

001081

30 / 1436
46

G E H E I M .

Amsterdamer Laboratorium der N.V. De Bataafsche
Petroleum Maatschappij

Monatsbericht über Juli 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.	90
B	Analyse von Spaltdestillaten, Trennung von α ; β ; γ und Di-Clefinen.	- -
C	Einfluss von Spaltbedingungen auf die Polymerisationsfähigkeit und Viskosität der Synthesenle.	- -
D	Einfluss der Polymerisationsbedingungen auf die Synthese.	48-53
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.	127-139
IV	Voltolisierung.	- -
V	Papierseimung.	63-66
VI	Die kontinuierliche Herstellung von Kalkseifen-fetten.	4

Juli 1943.

I. A. ANALYSE UND KENNZEICHNUNG VON FESTEN
 PARAFFINKOHLWASSERSTOFFEN.

(Dr. J. J. Leendertse)

Da es nach Aussage des Herrn Prof. Zerbe nicht wahrscheinlich ist, dass die Muster ölfreies Paraffin, die für die Strukturuntersuchung des Paraffins von der Rhenania eingesandt werden sollten, uns bald erreichen werden, wurde beschlossen diese Untersuchung an Hand von drei Paraffinen fortzusetzen, welche die Rhenania uns vor einigen Wochen für Spaltzwecke zukommen liess (Rhenania Nr. V 1207 - V 1208 - V 1209, bzw. TMC Nr. 3113, 3114, 3115).

Auf Wunsch des Herrn Prof. Zerbe wird dabei der neuerlich durch Gross & Grodde veröffentlichten ¹⁾ Methode zur Kennzeichnung von Paraffinen besondere Aufmerksamkeit gewidmet werden.

Wir stellen uns vor:

1. zunächst die Ausführungsweise dieser Kennzeichnungsmethodik einer kritischen Betrachtung zu unterwerfen, u. a. in der Absicht uns eine Vorstellung zu machen von der Reproduzierbarkeit der Ergebnisse und der Genauigkeit, mit der die Ausführungsvorschriften eingehalten sind;
2. die wirkliche Bedeutung der Kennzahlen von Gross & Grodde zu prüfen an Hand der Ergebnisse genauer Gruppenanalysen der Produkte (genaue Elementaranalyse, eventuell vor und nach Hydrieren, Molekulargewicht und Parachor);
3. die Resultate der genauen Gruppenanalyse für die früher geplante Revision der Waterman Analyse für Paraffine zu benutzen.

Mit der experimentellen Arbeit für Punkt 1. haben wir bereits angefangen. Zunächst wurden die verfügbaren Mengen der oben erwähnten Produkte V 1207 - V 1208 - V 1209 (je etwa 100 kg) homogenisiert, wonach ein representatives und für Analysenzwecke geeignetes Muster genommen werden konnte.

Daneben wurden die für die Trennungen nach Gross & Grodde benötigten Mengen Dichloräthan, wovon uns nur ein technisches Produkt zur Verfügung stand, durch Destillation gereinigt. Auch die fraktionierte Kristallisation forderte einige apparative Vorbereitungen, die uns wegen Materialmangel ziemlich viel Zeit kosteten.

Auf Grund einer Mitteilung des Herrn Prof. Zerbe, dass die in der Praxis erhaltenen Paraffinfraktionen ohne weitere Destillation genügend eng seien zu fraktionierter Kristallisation nach G. & G., verzichteten wir zunächst auch auf weitere Destillation und schritten gleich zu den Kristallisationen. Bei Muster V 1208 wurde die Trennung nach G. & G. auf vier verschiedene Mengen angewandt, zwei davon wurden ohne weiteres der Kristallisation unterworfen, bei den beiden anderen liessen wir jedoch die von G. & G. genannte Terrana-Behandlung des Paraffins den Kristallisationsversuchen vorangehen. Auf diese Weise wollen wir einen Eindruck von der Reproduzierbarkeit und vom Einfluss der Terrana-Behandlung gewinnen. Eine eingehendere Berichterstattung folgt nach Beendigung dieser Bestimmungen.

¹⁾ Oel und Kohle 1943, 38, 419.

Juli 1943.

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

(Dr. Ir. H. A. van Westen)

UNTERSUCHUNGSTHEMA: UNTERSUCHUNG BETR. DIE ENTSTEHUNG UND ZUSAMMEN-
SETZUNG VON ASCHEBESTANDTEILEN IN SYNTHETISCHEN
ÖLEN.

EINLEITUNG:

Bei der Polymerisationsarbeit für die Rhenania kam es einige Male vor, dass die erhaltenen synthetischen Öle einen merklichen Aschengehalt aufwiesen, indem gleichzeitig die Farbe dunkler war als man erwarten würde. Diese Erscheinung war oft mit sehr schwierigem Filtrieren des mit Terrana konzentrierten Zwischenproduktes (Konzentrat 1) verbunden. Das Filter musste oft ersetzt werden, da es sich immer wieder mit einer äusserst dünnen Schicht eines gelatinösen Stoffes verstopfte. Vollständigkeitshalber sei erwähnt, dass die Erscheinung der schwierigen Filtrierbarkeit oft auftritt, aber nicht immer die Entstehung eines aschehaltigen Öls herbeiführt. Auch wurde bisher kein aschehaltiges Öl erhalten bei Versuchen mit Balik Papan Spaltdestillaten, hingegen wohl mit Rhenania Destillaten.

Da letztgenannte Spaltdestillate bei Polymerisation synthetische Öle mit einer merklich höheren Viskosität (60 - 70°E) als die aus B.P. Spaltdestillat (etwa 35°E) ergaben, vermuteten wir, dass während der Aufarbeitung der viskosen Rhenania Produkte mitunter eine Abweichung eintreten kann, z.B. beim Absetzen von Schlamm, bei der Behandlung mit Lauge oder bei der Laugeabsetzung. Untenstehend folgen einige Beispiele von bisher erhaltenen aschehaltigen Ölen, die alle eine hohe Viskosität und eine dunkle Farbe aufweisen:

Ver- such Nr.	Siehe Seite	Versuchsdaten	E 50	C. C.	Asche Gew. %	Farbe
39	ID 31	Fraktion 160-300°C aus Spalt- destillat V 1194	65,4	1,09	0,31	4½+
42	ID 26	"Gutes" Rhenania Spaltdestil- lat TMC 2686 (Rhen. 75044-7/10 V 1194)	72,9	0,85	0,25	5 -
45	ID 33	Spaltdestillat V 1194 mit Rhenania-AlCl ₃	61,5	0,88	0,27	5
58	ID 40	Spaltdestillat V 1194 + Hexadien 1-5	74,3	1,46	0,75	5 +

Weiter wurden bei einer Untersuchung nach dem Einfluss der Rührgeschwindigkeit bei der Polymerisation (siehe Seite I D - 41 -) drei Öle erhalten (Versuche Nr. 61, 62 und 63), die einen wechselnden Aschengehalt aufwiesen. Da die Zwischenprodukte dieser Versuche noch anwesend waren, wurden diese einer näheren Prüfung unterzogen um möglicherweise einen Einfluss der Aufarbeitungsweise zu ermitteln. Gleichzeitig wurden einige Sonderversuche (Nr. 67 und 68) ausgeführt, wobei insbesondere der Methode der Laugebehandlung Aufmerksamkeit geschenkt wurde.

ZUSAMMENFASSUNG DER UNTERSUCHUNG:

Die Versuche Nr. 61, 62 und 63 wurden mit Rhenania Spaltdestillat V 1194 und 6% $AlCl_3$ (Pernis) bei $20^\circ C$ und mit einer Rührgeschwindigkeit von 600, bzw. 800 und 1000 Umdr./Min. ausgeführt. Von den Polymerisationsoberschichten, den Laugungsoberschichten und den Konzentration I wurden nun die Conradson Carbon Zahl und der Aschengehalt bestimmt, während ausserdem die in den beiden erstgenannten Produkten vorhandene Asche analysiert wurde. Die Resultate sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Tabelle 1.

Aschengehalt und Aschezusammensetzung von Zwischenprodukten.

Versuch Nr.	61	62	63
Polymerisationstemperatur, $^\circ C$	20	20	20
Rührgeschwindigkeit, Umdr./Min.	600	800	1000
Reaktionsdauer, Stunden	9	9	9
Dauer Schlammabsetzung, Stunden	15	18	24
Dauer Laugeabsetzung, Stunden	44	24	16
<u>Polymerisationsoberschicht.</u>			
Conradson Carbon Zahl	1,11	0,96	0,86
Aschengehalt, Gew.%	0,80	0,66	0,61
Säurezahl	20	20	16
Aschezusammensetzung			
Al_2O_3 , Gew.%	97,5	96,5	98
Fe_2O_3 , " "	2,5	3,5	2
Cl, " "	Spur	Spur	Spur
	(die Asche ist nicht flüchtig)		

Versuch Nr.	61	62	63
<u>Laugungsoberschicht.</u>			
Conradson Carbon Zahl	1,32	1,29	1,24
Aschengehalt, Gew.%	0,54	0,73	0,55
Aschezusammensetzung			
NaOH, Gew.%	15	35	13
NaCl, " "	32	52	45
Al ₂ O ₃ , " "	52	13	42
Fe ₂ O ₃ , " "	1	Spur	1
	(die Asche ist flüchtig)		
<u>Konzentrat 1.</u>			
Conradson Carbon Zahl	1,05	0,73	0,45
Aschengehalt, Gew.%	0,28	0,13	0,00
Flammpunkt, PM geschl., °C	229	224	227
Farbe (Union)	4½ +	4½ +	3

Was die Aufarbeitung betrifft kann erwähnt werden, dass alle drei Öle sehr schwierig filtrierbar waren, und dass der Aschengehalt der Konzentrate I 0,28 bzw. 0,13 und 0,00% betrug. Hieraus geht also hervor, dass es nicht immer eine Korrelation zwischen Filtrierbarkeit und Aschengehalt gibt; das Öl von Versuch 63 filtrierte schwer, war jedoch schliesslich aschefrei. Es fragt sich nun, wo die Ursache der Unterschiede in Aschengehalt der Konzentrate I liegt. Was die Polymerisation anbelangt, gab es eine Differenz in der Rührgeschwindigkeit und könnte man folgern, dass die höchste Rührgeschwindigkeit die günstigste in bezug auf den Aschengehalt ist. Wahrscheinlich trifft diese Folgerung jedoch nicht zu; man würde eher den umgekehrten Verlauf erwarten, da bei schnellerem Rühren eine feinere Verteilung des Schlammes auftritt. Wir glauben denn auch, dass der Zusammenhang zwischen Rührgeschwindigkeit und Aschengehalt nur ein scheinbarer ist und dass die Unterschiede auf die weitere Aufarbeitung der Oberschicht zurückzuführen sind. Die Dauer der Schlammabsetzung betrug nämlich bei den Versuchen 61, 62 und 63, 15 bzw. 18 und 24 Stunden und der Aschengehalt der abgesenkten Oberschicht 0,80, bzw. 0,66 und 0,61 Gew.%. Offenbar war die Dauer der Schlammabsetzung bei den Versuchen 61 und 62 noch zu kurz und ergab also nur Versuch 63 ein aschefreies Öl.

