

001113

30/1486

47

G E H E I M .

Amsterdamer Laboratorium der N.V. De Bataafsche  
Petroleum Maatschappij

Monatsbericht über August 1943

UNTERSUCHUNGEN ARBEITSPLAN RHENANIA OSSAG  
MINERALOELWERKE A.G.

## S C H L Ü S S E L

=====

Seite

|     |                                                                                                                                                                                                                              |            |
|-----|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| I A | Analyse und Kennzeichnung von festen Paraffinkohlenwasserstoffen                                                                                                                                                             |            |
| B   | Analyse von Spaltdestillaten, Trennung von $\alpha$ , $\beta$ , $\gamma$ und Di-Olefinen                                                                                                                                     |            |
| C   | Einfluss von Spaltbedingungen auf die Polymerisationsfähigkeit und Viskosität der Syntheseöle                                                                                                                                |            |
| D   | Einfluss der Polymerisationsbedingungen auf die Synthese                                                                                                                                                                     |            |
| 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                                                                                                                                                                                                 | 140-145    |
| IV  | Vollholisierung                                                                                                                                                                                                              |            |
| V   | Papierleimung                                                                                                                                                                                                                | 67-76      |
| VI  | Die kontinuierliche Herstellung von Kalkseifenfetten                                                                                                                                                                         | 5-6        |
| VII | <u>SYNTHESE.</u>                                                                                                                                                                                                             | 1-3        |
| A   | Analyse und Kennzeichnung der Grundstoffe für die Spaltung der Grundstoffe für die Polymerisation der Syntheseöle                                                                                                            | 1-6<br>7-9 |
| B   | <u>Spalten.</u><br>Einfluss der Grundstoffe und der Spaltbedingungen auf die Zusammensetzung und Polymerisationseignung der Spaltdestillate                                                                                  |            |
| C   | <u>Polymerisieren.</u><br>Einfluss der Polymerisationsbedingungen und der Zusätze von flüssigem Kohlenwasserstoff- oder Nichtkohlenwasserstoffmaterial auf den Polymerisationsvorgang und die Eigenschaften der Polymerisate | 1-3        |

Seite

D Ausscheidung unerwünschter Komponenten  
aus den Grundstoffen der Spaltung oder  
Polymerisation

E Gaspolymerisation

F Herstellung synthetischer Schmieröle  
auf anderem Wege als durch Spalten und  
Polymerisieren mit  $\text{AlCl}_3$

AUGUST 1943.III. KONSTITUTION VON SCHMIERÖLEN.

(M.J. van der Zijden).

UNTERSUCHUNGSTHEMA : Messverfahren für Oxydationsbeständigkeit, Ausbreitung über Metalloberflächen und Korrosion.

OXYDATIONSBESTÄNDIGKEIT.

Nach der im vorigen Monatsbericht erwähnten Veränderung führten wir mit dem Oxydationsapparat einige Vorversuche aus. Als Öl verwendeten wir einen Penna Bright Stock, mit dem alle 8 Schalen gefüllt wurden. Bei einer Oxydationstemperatur von 250°C (gerade unter der Oberfläche der Schale gemessen) zeigte es sich, dass es sehr lange dauerte (> 20 Stunden) bevor eine derartige Verdickung des Öls auftrat, dass diese mittels eines geringeren Ausschlages der rotierenden Kugel gemessen werden konnte. Nach 20 Stunden wurde der Versuch eingestellt. Es stellte sich heraus, dass der Verdampfungsverlust 20 - 40% betrug. Das Öl war in kaltem Zustand sehr dick; es enthielt jedoch keine in 60/80 Benzin unlösliche Bestandteile.

