausbreitungsgeschwindigkeit, indem von diesen sowie von den im Maibericht genannten Ölen die Viskosität bei 160°C bestimmt wurde.

Die vollständigen Ergebnisse waren wie folgt:

	Viskosität bei 160°C in cS	Anzahl Sekunden benötigt für Aus- breitung von 200°C nach 120°C
Ölsäure (technisch)	2,2	28"
Paraffinum liquidum	1,8	17"
Glyzerin	2,5	"
Rüböl	4,6	136, 100, 91, 133, 101, 102, durchschn. 111"
Schmalzöl	3,7	42, 41, 44, 69, 51, 43, durchschn. 47"
Klaueöl	3,95	48, 41, 42, 40, 39, durchschn. 42"
Leinöl	3,3	97, 70, 68, 60, 62, durchschn. 63"
Spernöl	2,85	31, 31, 31, 31, 31, durchschn. 31"
Sesamöl	3,6	38, 37, 47, 36, 36, durchschn. 39"
Sonnenblumenöl	3,9	69, 61, 59, 55, 56, durchschn. 60"

SCHLUSSFOLGERUNG:

Unter den geprüften fetten Ölen gibt es einige (z.B. Spermöl, Sesamöl, Klauenöl), die eine ganz gleiche Ausbreitungsgeschwindigkeit haben wie Mineralöle von derselben Viskosität (siehe Diagramm 5759-B4 im Maibericht).

Dagegen breiten andere, besonders Rüböl (Seite III-96) und Rizinusöl (Seite III-92) sich viel langsamer aus als ihre Viskosität erwarten ließe. Die Duplizierbarkeit der Bestimmungen ist bei diesen Ölen auch viel schlechter als bei den anderen untersuchten Ölen.

GEPLANTE WEITERE UNTERSUCHUNG:

Wir werden prüfen, ob das abweichende Verhalten mehrerer fetter Öle auch auf die Oxydation zurückzuführen ist.

Korrosion:

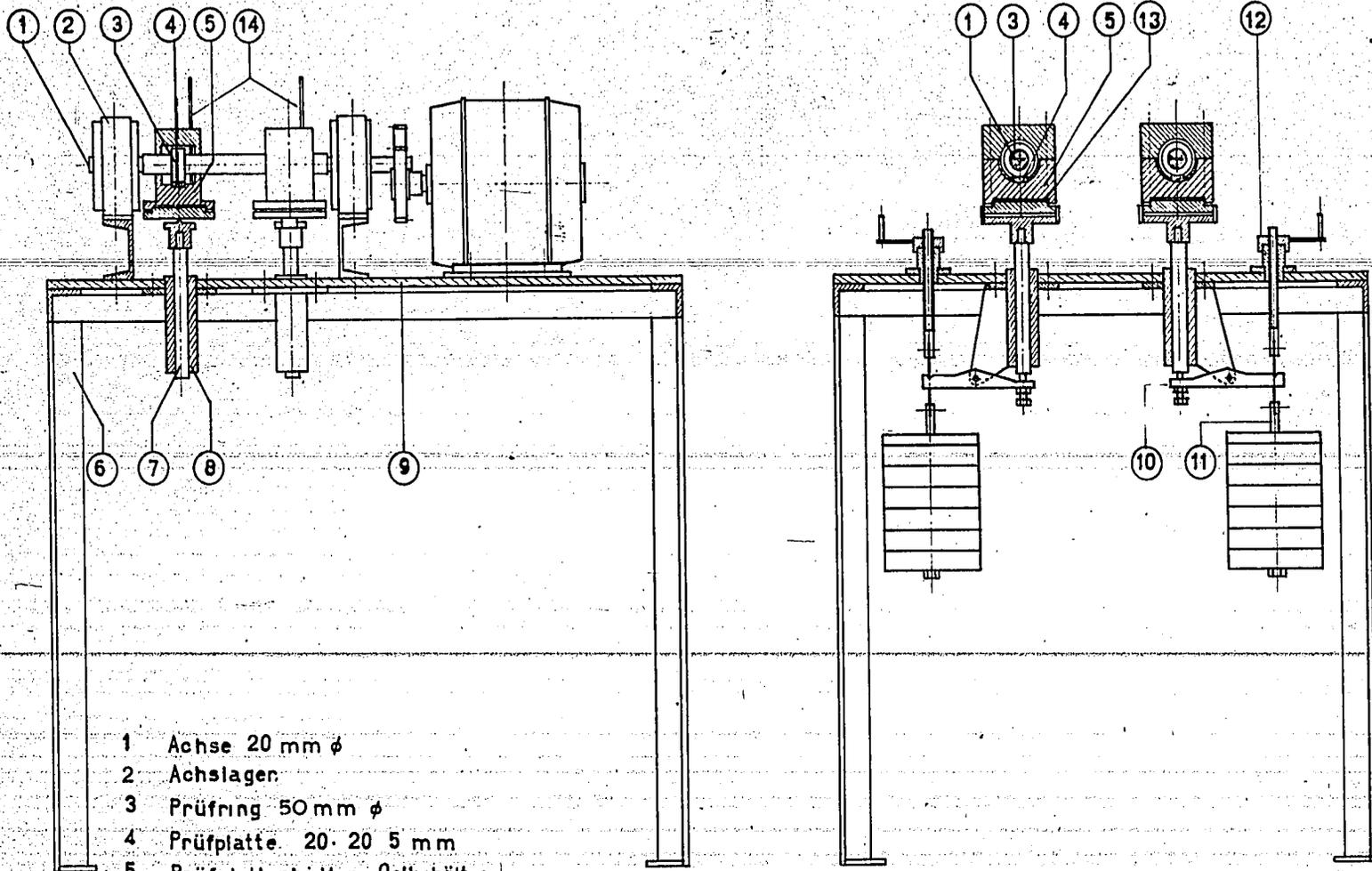
Wie bekannt, können manche Schmiermittel bei Anwendung in einem mit Lagermetallen aus Bleibronze oder Cadmiumnickel versehenen Motor zu ernsthafter Korrosion führen. Obwohl derartige Schmiermittel bei Verwendung von Lagermaterialien, die keine leicht angreifbaren Elemente enthalten, im allgemeinen nicht schädlich sind, erschien es doch erwünscht bei der Entwicklung neuer Schmiermittel dem Verhalten gegen leicht angreifbare Elemente wie Cd und Pb Rechnung zu tragen.