Das Zahlenmaterial gestattet u.E. keine weiteren Folgerungen in bezug auf einen möglichen Einfluss der Laugebehandlung oder der Laugeabsetzung. Die Dauer der Laugeabsetzung war bei Versuch 63 am kürzesten (16 Stunden); trotzdem war das Öl dieses Versuches aschefrei. Auch die Aschenanalysen geben keine weiteren Aufschlüsse. Die Asche der Polymerisationsoberschichten bestand praktisch ganz aus Al₂O₃, die der gelaugten Oberschichten aus wechselnden Mengen NaOH, NaCl und Al₂O₃, ohne eine bestimmte Regelmässigkeit. Als Ursache für das Auftreten von Asche in den Ölen bei den Versuchen 61 und 62 kann also nur an ungenügende Absetzung des Schlammes gedacht werden.

Inzwischen wurden noch einige Versuche angestellt zur Feststellung, ob die Laugung günstiger verlaufen würde, wenn stärker mit Benzin 60/80 verdünnt würde; weiter wurde geprüft, ob eine Waschung mit Wasser nach Ablauf der Laugung von Nutzen wäre. Dazu wurde bei Versuch 67 eine Menge Rhenania Spaltdestillat normal mit 6% $AlCl_3$ (Pernis) bei 20°C polymerisiert und die erhaltene Reaktions-schicht in 3 Teilen aufgearbeitet:

Versuch 67-I.

500 g Oberschicht wurden in normaler Weise gelaugt, d.h. während 3 Stunden mit 10 Gew.% NaOH-Lösung (20%-ig) und 25 Gew.% Benzin 60/80, behandelt. Nach 48 Stunden wurde die Laugeschicht ab-geschieden und die Oberschicht mit 4 Gew.% Terrana bis 250°C konzen-triert; das erhaltene Konzentrat war ziemlich gut filtrierbar und von heller Farbe.

Versuch 67-II.

500 g Oberschicht wurden wie in 67-I gelaugt, jedoch wurde jetzt mit 40 Gew.% statt 25 Gew.% Benzin verdünnt; das erhaltene Konzentrat filtrierte langsamer und hatte eine etwa dunklere Farbe als das von Versuch 67-I.

Versuch 67-III.

450 g Oberschicht wurden in normaler Weise gelaugt (siehe 67-I) und nach Absetzung der Lauge mit Wasser gewaschen (insgesamt 1000 cm³ Wasser in Portionen). Das erhaltene Konzentrat war ziemlich gut fil-trierbar.

Daten über Aschengehalt und Aschezusammensetzung der verarbeiteten Reaktionsoberschicht und der erhaltenen Laugungsoberschichten sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

Tabelle 2.

Versuch Nr.	67-I	67-II	67-III
Polymerisationstemperatur, °C		20	
Rührgeschwindigkeit, Umdr./Min.		600	
Reaktionsdauer, Stunden		9	
<u>Polymerisationsoberschicht.</u>			
Conradson Carbon Zahl		0,97	
Aschengehalt, Gew.%		0,60	
Säurezahl		18	
Aschezusammensetzung			
Al ₂ O ₃ , Gew.%		97,5	
Fe ₂ O ₃ , " "		2,5	
Cl, " "		Spur	

Versuch Nr.	67-I	67-II	67-III
<u>Laugungsoberschicht.</u>			
Conradson Carbon Zahl	0,93	0,89	0,97
Aschengehalt, Gew. %	0,52	0,46	0,34
Aschezusammensetzung			
NaOH, Gew. %	21	19	23
NaCl, " "	42	36	20
Al ₂ O ₃ , " "	36	44	57
Fe ₂ O ₃ , " "	1	1	1
<u>Konzentrat 1.</u>			
Conradson Carbon Zahl	0,38	0,34	0,36
Aschengehalt, Gew. %	0,00	0,01	0,01
Flammpunkt, PM geschl., °C	232	205	226
Farbe (Union)	2+	3	3

Sämtliche 3 erhaltene Konzentrate 1 waren also aschefrei, was nach den Folgerungen aus den Versuchen 61, 62 und 63 die Folge einer guten Schlammabscheidung sein könnte. Tatsächlich stellt sich nun heraus, dass der Aschengehalt der Polymerisationsschicht nur 0,60 Gew. % ist (bei Versuch 63, der ein aschefreies Öl ergab, betrug dieser Aschengehalt 0,61 Gew. %). Die Zusammensetzung dieser Asche (hauptsächlich Al₂O₃) war praktisch dieselbe wie bei den Versuchen 61, 62 und 63. Die Zahlen für Aschengehalt und Aschezusammensetzung weisen auch hier keine bestimmten Kennzeichen auf. Die mit Wasser nachgewaschene Laugungsoberschicht von Versuch 67-III ist nicht ganz aschefrei, hat jedoch, wohl den niedrigsten Aschengehalt. Wir glauben auch aus diesen Versuchen schliessen zu müssen, dass die gute Schlammabsetzung zu aschefreien Ölen geführt hat, während die Schwankungen in der Laugung (stärkeres Verdünnen mit Benzin, Waschen mit Wasser) keinen Einfluss auf das Ergebnis hatten.

Schliesslich wurde noch geprüft, ob die absichtliche Zugabe von Schlamm zu einer gut abgesetzten Polymerisationsoberschicht die Anwesenheit von Aschenbestandteilen im nach der Aufarbeitung erhaltenen Konzentrat 1 herbeiführte. Dazu wurde in normaler Weise eine Menge Rhenania Spaltdestillat V 1194 bei 20°C polymerisiert (Versuch 68) und die nach genügender Absetzung abgeschenkte Oberschicht in 2 Teilen aufgearbeitet.

Versuch 68-I.

500 g Oberschicht wurden in normaler Weise gelaugt und mit Terrana konzentriert bis 250°C; das erhaltene Konzentrat war ziemlich gut filtrierbar.

Versuch 68-II.

Zu 450-g-Oberschicht wurden 50-g-Schlamm (von Versuch 68) zugesetzt und das Ganze in üblicher Weise gelaugt und mit Terrana bis 250°C konzentriert; das erhaltene Konzentrat 1 hatte eine dunklere Farbe, war jedoch nicht schwieriger zu filtrieren als das von 68-I.

Aus den Daten in Tabelle 3 ist ersichtlich, dass sowohl bei 68-I wie 68-II ein aschefreies Konzentrat 1 erhalten wurde.

Tabelle 3.

Schlammzusatz zu einer Polymerisationsoberschicht.

Versuch Nr.	68-I	68-II
Polymerisationstemperatur, °C		20
Rührgeschwindigkeit, Umdr./Min.		600
Reaktionsdauer, Stunden		8
<u>Polymerisationsoberschicht.</u>		
Säurezahl		13,9
Conradson Carbon Zahl		0,76
Asche, Gew.%		0,60
<u>Laugungsüberschicht.</u>		50 g Schlamm zugesetzt
Conradson Carbon Zahl	1,21	-
Asche, Gew.%	0,77	1,18
<u>Konzentrat 1.</u>		
Viskosität E 50	48,2	50,1
Flammpunkt PM geschl., °C	232	221
Farbe (Union)	3½-	4½-
Conradson Carbon Zahl	0,31	0,39
Asche, Gew.%	0,02	0,01

Obwohl die gelaugte Oberschicht von Versuch 68-II viel Asche enthielt (1,18 Gew.%) war das Konzentrat 1 aschefrei. Der zugesetzte Schlamm hat also offenbar während der Aufarbeitung andere Eigenschaften als der in der Oberschicht zurückgebliebene nicht-abgesetzte Schlamm.

SCHLUSSFOLGERUNGEN:

Bei einer Untersuchung betr. die Ursache der Anwesenheit von Aschenbestandteilen in synthetischen Ölen stellte sich heraus, dass diese Ursache sehr wahrscheinlich in einer unvollständigen Schlammabsetzung zu suchen ist. Analysen von Aschenbestandteilen in Polymerisations- und Laugungsüberschichten gaben keine Hinweise auf eine andere Ursache als die genannte. Wider Erwarten entstand bei einem absichtlichen Zusatz von Schlamm zu einer Polymerisationsoberschicht kein aschehaltiges synthetisches Öl.

Juli 1943.

III. KONSTITUTION VON SCHMIERÖLEN.

(Dr. G. W. Nederbragt)

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

Bisher fanden die Viskositätsmessungen bei hohen Temperaturen mit Kohlenwasserstoffen statt. In diesem Bericht folgt die erste Mitteilung über einen sauerstoffhaltigen Stoff, nachdem zunächst die weitere Verarbeitung der Kohlenwasserstoffdaten besprochen wird. Diese Verarbeitung umfasst das Anbringen kleiner Korrekturen, als Folge einer Neueichung der Thermometer, das Umrechnen zu abgerundeten Temperaturen und das Auftragen in einige Diagramme.