Bei diesem Versuch zeigte es sich, dass die Temperatur der Schalen ziemlich verschieden war (bis zu 15°C). Diese Temperaturunterschiede wurden noch grösser als wir auf eine Schalentemperatur von 300°C übergingen. Bei dieser Temperatur trat nach etwa 10 Stunden eine derartige Verdickung auf, dass die Kugel nahezu keinen Ausschlag mehr zeigte. Die Verdickung war jedoch, vermutlich infolge der Temperaturunterschiede zwischen den Schalen, verschieden. Bei obenstehenden Versuchen kroch das Öl über den Schalenrand.

GEPLANTE WEITERE UNTERSUCHUNG:

Wir werden die Temperaturunterschiede zwischen den Schalen zu beheben versuchen. Der Ausschlag der rotierenden Kugel wird auf Öle bekannter Viskosität geeicht werden. Die Schalen werden mit einem höheren Rand versehen werden.

AUSBREITUNG ÜBER HEISSE METALLOBERFLÄCHEN.

Bei den im vorigen Monatsbericht (Seite III-122) erwähnten Ausbreitungsversuchen stellte sich heraus, dass Glycerin auch bei Verwendung einer reinen Metalloberfläche nicht ausbreitet. Auch mit Wasser trat keine Ausbreitung auf (bei einer Temperatur zwischen 20 und 80°C). Es fällt bei

diesen Versuchen auf, dass die beiden Flüssigkeiten, welche Sorgfalt man auch auf die Reinigung verwende, das Metall nicht genügend befeuchten. In beiden Fällen kann man einen grossen Randwinkel feststellen. Auch aus der Literatur ist bekannt, dass man für Wasser und Metall sehr schwierig einen niedrigen Randwinkel erreichen kann.

Bei den anderen untersuchten Ölen ist der Randwinkel mit dem von uns verwendeten Gussöl nahezu Null. Wir haben deshalb versucht die Befeuchtungseigenschaften von Glycerin und Wasser zu verbessern durch Zusatz von 0.1 Gew.-% Estersalze. Wir erhielten nun in der Tat einen bedeutend geringeren Randwinkel zwischen Glycerin, bezw. Wasser und Gussöl als ohne oben genannten Zusatz. Die sich in der Rille befindlichen Tropfen breiteten nun auch ein wenig mehr aus; Ausbreitung von hoher nach niedriger Temperatur kam jedoch nicht vor.

Wir können also nicht feststellen ob das nicht-Ausbreiten von Glycerin und Wasser unter Einfluss eines Temperaturgradienten die Folge einer ungenügenden Befeuchtung des Metalls ist, oder aber dass andere Faktoren hier eine Rolle spielen.

Auch über die Treibkraft bei den Ausbreitungserscheinungen bei Temperaturgradienten können wir uns noch kein deutliches Bild machen. Es ist sehr wahrscheinlich, dass der Unterschied in Oberflächenspannung zwischen der kalten und der warmen Seite des Tropfens eine Rolle spielt.

Man könnte jedoch auch noch denken, dass die Ausbreitung von einem Unterschied in spez. Gewicht der Flüssigkeit im Tropfen infolge eines Temperaturgradienten beeinflusst werde. Dieser Punkt könnte dadurch bewiesen werden, dass man eine Flüssigkeit nimmt, bei der das spez. Gewicht bei Temperaturerhöhung zunimmt. Hierfür käme z.B. Wasser mit einer Temperatur niedriger als 4°C in Betracht. Weil es uns jedoch nicht gelungen ist das Metall genügend mit Wasser zu befeuchten, können wir diesen Versuch nicht ausführen.

#### GEPLANTE WEITERE UNTERSUCHUNG :

Weil eine weitere Untersuchung nach der Treibkraft bei der Ausbreitung viele Arbeit kosten, und dabei u.E. von wenig praktischer Bedeutung sein würde, werden wir die Untersuchung was die Ausbreitung von Ölen auf heisse Metalloberflächen anbelangt, vorläufig einstellen.

Korrosion.