Wir wussten aus Erfahrung, dass Versuche, bei denen ein Stückchen Lagermetall während einer bestimmten Zeit in dem zu prüfenden Schmiermittel liegt, zu irreführenden Ergebnissen Anlass geben kann. Aus diesen Gründen wurde ein Apparat entworfen, der im Monatsbericht über Juni 1942 (Seite III-20) schematisch dargestellt worden ist. Dieser Apparat ist nunmehr in einer einigermassen abgeänderten Form (Siehe Abb. Nr. 19563-A3) fertig gekommen.

Er besteht im Prinzip aus einem drehenden Stahlring, wogegen ein Stückchen Cd-Ni-Lagermetall gedrückt wird. Das ganze befindet sich in einem geschlossenen Gehäuse, in das das Ölmuster eingebracht werden kann.

Da bei der Bereitung von Stoffen, die als Sonderschmiermittel dienen sollen, im Forschungsstadium nur kleine Mengen hergestellt werden, ist der Apparat so ausgeführt, dass für eine Untersuchung nach der Korrosion auf Cd-Ni ein Muster von 5 - 10 cc genügt.

Mit diesem Apparat wurden einige orientierende Versuche ausgeführt, wobei ein Mineralöl mit und ohne Zusatz von 1 Gew.-% Oxigsäure benutzt wurde.



- 1 Achse 20 mm  $\phi$
- 2 Achslager
- 3 Prüfring 50 mm  $\phi$
- 4 Prüfplatte 20 · 20 · 5 mm
- 5 Prüfplattenhalter - Ölbehälter
- 6 Tischfuss
- 7 Druckachse
- 8 Führungsbüchse für 7
- 9 Tischplatte
- 10 Hebel
- 11 Aufhängestange für Gewichte.
- 12 Hebevorrichtung für Gewichte.
- 13 Heizung
- 14 Thermometer

Es stellte sich dabei heraus, dass die Abdichtung mittels Filzringe ungenügend war und dass während des Versuchs vom doch schon kleinen Muster zu viel weggleckte. Dies hatte zur Folge, dass die Korrosionsziffern der vier Versuchsserien schlecht übereinstimmten. Nach Ausprobierung verschiedener Abdichtungsarten ergab sich als die einfachste Lösung die Entfernung der Filzringe und das Anbringen einer Rille an der Innenseite des für den Filzring vorgesehenen Raumes zum Rücklaufen des Öles.

Nach dieser Abänderung fanden wir bei einer Belastung von  $5\frac{1}{2}$  kg ( $1,4$  kg/cm<sup>2</sup>) als Korrosion durch ein pennsylvanisches Öl  $0,0 - 0,2$  mg und durch dasselbe Öl + 1% Ölsäure  $10,0$  mg. Die Duplizierbarkeit war in diesem Falle gut. Es wurde bei einer Temperatur von  $110^{\circ}\text{C}$  gearbeitet, die sich als die höchst erzielbare erwies. Da diese Temperatur für ein modernes Motorlager ziemlich niedrig ist, werden wir die Heizwiderstände, die jetzt je zwei und zwei ~~parallel~~ stehen, in Serie schalten.

*in SERIE                      PARALLEL*

#### GEPLANTE WEITERE UNTERSUCHUNG:

Wir werden noch eine Anzahl Versuche bei verschiedenen Temperaturen und Belastungen ausführen zur Gewinnung eines Eindrucks betr. die Brauchbarkeit des neuen Korrosionsapparates.

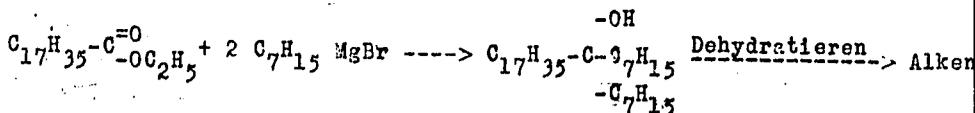
Juni 1943.

III. KONSTITUTION VON SCHMIERÖLEN.

(Dr. G. V. -berg).