Der sauerstoffhaltige Stoff, dessen Viskosität danach besprochen wird, ist Dicytläther. Dieser Äther mit Schmelzpunkt 52,5 - 53°C stammte aus dem Laboratorium des Herrn Ir. Verheus. Die Viskosität wird mit den Viskositäten der normalen Paraffine verglichen. In dieser Vergleichung werden auch einige niedrigeren in der Literatur erwähnten Äther bezogen.

ZUSAMMENFASSUNG DER UNTERSUCHUNG:

Alle bei den Viskositätsmessungen verwendeten Anschützthermometer wurden von der Eichabteilung nachgeprüft. Es stellte sich heraus, dass sich die Thermometer im allgemeinen in den seit der letzten Eichung vergangenen Jahren wenig geändert hatten. Die Dichten und Viskositäten der bisher untersuchten Stoffe, basiert auf der neuen Eichung und für ganze Grade Celsius umgerechnet, sind in den untenstehenden Tabellen zusammengestellt worden.

Die Dichten wurden in einem Diagramm (Abb. 5800-1-B4) gegen die Temperaturen aufgetragen; die dabei erhaltenen Linien weichen nur wenig von Geraden ab.

Die Reziproken der dynamischen Viskositäten, die Fluiditäten wurden gegen die Reziproken der Dichten, also gegen die spezifischen Volumina aufgetragen. Nach Batschinski (1) würden in dieser Weise Geraden erhalten werden; Abb. 5800-2-B4 zeigt jedoch, dass dies nicht für die untersuchten Kohlenwasserstoffe gilt.

Es sei in dieser Beziehung bemerkt, dass die bei derselben Temperatur, jedoch verschiedenen Drucken von Van Wijk und Mitarbeitern (2) ermittelten kinematischen Fluiditäten gegen die spezifischen Volumina aufgetragen wurden, wobei für Kohlenwasserstoffe mit niedrigem Molekulargewicht Geraden und für Kohlenwasserstoffe mit hohem Molekulargewicht Kurven gefunden wurden.

(1) A. Batschinski, Z. physik. Chem. 1913, 84, 643.(2) W. R. van Wijk c. s. Physica 1940, 7, 45.

	Temp. in °C	Dichte in g/cm ³	Dyn.Visk. in cp		Kin.Visk. in cS	Fluidität in poise ⁻¹	Spez.Vol. in cm ³ /g	
n. Hexadokan C ₁₆ H ₃₄	25	(0,771)	3,07	3,09	3,98	32,6	1,297	
	37,8	0,7621	-	-	-	-	-	
	80	0,7325	1,161	1,167	1,585	86,1	1,365	
	132	0,6958	0,634	0,636	0,911	157,7	1,437	
	184	0,6573	0,397	0,401	0,604	252	1,521	
	245	0,610	0,251	0,253	0,411	398	1,639	
n. Tetrakosan C ₂₄ H ₅₀	56	0,7759	4,63		5,97	21,6	1,289	
	86	0,7602	2,886		3,80	34,7	1,315	
	132	0,7260	1,355		1,866	73,8	1,377	
	184	0,6914	0,789		1,141	126,7	1,446	
	245	0,6495	0,479		0,737	209	1,540	
	306	0,6037	0,313		0,518	319	1,656	
n. Pentatria- kontan C ₃₅ H ₇₂	80	0,7781	6,73	6,82	6,81	8,65	14,86	1,285
	111	0,7587	3,78	3,81		4,98	26,5	1,318
	132	0,7457	2,765	2,769		3,71	36,2	1,341
	184	0,7130	1,493	1,494	1,493	2,09	67,0	1,403
	245	0,6744	0,864	0,868	0,863	1,281	115,7	1,483
	306	0,6337	0,553	0,554	0,552	0,873	180,8	1,578
n. Tritotrikontan C ₄₃ H ₈₈	90	0,7809		8,63		11,05	11,59	1,281
	111	0,7676		5,77		7,52	17,33	1,303
	132	0,7542		4,14		5,49	24,2	1,326
	184	0,7224		2,127		2,94	47,0	1,384
	245	0,6849		1,194		1,743	83,8	1,460
	306	0,6472		0,748		1,156	133,7	1,545
3 Äthylpontan	20	0,6973		0,380		0,545	263	1,434
	37,8	0,6823		0,316		0,463	316	1,466
	50	0,6711		0,280		0,417	357	1,490
	65	0,6581		0,246		0,374	407	1,520
	80	0,6442		0,215		0,334	465	1,552
10 Nonylnona- dakan	20	0,8085		-		-	-	-
	80	0,7693		3,27		4,25	30,6	1,300
	132	0,7355		1,427		1,940	70,1	1,360
	184	0,7008		0,799		1,140	125,2	1,427
	245	0,6594		0,480		0,728	208	1,517
	283	(0,634)		0,366		0,577	273	1,577
7,12 Dimethyl 9,10 dian. Hexyl- oktadokan	20	0,8230		39,8		48,4	2,51	1,215
	50	(0,804)		11,58		14,36	8,65	1,244
	80	0,7837		4,94		6,30	20,2	1,276
	132	0,7492		1,841		2,46	54,3	1,335
	184	0,7149		0,948		1,326	105,5	1,399
	245	0,6736		0,535		0,794	186,9	1,485
283	0,6401		0,394		0,608	254	1,543	

	Temp. in °C	Dichte in g/cm ³	Dyn. Visk. in cp	Kin. Visk. in cS	Fluidität in poise ⁻¹	Spez. Vol. in cm ³ /g
2,2 Dimethyl n-Dokosan	40	0,7829	8,45	10,79	11,83	1,277
	80	0,7567	3,28	4,33	30,5	1,322
	132	0,7223	1,489	2,06	67,2	1,384
	184	0,6884	0,837	1,216	119,5	1,453
	245	0,6472	0,498	0,769	201	1,545
	283	0,6192	0,379	0,612	264	1,615
p-Dioctylbenzen	80	0,8145	9,03	11,09	11,07	1,228
	132	0,7818	3,50	4,48	28,6	1,279
	184	0,7491	1,846	2,46	54,2	1,335
	245	(0,710)	1,060	1,493	94,3	1,408
	306	0,6714	0,675	1,005	148,1	1,489
Oktaäcylbenzen	40	(0,846)	7,37	8,71	13,57	1,182
	80	0,8193	3,06	3,73	32,7	1,221
	132	0,7844	1,444	1,841	69,3	1,275
	184	0,7495	0,850	1,134	117,6	1,334
	245	0,7083	0,522	0,737	191,6	1,412
	283	(0,682)	0,405	0,594	247	1,466
1,1 Diphenyl- hexadecan	25	0,9070	34,9	38,5	2,87	1,103
	80	0,8712	5,46	6,27	16,32	1,148
	132	0,8365	2,121	2,34	47,1	1,195
	184	0,8016	1,136	1,417	88,0	1,248
	245	0,7608	0,666	0,875	150,2	1,314
	306	0,7165	0,431	0,602	232	1,396
Diisobutyl- naphthalen	20	0,9323	-	-	-	-
	56	0,9081	11,21	12,34	8,92	1,101
	80	0,8914	4,68	5,25	21,4	1,122
	132	0,8543	1,501	1,757	66,6	1,171
	184	0,8164	0,759	0,930	131,8	1,225
	245	0,7720	0,432	0,560	231	1,295
	283	0,7405	0,315	0,425	317	1,350

Während im obenstehenden eine Übersicht über die bisher ausgeführten Messungen an Kohlenwasserstoffen gegeben wurde, folgen untenstehend die mit dem als ersten untersuchten sauerstoffhaltigen Stoff, nämlich Dicytläther, erhaltenen Ergebnisse:

Die Dichten wurden mit Hilfe eines Pyknometers von etwa 1 cm³ mit langem kalibriertem Stiel bestimmt; die Viskositäten wurden mit dem Fallkörperviskosimeter gemessen. Der Viskosimeter war nach einer Reparatur des auf dem Dampfbad passenden Schliffstückes nachgeeicht worden, bei welcher Eichung für die Eichkonstante der Wert 0,00487 gefunden wurde, was mit dem früher gefundenen Wert von 0,00488 gut übereinstimmt.

Dichte und Viskosität von Dicytläther
C₃₂H₆₆O (Fallkörper)

Temp.	Dichte	Dyn. Visk.	Kin. Visk.
56,9°C	0,8067	9,04 cp	11,21 cS
80,6 "	0,7908	5,26 "	6,65 "
132,2 "	0,7576	2,282 "	3,01 "
184,1 "	0,7239	1,265 "	1,747 "
245,0 "	0,6842	0,748 "	1,033 "
282,6 "	0,6586	0,571 "	0,867 "

Auf abgerundete Temperaturen
umgerechnete Werte

56,0	.8073	9.24	11.45
80,0	.7912	5.33	6.74
132,0	.7577	2.288	3.02
184,0	.7240	1.266	1.749
245,0	.6842	.748	1.033
283,0	.6583	.569	.864

Das beigegebende Diagramm (Abb. 5800-3-B3) setzt uns instand den Viskositätsverlauf von Dicytläther mit dem Viskositätsverlauf von Paraffine zu vergleichen. Für n.Hexadekan und die höheren Paraffine wurden die Daten dieses Berichtes verwendet, für die niedrigeren Paraffine die von Evans (1) tabellarisierten Viskositätswerte. In der Figur sind zugleich die von Bingham und Spooner (2) für di n.Amyläther und di n. Butyläther erwähnten Viskositäten und die von Thorpe und Rodger (3, 4) für di n. Propyläther, Diäthyläther, Äthylpropyläther und Methylpropyläther angegebenen Viskositäten aufgetragen worden.

- (1) Evans, J. I. P. T. 24, 38 (1938)
 (2) Bingham & Spooner, Journ. Rheology 2, 221 (1932)
 (3) Thorpe & Rodger, Phil. Trans 185 A, 397 (1894)
 (4) Phil. Trans 189 A, 71 (1897)

Timmermans und Mitarbeiter (5,6) untersuchten verschiedene Äther bei 15° und 30°C und fanden für di n.Amyläther 1,188 und 0,922 cp, für di n.Butyläther 0,741 und 0,602 cp, für di n.Propyläther 0,448 und 0,376 cp, für Diäthyläther 0,279 und 0,247 cp. Die Übereinstimmung mit den zuerst genannten Untersuchern ist gut, ausgenommen im Falle des Diäthyläthers. Für Äthylpropyläther fanden Hilditch und Dunstan (7) mit 0,3393 cp bei 25°C auch eine höhere Viskosität als Thorpe und Rodger.

Aus der Figur (Abb. 5800-3-B3) stellt sich deutlich heraus, dass die Temperaturabhängigkeit der Viskosität bei den Äthern ohne Verzweigungen ungefähr dieselbe ist wie bei den normalen Paraffinen. Während die niedrigsten Äther visköser sind als die Paraffine mit einem Kohlenstoffatom mehr, sind di n.Butyläther und di n.Amyläther etwas weniger viskos und hat Dicetyläther nahezu dieselbe Viskosität als das Paraffin mit gleich viel C-Atomen.

Die Äther haben niedrigere Schmelzpunkte als die Paraffine mit gleich viel C-Atomen, z.B. di n.Amyläther -69°C gegen n.Dekan -32°C und Dicetyläther etwa 53°C gegen n.C₃₂H₆₆ etwa 70°C.

SCHLUSSFOLGERUNGEN:

Die Dichten der früher untersuchten Kohlenwasserstoffe verlaufen fast linear mit der Temperatur. Die gegen die spezifischen Volumina aufgetragenen Fluiditäten derselben Kohlenwasserstoffe, wie von Batschinski empfohlen, bilden Linien, die deutlich von Geraden abweichen.

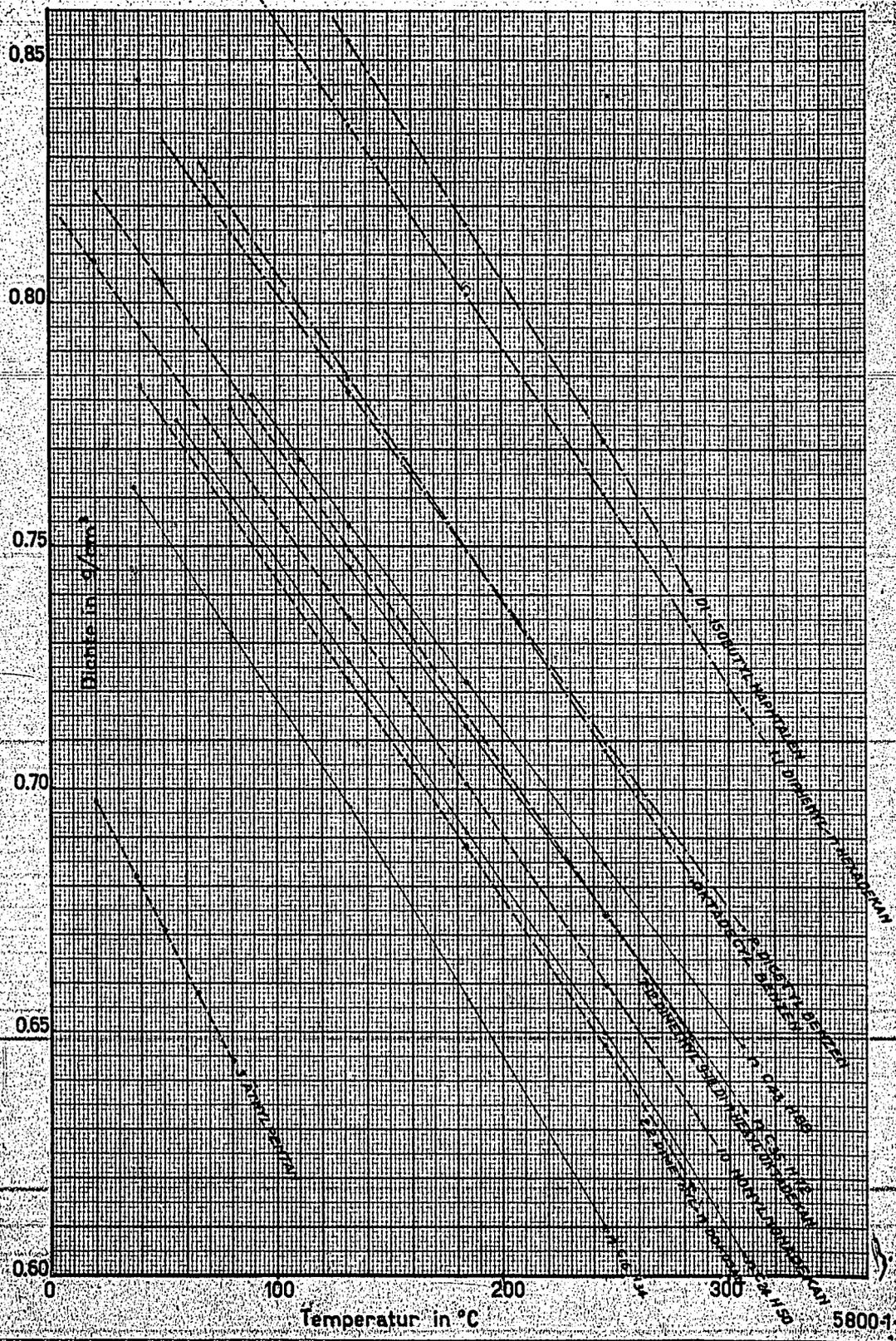
Die Temperaturabhängigkeit der Viskosität ist bei unverzweigten Äthern nahezu dieselbe wie bei gleich viskosen normalen Paraffinen.

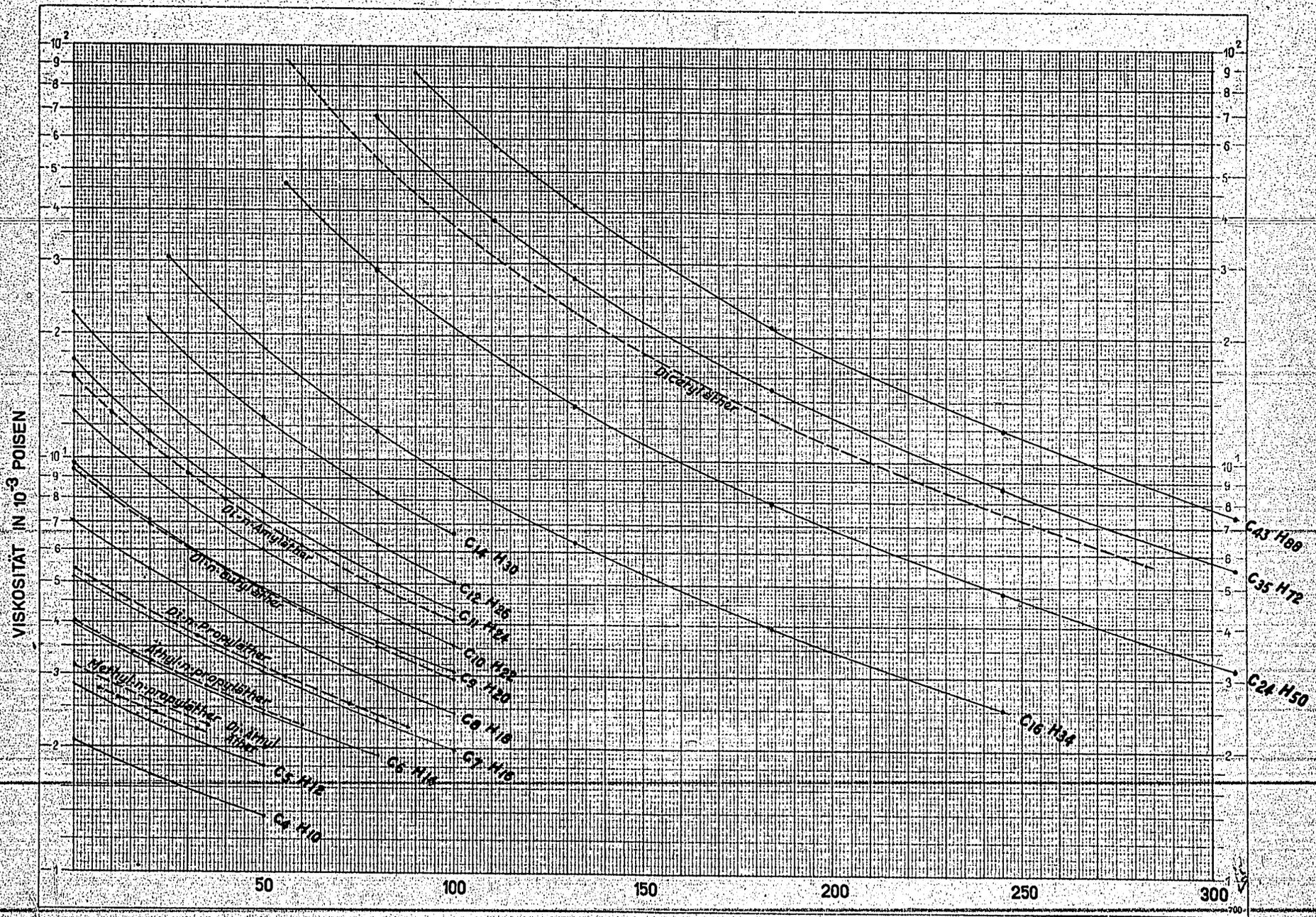
GEPLANTE WEITERE UNTERSUCHUNGEN:

Was die Kohlenwasserstoffe anbelangt muss auf das Fertiggewinnen einiger Synthesen gewartet werden. Dr. Verberg wird untersuchen ob dem bestehenden Programm mit gutem Aussichts auf Erfolg, die Synthese eines aliphatischen Kohlenwasserstoffes mit einer Anzahl, wenn möglich, aufeinanderfolgender C-Atome ohne Wasserstoff infolge zwei oder dreifacher Bindungen, beigefügt werden kann.

Inzwischen wird die Untersuchung von Stoffen, die ausser Kohlenstoff und Wasserstoff noch Sauerstoff enthalten, fortgesetzt werden. An der Bestimmung der Dampfspannungslinie von Dicetyläther wird augenblicklich gearbeitet.