UNTERSUCHUNGSTHEMA: SYNTHESE VON REINEN KOHLENWASSERSTOFFEN.Bereitung eines verzweigten alpha ischen Kohlenwasserstoffes mit einer langen Seitenkette.EINLEITUNG:

Im Monatsbericht über Mai 1942 (Seite III-12) wurde mitgeteilt, dass es die Absicht war als Beispiel eines verzweigten aliphatischen Kohlenwasserstoffes mit einer langen Seitenkette das 8-n-Heptyl-nonakosan zu bereiten. Nach dem dort festgelegten Reaktionsschema sollten wir für die Bereitung dieses Kohlenwasserstoffes von Eruksäure ausgehen. Da diese Säure unter den heutigen Verhältnissen nicht zur Verfügung steht, haben wir als den einzigen anderen verfügbaren Grundstoff mit einer grossen Anzahl Kohlenstoffatome die Stearinsäure verwendet. Mit diesem Ausgangsmaterial können wir das 8-n-Heptyl-Pentakosan nach dem folgenden Schema bereiten:



Hydrieren -> Alkan

Da unser Vorrat Stearinsäure beschränkt ist, haben wir - weil diese Reaktion im Schrifttum nicht vorkommt - zunächst einen kleinen Versuch mit dem palmitinsäuren Ester ausgeführt. Als sich dabei herausstellte, dass der Ester grösstenteils unverändert im Reaktionsgemisch blieb, beschlossen wir die Reaktion erst mit Phenylmagnesiumchlorid zu versuchen, da unser Vorrat Heptylbromid ziemlich klein ist; ausserdem ist das Reaktionsprodukt des palmitinsäuren Esters mit Phenylmagnesiumbromid ein fester Stoff, so dass er sich leicht in reiner Form isolieren lässt.

Die Reaktion von palmitinsäurem Ester mit Phenylmagnesiumbromid ist wiederholt im Schrifttum beschrieben:

Ryan & Dillon 1) bereiteten das 1.1-Diphenyl-hexadekanol-1.

Wienhaus & Treibe 2) führten die Reaktion gleichfalls aus, erwähnen aber wenig Einzelheiten.

1) Proc. Roy. Irish Acad. B 29, 235 (1911-1912) - diese Literatur ist augenblicklich nicht erhältlich.

2) Ber. 1923, 56, 1648.

Skraup & Schwamberger 3) erwähnen, dass der palmitinsäure Ester sehr langsam reagiert, so dass die Reaktion lange fortzusetzen ist.

Fierz-David 4) liessen den Ester gleichfalls lange mit dem Phenylmagnesiumbromid reagieren.

Schmidt & Hartmann 5) benutzen ein "Überss Phenylmagnesiumbromid".

Wibaut, Overhoff & Jonker 6) bereiteten das 1.1.-Diphenylhexadecanol-I, erhielten jedoch ein sehr unreines Produkt.

### ZUSAMMENFASSUNG DER UNTERSUCHUNG:

#### 1. Bereitung von 1.1.-Diphenylhexadecanol-1.

Als Ausgangsmaterial benutzten wir auf Chlorkalzium getrocknetes und danach destilliertes Brombenzol und einmal aus Alkohol umkristallisierten und danach in Vakuum über  $P_{2}O_{5}$  getrockneten palmitinsäuren Athylester.

In einen Rundbodenkolben wurden 13,4 g Magnesium, 60 ml auf Natriumdraht getrockneter Äther, sowie ein Korn Jodium eingebracht. Aus dem Tropftrichter wurde in  $1\frac{1}{2}$  Stunden eine Mischung von 81,6 g Brombenzol (0,51 Mol.) und 200 ml trockenem Äther hinzugefügt. Darauf wurde noch eine halbe Stunde nachgeführt, indem der Kolben erhitzt wurde, so dass der Äther ruhig zufließt. Sodann wurde bei Zimmertemperatur eine Lösung von 68 g palmitinsäurem Ester (0,24 Mol.) in 120 ml trockenem Äther in  $\frac{1}{2}$  Stunde zugegeben. Unter Erhitzen wurde  $\frac{1}{2}$  Stunde nachgeführt. Darauf wurde der Kolben in Eis gestellt, es wurden 150 ml Eiswasser und weiter 120 ml Salzsäure 1:1 zugesetzt. Die Ätherschicht wurde darauf von der Wasserschicht getrennt und die Wasserschicht einige Male mit Äther extrahiert. Die vereinigten ätherischen Extrakte wurden mit Wasser gewaschen. Es ist nicht empfehlenswert die Ätherschicht mit Sodälösung zu schütteln, weil dabei eine Emulsion entsteht. Nach Abdampfen des Äthers wurde der Rückstand in 200 ml Alkohol aufgenommen. Daraus wollte nichts kristallisieren. Bei Abkühlung mit Eis und Salz kristallisierte ziemlich viel aus. Dieses Produkt schmolz sehr uncharf bei 42,0 - 44,9 und war also sehr unrein. Wahrscheinlich besteht die Verunreinigung aus unumgesetztem palmitinsäurem Ester. Zur Entfernung dieser Verunreinigung wurde das Produkt in der Mutterlauge gelöst, ein gleiches Volumen Wasser und  $1\frac{1}{2}$  g KOH zugesetzt und im Dampfbad aufgeköcht. Nach Abkühlen wurde das auskristallisierte Produkt abgeseigt, ausgewaschen mit 50% Alkohol (zum Auswaschen von Kaliumpalmitat) und danach aus Alkohol umkristallisiert. Das daraus erhaltene Produkt schmolz bei 45-48°C und war also etwas reiner geworden.

3) Ann. 1928, 462, 136.

4) Helv. chim. acta 1939, 22, 82.

5) Ber. 1941, 74, 1325.

6) Rec. Trav. Chim. 1943, 62, 31.

Bei einem weiteren Versuch wurde ausgegangen von palmitinsäurem Ester, der nach 1 x Umkristallisieren aus Alkohol in Vakuum destilliert war. Weiter wurde nach Zusatz des palmitinsäuren Esters zum Phenylmagnesiumbromid noch 3 Stunden unter Erhitzung nachgeführt.

Nach Abdampfen des Äthers wurde der Rückstand eine Stunde mit einer Lösung von 1 g KOH in 200 ml 50% Alkohol erhitzt. Nachdem der Kolbeninhalt abgekühlt war, wurde abgesaugt und zweimal aus Alkohol umkristallisiert. Es wurden 46,5 g 1,1-Diphenyl-hexadecanol-1 (Theorie 94 g) erhalten, mit einem Schmelzpunkt von 48,5 - 49,4°C, also viel reiner als beim ersten Versuch. Aus der Mutterlauge konnte noch etwas vom Produkt gewonnen werden. Das 1,1-Diphenyl-hexadecanol-1 schmolz nach wiederholtem Umkristallisieren aus Alkohol bei 48,7 - 49,4°C.

Im Schmelzbereich sind Schmelzpunkte zwischen 43 - 49°C erwähnt.

Aus unseren Versuchen ist ersichtlich, dass es sich empfiehlt den Ester längere Zeit mit dem Phenylmagnesiumbromid reagieren zu lassen.

## 2. Bereitung von n-Heptylbromid.

Analog der von Asmus 1) beschriebenen Bereitung von Oktylbromid haben wir Heptanol-1 mit 48%-igem HBr in Gegenwart von Schwefelsäure in n-Heptylbromid umgesetzt. Die 48%-ige HBr-Lösung wird erhalten indem man in eine Mischung von 250 g Wasser, 750 g Eis und 600 g Brom einen schnellen Strom SO<sub>2</sub> derart einleitet, dass die Gaseinfuhr unter der Bromoberfläche ausmündet; sobald die Flüssigkeit eine gelbe Farbe angenommen hat, wird die SO<sub>2</sub>-Einfuhr eingestellt und darauf destilliert. Vom Destillat wurde der farblose Teil, der zwischen 125 und 126°C Übergang, benutzt zum Kochen mit Heptanol-1 während 6 Stunden unter einem Rückflusskühler. Nach Aufarbeitung und Vakuumdestillation wurde in einer Ausbeute von 80% ein Produkt mit einem  $n_D^{20} = 1,4501$  und Siedepunkt  $t_D = 80^{\circ}C$  erhalten.

Die Bereitung kann statt mit HBr-Lösung auch sehr gut mit gasförmigem HBr nach der Methode von Ruhoff (s. 2) durchgeführt werden.

## 3. Bereitung von n-Heptylmagnesiumbromid.

In der Einleitung bemerkten wir, dass die Reaktion von palmitinsäurem Ester mit Heptylmagnesiumbromid wenig Erfolg hatte. Durch die unter 1) beschriebene Untersuchung ist die Ursache, wenigstens teilweise, aufgeklärt. Sehen wir dabei doch, dass der Ester längere Zeit mit der Grignardverbindung reagieren muss. Es kommt nunmehr die Frage

1) Organische Synthesen, (1937), 24.

2) J. Am. Chem. Soc. 1934, 56, 2784.

auf inwiefern sich aus Heptylbromid das Heptylmagnesiumbromid gebildet hat.

Aus der Literatur (u.a. Johnson & Adkins 1), Gilman c.s. 2) und Gilman & McCracken 3)) geht hervor, dass Heptylbromid sich ganz gut grignardieren lässt.

Bei unseren Versuchen wurde zu 50 ml auf Natriumdraht getrocknetem Äther und 2,7 g Magnesium eine Lösung von 20 g Heptylbromid in 25 ml Äther unter Rühren hinzuge-tröpfelt. Nachdem das Ganze während einer Woche unter Stickstoff gestanden hatte, stellte sich bei Titration heraus, dass 55% in die Grignardverbindung umgesetzt waren. Obwohl uns bekannt ist, dass diese Umsetzung stark von der Natur des verwendeten Magnesiums beeinflusst wird, haben wir keine weiteren Versuche mehr angestellt, da augenblicklich keine anderen Magnesiumsorten erhältlich sind.

1) J. Am. Chem. Soc. 1932, 54, 1943.

2) J. Am. Chem. Soc. 1929, 52, 1576.

3) J. Am. Chem. Soc. 1923, 45, 2464.

Juni 1943.V. PAPIERLEIMUNG.

(Drs. H. J. Tadoma)

UNTERSUCHUNGSTHEMA: PAPIERLEIMUNG MIT LUBEX UND DARAUS ERHALTENEN PRODUKTEN.ZUSAMMENFASSUNG DER UNTERSUCHUNG:1. Emulgierung.

In den letzten Wochen wurden beim Emulgieren von Firnagral-SO<sub>2</sub>-Konzentraten und von Firnagral-Destillationsrückständen weniger gute Resultate erzielt. Obwohl die Emulsionen noch genügend fein verteilt sind, zeigen sie doch eine starke Neigung zum Absetzen. Dabei entstehen dann zwei Schichten; die obere ist klar, aber dunkelfarbig, die untere ist gelbbraun und enthält die dispergierten Teilchen. Es handelt sich hier um eine andere Erscheinung als die Ausflockung einer Emulsion, denn durch Schütteln könnte die disperse Phase wieder gut verteilt werden.