-
- (5) J. Timmermans & F. Martin, Journ. chim. phys. 25, 411 (1928)
 (6) & Hennant Roland, Journ. chim. phys. 27, 401 (1930)
 (7) Hilditch & Dunstan, Zt. Elek. Chem. 17, 929 (1911)





Juli 1943.

III. KONSTITUTION VON SCHMIERÖLEN.

(M.J.v.d.Zijden)

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

Die im vorigen Monatsbericht vorgesehene Veränderung des Apparates ist nunmehr fertig gekommen. Die Tourenzahl beträgt nun 21 Umdr./Min. Es wurden noch keine Versuche ausgeführt.

Ausbreitung über heiße Metalloberflächen.

Wir führten einige Versuche aus zur Feststellung, ob die Oxydation infolge der Erwärmung des Öls an der Luft auch einen merkbaren Einfluss auf die Ausbreitungsgeschwindigkeit hatte. Der übliche Apparat (siehe Zeichnung 19162-A4 im Januarbericht 1943) wurde dazu mit Glas abgedeckt und durch eine Zufuhröffnung wurde während der Aufwärmperiode und während des Versuches Stickstoff geblasen.

Wir stellten einen Versuch mit Rizinusöl an. Obwohl das Öl nach dem Versuch wenig oxydiert war (wie aus der Farbe ersichtlich) breitete das Öl nahezu nicht aus. Dies führte uns zu der Annahme, dass der Stickstoff genügend Öl oder Fett enthalte zur Anbringung eines Filmes auf die Metalloberfläche, wodurch die Ausbreitung verhindert würde. Dies könnte dann jedoch auch der Fall gewesen sein bei den vorigen Versuchen an der Luft, wobei Rizinusöl schlecht ausbreitete und wenig reproduzierbare Werte ergab.

Die Versuche betr. den Einfluss der Oxydation wurden deshalb vorläufig eingestellt und erst einige Versuche mit einer möglichst reinen Oberfläche ausgeführt. Die Rille im Apparat wurde dazu, nach Reinigung mit Alkohol-Benzol, mit Seife und einer Paste von Chromtrioxyd und Wasser geputzt und danach mit Seife unter fließendem Wasser nachgerieben bis das Metall völlig durch Wasser benetzt wurde. Hiernach wurde mit absoluten Alkohol und danach mit Äther gewaschen und nach dem Trocknen gleich mit Glas abgedeckt.

Nach Aufwärmen unter Glas wurden darauf in der üblichen Weise zwei Tropfen Öl auf der wärmsten Stelle angebracht und die Ausbreitungsgeschwindigkeit gemessen.

Auf diese Weise wurden einige Versuche mit Mineralölen und mit fetten Ölen, die bereits früher geprüft wurden waren, wiederholt; dabei wurden die folgenden Ergebnisse erhalten:

Anzahl Sekunden benötigt für Ausbreitung von 200°C nach 120°C.

	breitet nicht aus	durchschn. 50"
Glycerin		
Rüböl	53, 50, 47	37"
Schmalzöl	36, 37, 37	" 37"
Leinöl	55, 57, 64, 52	" 57"
Rizinusöl	66, 62, 68, 67	" 66"
Sonnenblumenöl	45, 38, 38	" 40"
Penna Bright Stock	87, 87, 89, 86	" 87"
Synth. Bright Stock	136, 125, 130	" 130"

Hieraus geht hervor, dass die abnormen Ausbreitungseigenschaften, die wir erst für einige fetten Öle (besonders Rizinus- und Rüböl) fanden, nahezu ganz auf eine ungenügend gereinigte Oberfläche zurückzuführen sind. Wenn die Oberfläche in der obenbeschriebenen Weise gereinigt wird, finden wir für alle Öle Ausbreitungsgeschwindigkeiten, die nahezu auf der für Mineralöle gefundenen Linie für den Zusammenhang zwischen Viskosität und Ausbreitungsgeschwindigkeit liegen (siehe beigegehendes Diagramm 5809-B4). Glycerin breitet aber auch auf eine reine Metalloberfläche nicht aus.

Es stellt sich also heraus, dass sowohl für Mineralöle wie für fette Öle (mit einer kleinen Abweichung für Leinöl) die Ausbreitungsgeschwindigkeit bei Anwesenheit eines Temperaturgradienten eine Funktion der Viskosität bei der Versuchstemperatur ist.

GEPLANTE WEITERE UNTERSUCHUNG:

Obwohl obige Schlussfolgerung die weitere Untersuchung betreffend Ausbreitung aus praktischem Standpunkt wenig interessant macht, werden wir noch einige Versuche anstellen zur Prüfung, ob wir auch etwas über die Ursache der Ausbreitung bei Temperaturgradient ausfindig machen können.

Korrosion.

Wir führten eine Anzahl Versuche bei verschiedenen Temperaturen und Belastungen mit Double Shell und Double Shell + 1% Ölsäure aus, zur Festsetzung der günstigsten Bedingungen für einen Normalkorrosionsversuch.

Korrosion in mg nach einer Versuchsdauer von 3 Stunden (Durchschn. von 4 Versuchen)

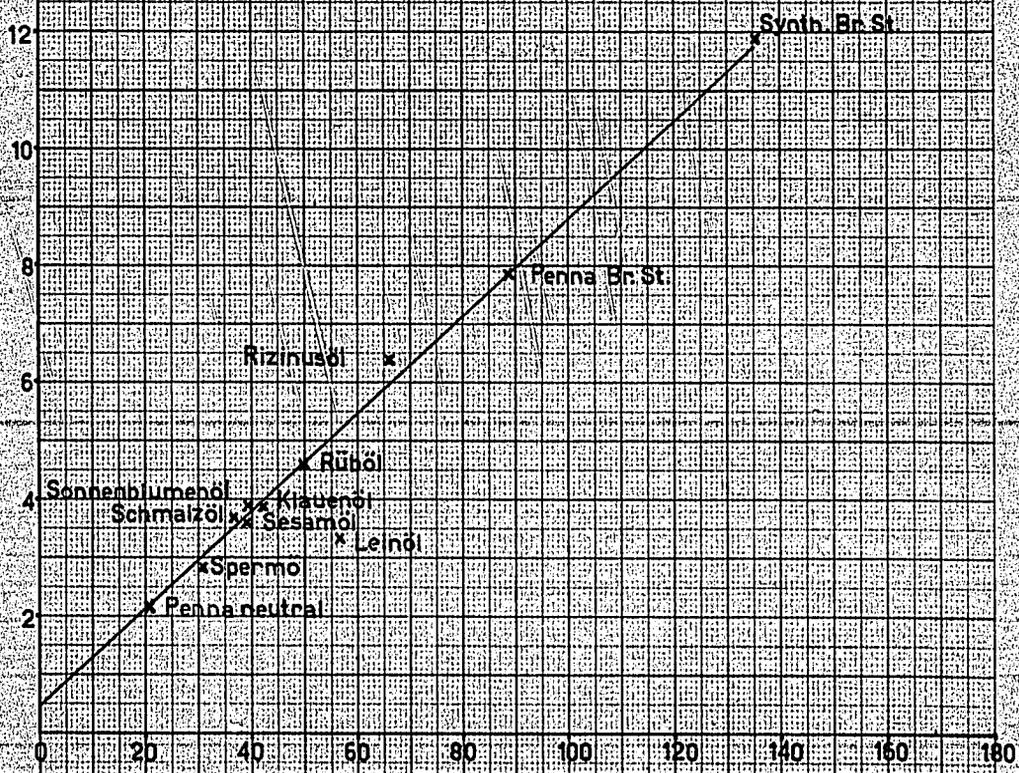
Double Shell	Idem + 1% Ölsäure
--------------	----------------------

Temperatur 110°C, Belastung 5,5 kg	0,1	8
" 110°C, " 17,5 "	0	12
" 130°C, " 5,5 "	0,8	10
" 130°C, " 17,5 "	0,6	11, 15

Die Versuche werden fortgesetzt.

AUSREITUNG VON ÖL IN EINER HEISSEN RINNE
ZWISCHEN 200 °C UND 120 °C

Viskosität in c.S. bei 160 °C



Laufzeit in Sek. von 200 °C bis 120 °C

Juli 1943.

III - 134 -

III. KONSTITUTION VON SCHMIERÖLEN.

(Dr. G. Verberg)

UNTERSUCHUNGSTHEMA: SYNTHESE VON REINEN KOHLENWASSERSTOFFEN.Bereitung von Pentatriakontan.EINLEITUNG:

Im Aprilbericht (S. III-90-91) wurde beschrieben, dass es ungelang Palmitol mit Hilfe von KHSO_4 zu dehydratieren.

Wir haben dann noch einen Versuch mit einem grossen Übermass Kaliumhydrogensulfat (10 g Palmitol und 20 g KHSO_4) ausgeführt. Es wurde dabei ebensowenig Wasser gebildet und beim Aufarbeiten wurde das Palmitol in ungeänderter Form zurückgefunden.

Wir beschlossen jetzt zu versuchen das Palmitol durch Pyrolyse von Palmitolacetat in Hentriakonten umzusetzen.

ZUSAMMENFASSUNG DER UNTERSUCHUNG:a. Bereitung von Palmitolacetat.

10 g Palmitol wurden während einer Stunde mit 50 g Essigsäureanhydrid, welchem 5 g wasserfreies Natriumacetat zugesetzt worden waren, am Rückflusskühler destilliert. Nach Abkühlung wurde in Wasser ausgegossen und der feste Stoff abgesogen. Durch Umkristallisieren aus Alkohol wurde ein farbloses Pulver mit einem Schmelzpunkt von $53,6 - 54,3^\circ\text{C}$ erhalten; die Ausbeute betrug 9,8 g (90%).

b. Bereitung von Hentriakonten.

Die Pyrolyse haben wir in Form einer Vakuumdestillation ausgeführt, um das gebildete Hentriakonten so kurz wie möglich der hohen Temperatur auszusetzen und dadurch die Isomerisationsgefahr auf ein Minimum zu beschränken.

Der erste Versuch wurde in einem Claissenkolben mit konischem Boden ausgeführt; es wurde hierbei in Vakuo an der Wasserstrahlluftpumpe destilliert. Aus einem Kolben, der in einem Ölbad auf 250°C erhitzt wurde, destillierte bei 23 mm Druck nichts über. Bei Erhitzung mit der freien Flamme destillierte die grösste Menge des Kolbeninhalts über. Weil der Druck während des Versuches allmählich anstieg, verlief die Destillation immer langsamer. Nach Auskristallisieren des Destillates aus Alkohol wurde ein, zwischen 47 und 55°C schmelzender, farbloser, fester Stoff erhalten.

Ein zweiter Versuch wurde an der Ölpumpe ausgeführt; wir führten die entweichenden Pyrolyseprodukte ausserdem noch durch eine auf 450°C erhitzte Glaswollschicht, um eventuell nicht-zerlegtes Acetat nachträglich zu spalten. Der Destillierkolben wurde mit der freien Flamme erhitzt, während der Empfänger in Eis gestellt worden war. Während der Destillation stieg der Druck von 3 mm zu 25 mm. Weil die Destillation

bei diesem Druck zu langsam verlief stellten wir die Destillation während kurzer Zeit ein um nach Erniedrigung des Druckes wieder weiter zu arbeiten. Insgesamt wurden 30 g Palmitolacetat der Pyrolyse unterworfen; es wurde hierbei eine Hentriakontenausbeute von 80% erhalten. Es sei noch bemerkt, dass das erhaltene Produkt keine einfache Verbindung ist, dass es jedoch ein Gemisch von Cis- und Transisomeren ist. Eine Trennung des Pyrolyseproduktes hat keinen Zweck, weil die beiden Isomere bei Hydrierung in Hentriakontan übergehen.

c. Bereitung von Hentriakontan.

Es wurden 33 g Hentriakontan in 300 ml Cyclohexan gelöst; darauf wurde Platinosyd nach Adams zugesetzt und mit Wasserstoff so lange geschüttelt bis nichts mehr aufgenommen wurde.

Nach Ablauf war ein Teil des Hydrierungsproduktes schon auskristallisiert. Es konnte aus der Mutterlauge noch eine bedeutende Menge Reaktionsprodukt erhalten werden. Das Ganze wurde zur Reinigung während einer Stunde mit einer 6-faltigen Menge Schwefelsäure auf 130°C erhitzt. Nach Abkühlung wurde der abgetrennte Stoff abgesogen, mit Wasser ausgewaschen und aus Benzol umkristallisiert. Das in dieser Weise erhaltene Produkt, das noch einigermaßen gelb gefärbt war konnte in einer benzolischen Lösung mit Terrana völlig entfärbt werden. Nach dem Umkristallisieren aus Benzol zu einem konstanten Schmelzpunkt wurde ein Produkt mit Schmelzpunkt 67,5 - 67,8°C erhalten. (Kraft¹⁾ erwähnt 68,4°C).

SCHLUSSFOLGERUNGEN:

Palmitol kann durch Reaktion mit Essigsäureanhydrid in Anwesenheit von wasserfreiem Natriumacetat in guter Ausbeute in Palmitolacetat umgesetzt werden.

Hentriakontan kann man bereiten indem man Palmitolacetat in Vakuo destilliert.

Hentriakontan lässt sich mit Hilfe von Adams Katalysator zu Hentriakontan hydrieren.

Juli-1943.III. KONSTITUTION VON SCHMIERÖLEN.

(Dr. J. J. Leendertse.)

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

Gelegentlich seines letzten Besuches behändigte Herr Prof. Zerbe uns die Rhenania Vorschrift zur Chlorbestimmung in Syntheseölen durch Hydrieren. Bei Anwendung dieser Methode wurden nach Herrn Prof. Zerbe bei der Rhenania grosse Mengen Chlor in den Syntheseölen gefunden, viel grössere als bei Anwendung anderer Methoden. Es lag denn auch auf der Hand dieser Rhenania Methode, die der Hydriermethode nach ter Meulen-Heslinga sehr ähnlich ist, nachzuarbeiten und auf einige in Amsterdam hergestellte Syntheseöle anzuwenden, wobei wir dann zugleich die Resultate der Hydriermethode mit denen der bisher von uns angewandten Kalk- und Natriummethode vergleichen könnten.

ZUSAMMENFASSUNG DER UNTERSUCHUNG:

1. Mit Ausnahme einiger nebensächlicher Abänderungen folgten wir bei der Ausführung der Bestimmungen ganz der Rhenania Vorschrift. Die Abänderungen bezogen sich auf:
 - a. die Absorption der aus dem Reaktionsrohr tretenden Ammoniumchloridnebel. Dabei wurde keine gewöhnliche Waschflasche, wie die Rhenania Vorschrift angibt, benutzt, sondern eine mit einem Glasfilter versehene Absorptionsvorrichtung, wie bei der Schwefelbestimmung nach Heslinga-ter Meulen (S.A.M. Methode 39/38). In Anbetracht der schlechten Erfahrungen mit der vollständigen Absorption von Nebeln durch Flüssigkeiten in Waschflaschen (u.a. bei der Schwefel- und Chlorbestimmung) dürfte man von dieser Abänderung nur eine Verbesserung erwarten;
 - b. die Bereitung der Wasserstoff-Ammoniak-Mischung. Ebenso wie ter Meulen und Heslinga liessen wir den Wasserstoff einfach durch eine Waschflasche mit konzentriertem Ammoniak durchperlen. Dies macht den Gebrauch eines Gasometers überflüssig, der Wasserstoff kann während der Bestimmungen gleich einem Zylinder entnommen werden;
 - c. das Auskochen der Cyanverbindungen. Mit Rücksicht auf die grossen Mengen Cyanverbindungen, die sich bei diesen Bestimmungen bilden können, bevorzugten wir sicherheitshalber eine Verlängerung der Auskochzeit von 15 auf etwa 60 Minuten. Wie sich später herausstellen wird, ist es notwendig nach dem Kochen festzustellen, ob die Flüssigkeit genügend sauer geblieben ist;

d. die Rhenania Vorschrift gibt nicht an, wieviel Syntheseöl pro Analyse verarbeitet wird und wieviel Zeit für Verdampfung und Hydrierung dieser Ölmenge erforderlich ist. Um bei diesen niedrigen Chlorgehalten eine noch genügend zu titrierende Chlormenge zu erhalten, analysierten wir jedes Mal 1 g Öl, das in etwa 2 Stunden verdampft und hydriert wurde. (Die Vorschrift von ter Meulen-Heslinga erwähnt eine Verdampfungsgeschwindigkeit von 30-50 mg per $\frac{1}{2}$ Stunde, so dass die von uns angewandte Geschwindigkeit vergleichsweise sehr hoch ist).

2. Die Rhenania Hydriermethode wurde ausgeführt mit einer Serie Produkte, hauptsächlich Syntheseöle, deren Chlorgehalt schon früher mit Hilfe der Kalk- und Natriummethode bestimmt war.

Zur Überprüfung der Apparatur und des von uns gefolgten Verfahrens sind auch wieder einige Lösungen von Hexachlorbenzol in Öl mit bekanntem Chlorgehalt geprüft worden; daneben wurde auch eine hydrierte und perkolierte Erdölfraction (Tarakan Fraction) analysiert. In letztgenanntem Produkt war auf Grund der Herkunft und der Vorbehandlung kein Chlor zu erwarten.

Eine Übersicht der untersuchten Produkte und der damit erhaltenen Resultate ist in Tabelle 1 zusammengestellt. Bei der Ausführung der Analysen galten die oben unter 1. beschriebenen Versuchsbedingungen als die normalen; daneben wurden jedoch auch einige Bestimmungen ausgeführt, wobei durch Veränderung der Verdampfungsgeschwindigkeit des Öls deren Einfluss auf die Ergebnisse geprüft wurde. Beim Öl Pr. 40 B 2 wurde sie sogar bis etwa 3 g/St. gesteigert. Schliesslich wurde eine Bestimmung angestellt, wobei die Hydrierung nicht in einer Mischung von Wasserstoff und Ammoniak, sondern in Wasserstoff ohne weiteres durchgeführt wurde ¹⁾, Tabelle 1 stellt die Resultate sämtlicher von uns durchgeführter Bestimmungen dar.

Während der Untersuchung fiel es uns auf, dass es merkwürdigerweise mitunter vorkam, dass nach dem Auskochen der Cyanverbindungen die zu titrierende Flüssigkeit nicht mehr sauer reagierte. Einige eher ausgeführte Bestimmungen wurden nach dem Auskochen nicht auf Säuregrad geprüft, sodass auch für diese Bestimmungen die Möglichkeit eines zu niedrigen Säuregrades vorhanden ist, was an sich ein ungenügendes Auskochen der Cyanverbindungen und also einen zu hohen Chlorwert herbeigeführt haben kann. Diese Bestimmungen sind in der Tabelle besonders bezeichnet.

Bei der Ausführung der ersten Analysen konnten wir noch nicht über ein genügend reines Nickelblech als Hydrierkatalysator verfügen (diese Bestimmungen haben in der Tabelle auch Sonderbezeichnung); später wurde das Material angewandt, das bei der Analyse nach ter Meulen-Heslinga benutzt wird.

Aus Tabelle 1 ist ersichtlich, dass bei sämtlichen völlig zuverlässig ausgeführten Bestimmungen die Chlorwerte gehörig mit dem berechneten oder früher auf anderem Wege ermittelten Chlorgehalt übereinstimmen. Im allgemeinen ist der Wert nach der Hydrier-

¹⁾ Siehe auch Diss. A. Slooff, Delft 1939.

methode um 0,02 - 0,05 höher als nach den anderen Methoden, aber grosse Unterschiede von der Grössenordnung einiger Zehntel Procente liegen nicht vor. Auch die Hydriermethode bestätigt wieder vollkommen unsere damalige Folgerung, dass die in Amsterdam bereiteten Syntheseöle im allgemeinen höchstens Spuren Chlor enthalten.