Es ist nicht ganz klar welchem Umstände diese Abweichung zuzuschreiben ist. Ein Unterschied mit den früher bereiteten guten Emulsionen ist, dass in letzter Zeit eine andere Sorte Kolophonium verwendet wurde. Man darf jedoch nicht ohne weiteres sagen, dass die Abweichung hierdurch verursacht wird, denn mit dieser letzten Partie wurden auch einige sehr gute Emulsionen hergestellt. Wir wollen diese Abweichung näher studieren indem wir zunächst einige Emulgierversuche mit verschiedenen Kolophoniumsorten anstellen und, falls dies nicht den erwünschten Erfolg hat, genau den Einfluss von Temperatur und Alkalimenge, bzw. Karbonatgehalt der verwendeten Lauge prüfen.

2. Maschinenversuche.

- a. Wir verfügten über eine kleine Partie ungebleichter Sulfitzellulose (Sulfitzellulose 3), die sich bei Versuchen auf dem Handsieb als nicht leicht zu leimen erwiesen hatte. Damit wurde ein einziger Maschinenversuch angestellt, wobei 4% Firnagral-SO<sub>2</sub>-Konzentrat zugesetzt wurde. Der geleimte Stoff liess sich gut verarbeiten, aber ein grosser Teil der Emulsion hatte sich so schlecht an der Faser gebunden, dass das Rückwasser stark milchartig wurde. Die Retention war dann auch gering; von den zugesetzten 4% wurde bei Analyse nur 1,3% im Papier zurückgefunden. Die Wasserdurchlässigkeit betrug 47 Sek., also weniger als bei den Handsiebversuche (zugesetzt 3%, Analyse 1,1%, Leimung 60 Sek.). Zur Erzielung einer Leimungszeit von 60 Sek. müsste über 4% Konzentrat zugesetzt werden, aber in Anbetracht der geringen Retention ist zu befürchten, dass dann auf der Maschine Schwierigkeiten auftreten werden, wie Koagulieren der Emulsion zwischen den Fasern oder Fattwerden des Siebes. Ausserdem kann diese Zellulose mit 1,3% Kolophonium bereits genügend gekümt werden. Zu schliessen ist, dass die Leimung mit Lubex sich für diese Sorte Zellulose nicht eignet.

b. Um beurteilen zu können inwiefern Lubex für die Leimung von Altpapier zu benutzen wäre, wurde eine Rolle aus Papierabfall verfertigte Papp verwendet. Diese wurde bis knotenfrei gemahlen, aber danach erwies sich der Mahlungsgrad als zu hoch (66° Sch.) zur Verwendung auf unserer Rundsiebmaschine. Durch Mischen mit Sulfitzellulose (Nr.2) niedrigen Mahlungsgrades (18° Sch.) wurde im Verhältnis 2 Teile Sulfit auf 1 Teil Altpapier (33° Sch.) eine brauchbare Mischung erhalten. Zu bemerken ist, dass dies die Sulfitzellulose ist, wovon wir früher fanden, dass sie sehr schwer zu leimen war. Es stellte sich jedoch heraus, dass diese Mischung bei Zusatz von etwa 1½% Emulsion gut geleimt werden konnte. Hintereinander wurden aus diesem Grundstoff (2 Sulfit + 1 Altpapier) auf der Maschine ein nicht-geleimtes, ein mit 1½% Firnagralkonzentrat geleimtes und ein mit 1½% Kolophonium geleimtes Papier hergestellt.

Da im Altpapier bereits Leimstoffe anwesend waren, betrug die Wasserdurchlässigkeit des nichtgeleimten Papiers bereits 10 Sek. Bei den geleimten Papieren wurde sie:

Firnagralkonzentrat	157 Sek.
Kolophonium	143 Sek.

Offenbar kann bei diesem Grundstoff die Lubex-Leimung wohl angewandt werden. Bei der mechanischen Prüfung stellte sich jedoch heraus, dass das Papier mit Lubex schwächer geworden war:

	Bruchlänge (km)		Dehnung bei Bruch (%)		Falzzahl	
	L. 1)	B. 2)	L.	B.	L.	B.
Nichtgeleimt	5,5	3,3	1,4	2,4	52	34
Firnagralkonz. 1½%	4,7	2,5	1,4	2,4	67	23
Kolophonium 1½%	5,5	3,1	1,9	2,8	156	69

1) in Längsrichtung,  
2) in der Breite

c. Schliesslich wurde ein Versuch angestellt mit gebleichter Sulfitzellulose (Nr.1). Es wurde mit 1% Kolophonium oder 1% Firnagralkonzentrat geleimt.

Unsere Erfahrungen mit diesem Grundstoff auf dem Hand-sieb entsprechend wurde mit 1% Harz eine Leimungszeit von 59 Sek. erreicht (Gehalt 0,76%). Mit dem Lubex betrug diese Zeit 26 Sek. (Gehalt 0,87%). Zur Erzielung einer genügenden Leimung ist also mehr Lubex als Kolophonium anzuwenden, obwohl die Retention sehr gut ist. Wir werden diesen Versuch mit 2% Lubex wiederholen.

Bei der mechanischen Prüfung ergab sich, dass das Papier mit Lubex dieses Mal in Falzzahl und Dehnung nicht nennenswert abwich, doch in Falzzahl wohl zurückgegangen war.