Dass die Hydriermethode jedoch leicht zu hohen Chlorwerten führt, geht hervor aus den Resultaten der Bestimmungen, bei denen wir nicht alle Vorsorgen beachtet hatten. Die Vermutung liegt nahe, dass in diesen Fällen besonders die obenerwähnte Frage des Säuregrades beim Auskochen eine Rolle gespielt habe.

Die bei höheren Verdampfungsgeschwindigkeiten als die normalen ($\frac{1}{2}$ g/St.) erhaltenen Ergebnisse machen den Eindruck, dass diese Geschwindigkeitserhöhung vollkommen zulässig ist.

Die mit Wasserstoff ohne Zusatz von NH_3 ausgeführte Bestimmung ergab ein den Ergebnissen mit Wasserstoff + Ammoniak identisches Resultat. Es empfiehlt sich vielleicht, diesen Punkt noch näher zu prüfen, da das Weglassen des Ammoniaks die Gefahr vor Fehlern wegen der Cyanverbindungen nahezu auf Null reduziert.

3. Die Tatsache, dass der Säuregrad während des Auskochens in einigen Fällen stark zurückgegangen war, veranlasste uns dazu nochmals zu prüfen, ob durch das Auskochen der Cyanverbindungen auch Salzsäureverlust zu befürchten wäre, da dies eine Gefahr vor zu niedrigen Chlorwerten im Gefolge hätte. Dazu wurden zu Lösungen von 50 cm³ 0,1 n. Sodalösung in 225 cm³ Wasser 25 cm³ 2 n. Salpetersäure und verschiedene Mengen Salzsäure 0,1 n zugesetzt (0,14 - 1,4 cm³). Nach einstündigem heftigem Kochen wurde das Chlor noch vollständig zurückgefunden. Auch wenn gleichzeitig KCN zugegeben wurde, trat kein Chlorverlust auf.

SCHLUSSFOLGERUNGEN:

Anwendung der Chlorbestimmung durch Hydrieren nach der Rhenania Vorschrift auf einige unserer Syntheseöle bestätigte vollkommen unsere damalige Folgerung, dass die in Amsterdam bereiteten Öle im allgemeinen nur Spuren Chlor enthalten.

Die Resultate der Hydriermethode erwiesen sich als in gehöriger Übereinstimmung mit dem für die untersuchten Produkte auf anderem Wege gefundenen Chlorgehalt. Eine ungenügende Beachtung der nötigen Vorsorgen führte jedoch leicht zu sehr hohen Chlorwerten.

GEPLANTE WEITERE UNTERSUCHUNG:

Wenn möglich Anwendung der Rhenania-Methode auf einige Muster Syntheseöl der Rhenania.

Tabelle 1

Öl	Versuchsbedingungen	% Cl nach Hydriermethode	% Cl Kalkmeth.	% Cl Natriummeth.
Pr. 3	normal	0,83 ¹⁾ °) - 0,00 ¹⁾ °) - 0,00 ¹⁾ °)	0	0
Pr. 3 + C ₆ Cl ₆ (0,25% Cl)	"	0,57 ¹⁾ °)	-	-
Pr. 22 C	"	0,58°) ± 0,03	0,01	0,01
Pr. 40 Br	"	0,04°) - 0,00	0,00	0,01
	Verdampfungsgeschwindigkeit etwa 3 g/St.	0,05		
	Idem, etwa 1 g/St.	0,03		
	Nur H ₂ verwendet, kein NH ₃	0,04		
Pr. 42	normal	0,13 ¹⁾ °) - 0,00°)	0,13	0,08
	Verdampfungsgeschwindigkeit 2,5 g/St.	0,11		
Pr. 42 + C ₆ Cl ₆ (0,37% Cl)	normal	1,23°)		
Idem (0,48% Cl)	"	0,50		
Propenpolymer VP/HK	Verdampfungsgeschwindigkeit 1 g/St.	0,05	0,03	-
T _v hydriert und perkolliert (0% Cl)	normal	0,03 ¹⁾ °) - 0,02°)	-	-
	Verdampfungsgeschwindigkeit 1,5 g/St.	0,02	-	-

¹⁾ Analysen ausgeführt mit nicht genu reinem Nickel

²⁾ Analysen, wobei nach dem Auskochen der Cyanverbindungen der Säuregrad unbeachtet blieb.

Juli 1943.

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

Im vorigen Bericht wurde erwähnt, dass der Maschinenversuch mit gebleichter Sulfitzellulose eine ungenügende Leimung ergab, sodass dieser mit höheren Gehalten an Firnagralkonzentrat wiederholt wurde.

Wenn wir die Ergebnisse dieser Versuche mit gebleichter Sulfitzellulose übersehen, zeigt es sich, dass mit 1% Kolophonium oder mit 2% Konzentrat eine genügende Leimung erzielt wird. Mit Kolophonium wurde die Farbe des Papiers nur etwas weniger weiss, aber das Konzentrat gab eine deutlich gelbe Färbung, sodass die Anwendung für Schreibpapier ausgeschlossen ist. Auch dieses Mal gingen die mechanischen Eigenschaften bei der Lubexleimung deutlich zurück, wie aus untenstehender Tabelle ersichtlich.

Leimung	Bruchlänge		Dehnung bei Bruch		Falzzahl		Was- ser- durch- l.kett	Leim- fak- tor
	L ¹⁾	B ²⁾	L	B	L	B		
Ungeleimt	4,5	3,2	1,9	3,2	81	49	6	-
1% Kolophonium	5,1	3,4	2,0	3,7	98	47	59	78
1% Konzentrat	5,1	3,3	2,1	3,2	52	27	27	24
2% "	4,1	2,4	1,7	2,6	26	16	66	31
4% "	4,1	2,5	1,8	3,2	30	17	92	35

1) in Längsrichtung

2) in der Breite

Beim Versuch mit 4% Konzentrat begann das Sieb fett zu werden, sodass man erwarten kann, dass dabei auf die Dauer Schwierigkeiten auftreten werden.

Wir schliessen, dass für diesen Grundstoff gebleichte Sulfitzellulose - Leimung mit Firnagral zwar möglich, jedoch nicht sehr empfehlenswert ist, besonders weil man eine gebleichte Zellulose selbstverständlich für weisse oder leichtgefärbte Pa-

piere verwenden will. In diesen Fällen wird die gelbe Farbe des Lubex und insbesondere auch die starke Verfärbung, wenn man die Papiere dem Einfluss des Lichts aussetzt, stören. Wir möchten die Firnagralleimung empfehlen für Kraftzellulose und Braunschiff, beide leicht zu leimende Grundstoffe, die selbst schon eine dunkle Farbe haben.

2. Emulgierungsversuche mit Firnagral-Destillationsrückstand.

a. Einige Vergleichsversuche mit verschiedenen Kolophoniumsorten ergaben Emulsionen, welche gleich schnell sedimentierten. Die Ursache der schlechten Emulgierung ist offenbar anderswo zu suchen.

b. Bei Emulgierung bei verschiedenen Temperaturen ergab sich zwar eine deutliche Abhängigkeit der Teilchengrösse von der Temperatur, jedoch ohne dass sie zu einem ganz befriedigenden Resultat führte:

Temp. °C	Emulsion	Teilchengrösse in μ
40	mässig-gut	0,17
45	ziemlich gut	0,11-0,12
50	mässig	0,14
55	"	0,13
60	schlecht	0,39
70	"	0,37

Emulgierung bei 45°C gibt offenbar die besten Emulsionen. Besonders eine hohe Temperatur scheint schädlich zu sein.

c. Es stellte sich heraus, dass die Konzentration der verwendeten Lauge der ausschlaggebende Faktor ist. Früher war bei der Emulgierung von Firnagral selber gefunden, dass eine etwa 10%-ige KOH-Lösung die günstigste war. Jetzt zeigte es sich, dass dies auch für diesen Destillationsrückstand gilt, in dem Sinne, dass 10% die niedrigste Konzentration ist, bei der noch eine gute Emulsion erhalten wird.

Konzentration KOH %	Teilchengrösse in μ	Farbe Emulsion
5	0,12	gelbbraun, 2 Schichten
8	0,12	"
10	0,074	grün
15	0,076	graugrün
20	0,071	"

) sedimentieren nicht.

Die vorhergehenden Emulgierungen waren alle mit einer 8,7%-igen KOH-Lösung ausgeführt, sodass sich nun klar herausstellt, warum bisher keine gute Emulsion erhalten wurde.

d. Die Geschwindigkeit mit der Lauge und Wasser zugegeben werden, sowie der Temperaturverlauf während der Emulgierung sind gleichfalls wichtig. Es zeigte sich, dass die Lauge regelmässig tropfenweise zuzusetzen ist und dass man auch nach Zusatz der gesamten KOH-Lösung noch einige Zeit weiterrühren muss. Die besten Ergebnisse wurden erhalten wenn wir bei 60°C anfangen und nach Zusatz sämtlicher Lauge auf 40°C abkühlen. Danach liessen wir dann das Wasser zur weiteren Verdünnung ziemlich schnell zufließen. Schnellerer oder langsamerer Wasserezusatz hatte auf die Feinheit der Emulsion keinen Einfluss, aber die Abkühlung zwischen Lauge- und Wasserezusatz stellte sich wohl als wichtig heraus. So wurde gefunden:

8,7% KOH, Emulgierung bei 60°C, Teilchendurchm.	= 0,39 μ
" " " 60° und 35°C, "	= 0,15 μ
10,0% KOH, " " 60°C, "	= 0,11 μ
" " " 60° und 40°C, "	= 0,08 μ