	Bruchlänge (km)		Dehnung bei Bruch (%)		Falzzahl	
	L.	B.	L.	B.	L.	B.
Nichtgeleimt	4,7	3,1	2,3	3,7	88	51
1% Kolophonium	5,1	3,4	2,0	3,7	97	47
1% Firnagral- konz.	5,1	3,3	2,1	3,2	52	27

Zusammenfassend kann aus den Maschinenversuchen auf unsrer Rundsiebmaschine vorläufig geschlossen werden, dass die Leimung mit Lubex eine gute Leimfestigkeit geben kann auf leicht zu leimenden Grundstoffen wie Kraft- und gebleichter Sulfitzellulose (wehrscheinlich auch auf Holzschliff). Mit schwer zu leimenden Stoffen wie ungebleichter Sulfitzellulose könnte kein gutes Ergebnis erzielt werden. Was die mechanischen Eigenschaften betrifft ist damit zu rechnen, dass diese bisweilen durch die Leimung mit Lubex ungünstig beeinflusst werden können; dies gilt besonders für die Falzzahl.

### 3. Chemische Umsetzung.

Wie bereits früher berichtet, liess voltolisiertes Firnagral sich sehr gut emulgieren und leimte etwas besser als unbehandeltes Firnagral. Es wurde nun auch noch eine Mischung von Firnagral mit 20% Kolophonium (wie für die Emulgierung üblich) voltolisiert. Das Produkt liess sich sehr gut emulgieren und leimte etwas besser als das einzeln voltolisierte Lubex.

Der erzielte Leimungseffekt war jedoch noch bedeutend geringer als der von Firnagral-SO<sub>2</sub>-Konzentrat. Da diese Behandlung ziemlich kostspielig ist, kommt sie für unseren Zweck weiter nicht in Betracht. Zu bemerken ist, dass das Voltolisationsprodukt von Lubex + Harz deutlich viskoser war als eine Mischung von voltolisiertem Lubex mit Kolophonium und bestimmt viel viskoser als Lubex-Harz-Mischungen ohne weiteres. Das betreffende Produkt war bei Zimmertemperatur ganz fest und sogar ein wenig spröde, gleich wie Kolophonium. Vielleicht könnte es für andere Zwecke als Ersatz von natürlichem Harz dienen.

### SCHLUSSFOLGERUNGEN:

Bei Anwendung einer neuen Sorte Kolophonium trat bei Emulgierung von Firnagral-SO<sub>2</sub>-Konzentrat und Firnagraldestillatrückstand manchmal ein Absetzen der dispergierten Teilchen auf; es steht noch nicht fest, ob dies durch die angewandte Kolophoniumsorte verursacht wird.

Bei Leimung einer ungebleichten Sulfitzellulose, die auf dem Handsieb weniger gute Resultate ergab, wurden bei einem Maschinenversuch noch niedrigere Leimungszahlen erhalten. Ein weiterer Maschinenversuch wurde ausgeführt zur Prüfung ob Lubex zum Leimen von Altpapier brauchbar ist; als Grundstoff wurde 1

Teil Altpapier : 2 Teile schwer leimbare Sulfitzellulose gewählt. Wie sich herausstellte wird mit Lubex eine gute Leimung erhalten; die mechanischen Eigenschaften gingen jedoch zurück. Schliesslich wurde noch ein Versuch ausgeführt mit einer gebleichten Sulfitzellulose, die mit 1% Kolophonium, bzw. 1% Firnagralkonzentrat geleimt wurde.

Aus diesen und anderen in früheren Berichten erwähnten Maschinenversuchen geht bis jetzt hervor, dass leicht leimbare Grundstoffe wie Kraft- und gebleichte Sulfitzellulose sehr gut mit Lubex geleimt werden können; in manchen Fällen werden die mechanischen Eigenschaften durch das Lubex ungünstig beeinflusst.

Es wurde weiter gefunden, dass bei Voltolisierung einer Mischung von Firnagral + 20% Kolophonium ein Produkt erhalten wird, das einen etwas besseren Leimeffekt aufweist als voltolisiertes Firnagral allein. Da die Leimwirkung noch bedeutend geringer ist als von Firnagral-30,-Konzentrat wird dieses, durch die Voltolisierung kostspielige, Produkt nicht für Papierleimung in Betracht kommen können; vielleicht gibt es für dieses bei Zimmertemperatur feste, einigermaßen spröde Produkt andere Anwendungsmöglichkeiten.

#### GEPLANTE WEITERE UNTERSUCHUNG:

1. Prüfung der Ursache der weniger guten Emulgierung.
2. Maschinenversuch mit 2% Konzentrat auf gebleichte Sulfitzellulose.
3. Maschinenversuche auf der Längssiebmaschine im "Laboratorium voor Technische Botanica" in Delft.

Juni 1943.

**VI. DIE KONTINUIERLICHE HERSTELLUNG VON  
KALKSEIFENFETTEN.**

=====  
(Dipl.-Ing. R. de Bruyn)

EINLEITUNG:

Die chargenmässige Herstellung von Kalkseifenfetten geschieht, ganz gleich ob die Produktion teilweise in einem Autoklav vorgenommen wird oder nicht, etappenweise.

Zunächst findet die Verseifung der Fettsäuren mit Kalk unter Zurückbehaltung eines Teiles des Öles, also in einem Ölmilieu, statt, und wird der gewünschte Säuregrad eingestellt.

Dann folgt das Verdünnen dieser Fettmasse mit dem zurückgehaltenen Öl und das Kühlen unter Ausrühren in der Ausrührpfanne, wobei der Fettkocher nach seiner Erfahrung den Wassergehalt einstellt.

Schliesslich wird das Fett abgelassen.

Es erscheint einem auf dem ersten Blick nicht gerade schwierig ein derartiges Verfahren kontinuierlich auszuführen, aber weil man ja doch immer mehrere Sorten herstellt, müsste man dann fortwährend auf andere Qualitäten umstellen, wodurch die Vorteile einer kontinuierlichen Herstellung grösstenteils verloren gehen würden.

Nun haben aber Versuche uns gezeigt, dass der Wassergehalt nur eine Funktion der Seifenmenge ist und nicht des Seifenprozentsatzes.

Das heisst, dass, wenn man ein Kalkfett mit richtigem Wassergehalt mit Öl verdünnt, der Wassergehalt richtig bleibt.

Es ist demnach möglich ein hochprozentiges "Stammfett" herzustellen und dieses Fett nach Belieben zu verschiedenen Sorten zu verdünnen.

Weiterhin haben Versuche uns gezeigt, dass man Kalkfette ausgezeichnet ganz im geschlossenen Gefäss herstellen kann.

APPARATUR:

Auf Grund dieser Erfahrungen erachten wir eine kontinuierliche Produktion möglich in einer Weise, wovon beiliegendes Schema (Abb. 13608-A2) ein Bild ergibt.

Man pumpt aus einem Vorratsbehälter (2) geschmolzene Fettsäuren und aus einem zweiten Vorratsbehälter (4) eine Mischung von Öl und Kalk in einer Autoklav (3), in welchem die Verseifung bei einer Temperatur von etwa 195°C und 20 Atü stattfinden kann.

Das Verhältnis Kalk zu Öl ist so gewählt, dass bei Neutralisierung des Kalkes gerade ein 30-prozentiges Fett entsteht:

Zwecks Einstellung des gewünschten Säuregrades ist die Fettsäurepumpe (5), wie im Übrigen auch die Pumpe für die Kalk-Öl-Mischung (6), mit einer Feineinstellung versehen.

Aus dem Autoklav fließt also ein 30-prozentiges Fett, das 2 Mole Wasser pro Mol Seife enthält.

Da nun das günstige Verhältnis, das, wie gesagt, nicht vom Seifengehalt abhängig ist, niedriger liegt, muss Wasser entfernt werden.

Dazu dient der Trockner (9). Hiermit kann man einen derartigen Teil der Autoklavlieferung vollständig trocknen durch freie Expansion bei 195°C, dass die Gesamtlieferung gemischt den richtigen Wassergehalt erhält, oder man kann den ganzen Strom durch den Trockner führen und partiell trocknen, indem man einen empirisch festgestellten niederen Druck als den Dampfdruck bei 195°C im Trockner einstellt.

Im ersten Falle steht der Trockner also im Seitenstrom, im zweiten Falle in dem einzigen Hauptstrom des Stammfettes.

Die konzentrierte Fettmasse gelangt nach dem Trocknen in die Rührkühler (14), deren 4 Stück hintereinander geschaltet sind. In diesen wird das Stammfett nach Belieben verdünnt und ausgerührt.

Die Hydratierung findet in diesen Kühlern unter Druck statt.

Es liegt in der Absicht die Verseifung bei 195° stattfinden zu lassen um nach Verdünnung auf eine Temperatur von etwa 160° zu kommen und bei etwa 80° abzulassen.

Der Druck muss überall so hoch sein, dass sich nirgends Wasserdampf bilden kann; der Druck wird mit dem Ablassventil (18) geregelt.

Die Erwärmung des Autoklaves und des Trockners geschieht mit heissem Öle.

Die Kühlung der "Rührkühler" erfolgt durch eine sich kaltsiedende Flüssigkeit, deren Höchsttemperatur durch einen Manostat geregelt wird. (Dazu dienen die Thermostaten (16)).

Die Rührgeschwindigkeit und sogar die Rührzeit in den Rührkühlern sind im weitgehendsten Masse veränderlich.

Dem Verdünnungsöl, das mit der einstellbaren Pumpe (12) aus einem Vorratsbehälter (11) gefördert wird, kann man nach Belieben Farbstoff, es sei roten oder gelben, und sogar freie Fettsäuren zugeben um die Qualität des Endproduktes zu ändern.

Im kurzen besteht also das Verfahren darin, dass man eine konstante hochprozentige Fettmasse mit richtigem Säuregrade und Wassergehalt kontinuierlich herstellt, und diese Masse nach Bedarf zu den gewünschten Qualitäten verdünnt und ausgerührt.

001079

VI - 3 -

Eine Apparatur nach dem beiliegenden Schema (18608-A2) ist gebaut und jetzt in unserer Fettfabrik aufgestellt.

GEPLANTE UNTERSUCHUNG.

Zur Zeit werden die Kinderkrankheiten der Konstruktion behoben und Pumpen und Manostaten geprüft und geeicht.

Dann wird die Apparatur isoliert und angestrichen, wonach die ersten Versuche eingeleitet werden können.