Die nun unter den günstigsten Bedingungen hergestellten Emulsionen zeigen eine merkwürdige grüne Farbe, welche schon auf eine ausserordentlich grosse Feinheit der Teilchen hindeutet. Auch bei längerem Stehen tritt keine Sedimentierung auf. Die Teilchengrösse konnte nicht mehr durch Zählen unter dem Ultramikroskop bestimmt werden, denn es stellte sich heraus, dass bei der von uns verwendeten Aufstellung Teilchen kleiner als 0,1 μ zu wenig Licht zerstreuen um noch mit Sicherheit gezählt werden zu können. Man kann jedoch gerade diese verminderte Lichtzerstreuung anwenden zur Bestimmung der Teilchengrösse. Lässt man nämlich einen starken Lichtbüschel auf eine sehr verdünnte Emulsion fallen, so kann man die Stärke des zerstreuten Lichtes in einem Trübungsmesser bestimmen. Laut einer von Rayleigh theoretisch abgeleiteten Formel muss nun diese Zerstreuung der dritten Potenz des Teilchendurchmessers proportional sein, vorausgesetzt dass diese Teilchen gegenüber der Wellenlänge des Lichts klein sind. Dies ist der Fall für Durchmesser bis höchstens etwa 0,1 μ . Für schon früher von uns gezählte Emulsionen mit Teilchen von 0,10 bis 0,15 μ , stimmte diese Formel ziemlich gut. Man kann die Messung noch ein wenig vereinfachen wenn man nicht direkt das zerstreute Licht misst, sondern in einem Photometer bestimmt, welcher Prozentsatz des auffallenden Lichtes ungeschwächt die Emulsion passiert, also die Extinktion misst. Diese Methode bietet viele Vorzüge vor der Zählmethode, nämlich: die Messung ist sehr einfach, kostet viel weniger Zeit und kann von einer Person ausgeführt werden (die Zählmethode beansprucht zwei Personen). Sie hat jedoch den Nachteil, dass, infolge der Abhängigkeit der dritten Potenz des Teilchendurchmessers, in einer Mischung mit Teilchen verschiedener Grössen, die grössten überherrschen werden und der Durchschnitt also zu hoch ausfällt. Wir haben die Ergebnisse jedoch den durch direkte Zählung von Emulsionen von 0,10 bis 0,15 μ Teilchengrösse erhaltenen Resultaten angepasst, sodass die von uns angegebenen Durchmesser alle gegenseitig verglichen sind.

SCHLUSSFOLGERUNGEN:

Es hat sich herausgestellt, dass gebleichte Sulfitzellulose mit 1% Kolophonium oder mit 2% Firnagralkonzentrat eine genügende Leimung ergibt. Das mit Konzentrat geleimte Papier hat jedoch eine deutlich gelbe Färbung, sodass die Anwendung als Schreibpapier ziemlich beschränkt sein wird. Unserer Meinung nach kann die Firnagralleimung am meisten für leicht zu leimende und an sich schon gefärbte Rohstoffe, wie Kräftzellulose und Braunschiff, empfohlen werden.

Emulgierungsversuche mit Firnagraldestillationsrückstand zeigten, dass eine gute Emulgierung

- a. unabhängig ist vom gebrauchten Kolophonium,
- b. einigermaßen von der Temperatur beeinflusst wird,
- c. sehr stark von der Laugenkonzentration abhängig ist; die brauchbaren Konzentrationen liegen bei 10% KOH oder höher,
- d. von der Geschwindigkeit des Laugen- und Wasserzusatzes, und vom Temperaturverlauf während dieses Zusatzes beeinflusst wird.

Die nun unter den günstigsten Bedingungen erhaltenen Emulsionen zeigen eine merkwürdige grüne Farbe; die Teilchen sind äusserst klein.

GEPLANTE WEITERE UNTERSUCHUNG:

1. Emulgierungsversuche; u.a. in einer grösseren Apparatur;
2. Maschinenversuche auf der Langsiebmaschine.

Juli 1943.

VI - 4 -

VI. DIE KONTINUIERLICHE HERSTELLUNG VON KALKSEIFEN- FETTEN.

(Dipl. Ing. R. de Bruyn)

EINLEITUNG:

Die im vorigen Bericht angegebenen geplanten Arbeiten wurden ausgeführt. Die Apparatur nähert sich jetzt der Vollendung.

ZUSAMMENFASSUNG DER UNTERSUCHUNG:

Bei dem Abdrücken zeigte sich, dass das Reduzierendventil nach einem zwar brauchbaren Prinzip gebaut worden war, aber in der Ausführung den Erwartungen nicht entsprach. Es besteht aus einem Zylinder, in dem ein mit Gewichten belasteter Plunger vom Fettdruck hochgehoben wird und dann allmählich die Ausströmöffnung freigibt. Besonders die Abdichtung war ungenügend. Es wurde bereits ein neues Ventil nach demselben Prinzip gebaut, wobei zwischen der Fetteinfuhr und der Ausflussöffnung eine Abdichtungsbüchse eingebaut wurde. Der Plunger wurde aus einem Stück gefertigt um eine genaue Geradführung in den Büchsen zu gewährleisten. Mit dieser neuen Ausführung wurden gute Resultate erzielt.

Nähere Einzelheiten sind aus begehender Abbildung (19666-A4) ersichtlich.

Vielleicht muss der Plunger noch durch Eintauchen der Gewichtsbelastung in schweres Öl gebremst werden.

Das elektrisch gesteuerte Ventil, womit ein empirisch zu bestimmender Druck im Trockner aufrecht erhalten werden soll um den richtigen Wassergehalt einzustellen, gab auch Schwierigkeiten. Es erscheint uns, dass, zur Vermeidung von Schwingungen, die Federbelastung durch eine Gewichtsbelastung zu ersetzen ist.

Es wurde eine Vorrichtung zur Probenahme ohne Wasserverlust der Proben angebaut. Die Apparatur wurde nachher isoliert.

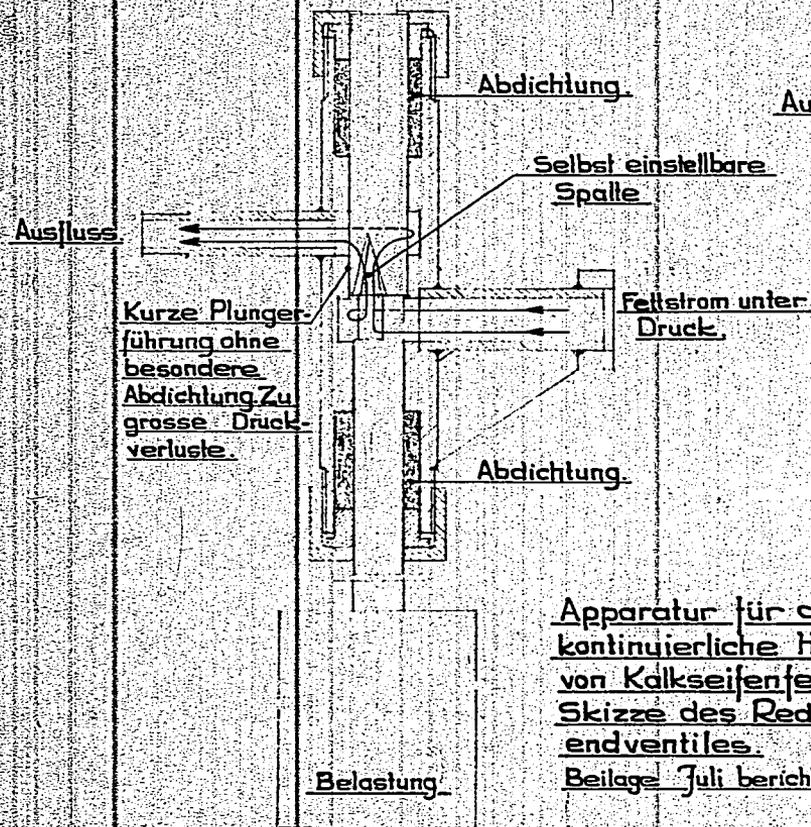
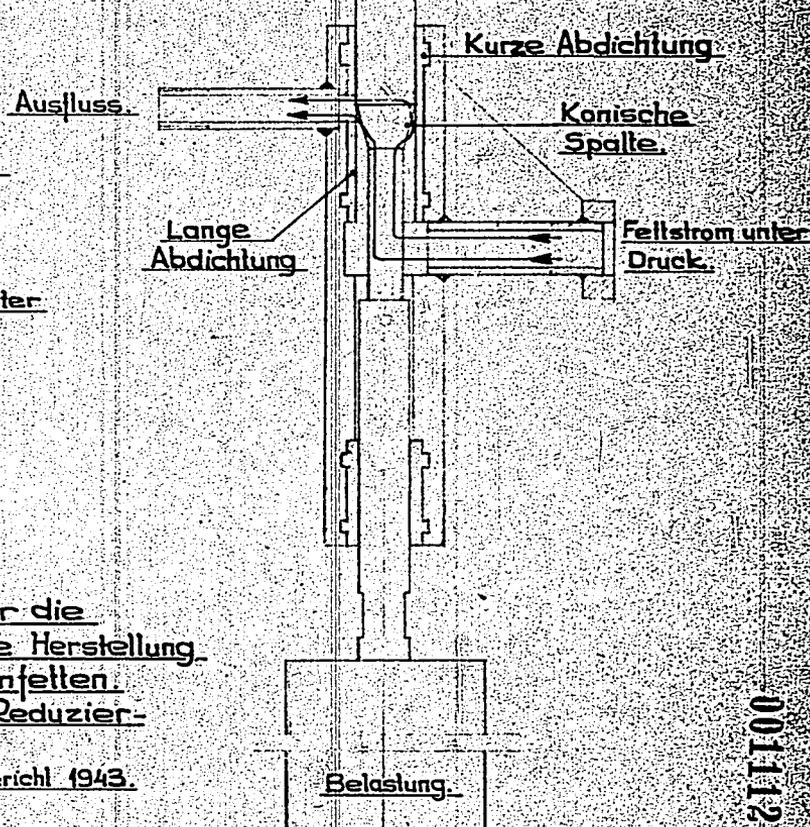
SCHLUSSFOLGERUNG:

Bei den ersten Versuchen zeigten sich keine ernstesten Konstruktionsfehler.

GEPLANTE WEITERE UNTERSUCHUNGEN:

Es sollen nun die Pumpen und der Wartetank geeicht werden. Die Heizung soll ausprobiert werden. Die Kontaktmanometer des Thermostaten sind anzuschliessen.

Während der Ferien soll die Apparatur angestrichen werden.

Alte AusführungNeue Ausführung

Apparatur für die kontinuierliche Herstellung von Kalkseifenfetten. Skizze des Reduzierendventiles.
Beilage Juli bericht 1943.