Dampfzufuhr  
bei 130°C

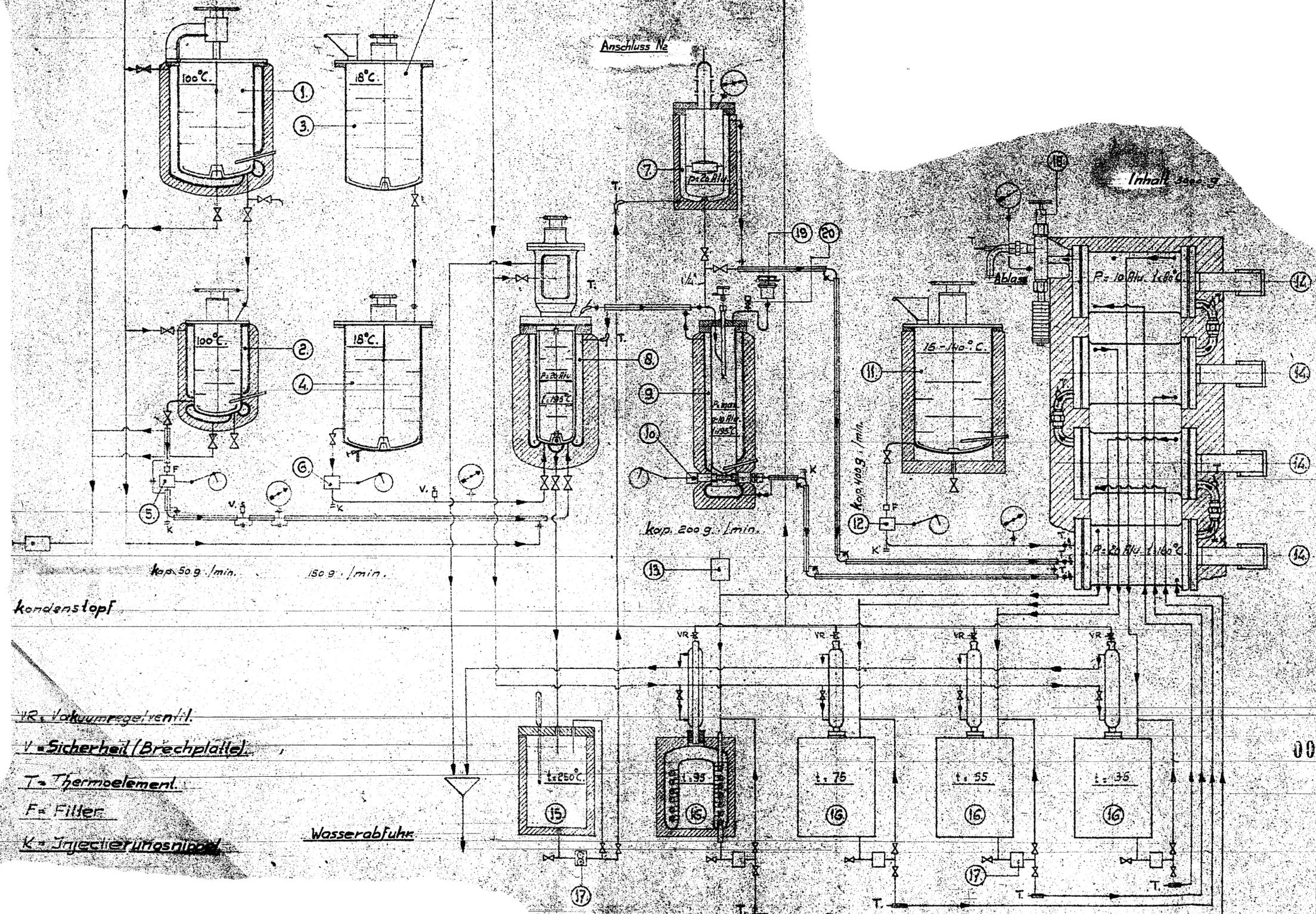
Wasserszufuhr

Abwasseranschluss

75 g. Öl  
2 1/2 kg.  
36 g. Kalk  
Mischung

Anschluss Ne

Inhalt 250 g



25	1	Magn. Ventil	
13	1	Druckregler	
18	1	Reduzierventil	
17	5	Zahnradpumpe	bei 200 Umdr./min. G.
16	4	Thermostat	
15	1	Thermostat	
14	4	Ausrührkühler	Inh. ± 2.7 L
19	4	Puffer	
12	1	Plümperpumpe für Verdünnungsöl	± 2.15 L/h (max.)
11	1	Öl-Wartebehälter	Inh. 15 L
10	1	Plümperpumpe	31 L/h (max.)
9	1	Trockner	
8	1	Autoklav	Inhalt 4 kg.
7	1	Puffer	Inhalt 4 L
6	1	Plümperpumpe für Kalk-Öl-Mischung	± 8 L/h (max.)
5	1	Plümperpumpe für Fallsäure	± 2.7 L/h (max.)
4	1	Wärmebehandler für Kalk-Öl-Mischung	Inhalt ± 15 L
3	1	Wärmebehandler für Kalk-Öl-Mischung mit Öl	Inhalt ± 15 L
2	1	Wärmebehandler für Fallsäure	Inhalt ± 4 L
1	1	Wärmebehandler für Fallsäure	Inhalt ± 17 L
Zahl		Verzeichnis	Inhalt 1/10 Kapazität

001080

Kondenstopf

VR = Vakuumregelventil.

V = Sicherheit (Bruchplatte).

T = Thermoelement.

F = Filter.

K = Injektionsnippel.

Wasserabfuhr

001080

**L.B.P.M.A.**

TEEKING 18608-A2

SCHAAL

Benaming: INSTALLATION FÜR KONTINUIERLICHE FETTBEREITUNG

Onderwerp: *Schmelze*

GET: J.G. *Kacont*