Die Versuche mit dem Lagerkorrosionsapparat wurden fortgesetzt, wobei die nachfolgenden Ergebnisse erhalten wurden:

Korrosion in mgr nach  
einer Versuchsdauer  
von 3 Stunden.

|                       |        |  |  | Double<br>Shell | Ditto + 1 %<br>Ölsäure |
|-----------------------|--------|--|--|-----------------|------------------------|
| Temp. 110°, Belastung | 5.5 kg |  |  | 0.1             | 8                      |
| " " "                 | 17.5 " |  |  | 0.0             | 12                     |
| " " "                 | 37.5 " |  |  | 0.7             | 11                     |
| " 130°, "             | 5.5 "  |  |  | 0.8             | 10                     |
| " " "                 | 17.5 " |  |  | 0.6             | 11, 15                 |
| " " "                 | 37.5 " |  |  | 0.04            | 10, 16                 |
| " 150°, "             | 5.5 "  |  |  | 0.0             | 19                     |
| " " "                 | 17.5 " |  |  | 0.1             | 13                     |
| " " "                 | 37.5 " |  |  | 0.6             | 27, 34                 |

Aus diesen Versuchen geht hervor, dass Temperaturänderungen zwischen 110 und 150° bei Belastungen bis zu 17.5 kg wenig Einfluss auf die Korrosion haben.

Wir beabsichtigen denn auch den Korrosionsversuch mit diesem Apparat auf eine Belastung von 17.5 kg (etwa 4.4 kg/cm<sup>2</sup>) und eine Temperatur von 130° C zu normen.

Unter diesen Bedingungen wurde noch der Einfluss der Versuchsdauer untersucht. Es zeigte sich, dass zwischen 1 und 6 Stunden nahezu keine Korrosionsunterschiede mit 1 % Ölsäure-haltigem Öl auftraten, dagegen wohl mit einem synthetischen Öl. Es gab auch mit diesem Öl kein Unterschied zwischen einer Versuchsdauer von 3 und 6 Stunden, sodass wir diese auf 3 Stunden normen werden.

GEPLANTE WEITERE UNTERSUCHUNG:

Es werden einige Mineralöle und fetten Öle auf Korrosion untersucht werden.

AUGUST 1943.

III-143

001119

III. KONSTITUTION VON SCHMIERÖLEN.

(Dr. G. W. Nederbragt)

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

EINLEITUNG:

Der vorige Bericht enthielt die gesammelten Ergebnisse der Viskositätsmessungen an Kohlenwasserstoffen. Diese Ergebnisse wurden weiter verarbeitet. Die Logarithmen der Viskositäten wurden gegen die reziproken Werte der Temperaturen aufgetragen. Für die normalen Paraffine sind die Abweichungen von Geraden nicht besonders gross. Dies führte uns dazu, die Viskositäten dieser Paraffine zu interpolieren mit Hilfe eines mit der Methode der kleinsten Quadrate berechneten linearen Verbands zwischen dem Logarithmus der Viskosität und dem reziproken Wert der absoluten Temperatur.

ZUSAMMENFASSUNG DER UNTERSUCHUNG:

Die Viskositäten der zwölf untersuchten Kohlenwasserstoffe wurden auf hyperbolisch-logarithmisches Papier aufgetragen. Aus Abb. 5826 - 1 - B 4 ist ersichtlich dass der Logarithmus der Viskositäten aufgetragen gegen die reziproken Werte der Temperaturen im allgemeinen keine Geraden ergibt. Der Viskositätsverlauf von Kohlenwasserstoffen über einem grossen Temperaturgebiet kann also im allgemeinen nicht mit einer Formel  $\log \eta = a + \frac{b}{T}$  beschrieben werden. Für die normalen Paraffine bleiben die Abweichungen jedoch derartig, dass die Formel, komplettiert mit einer Abweichungskurve, für Interpolationszwecke brauchbar ist.

Mit der Methode der kleinsten Quadrate wurden für n.Hexadekan, n.Tetrakosan, n.Pentatriakontan und n.Tritetrakontan die folgenden Viskositätsformeln berechnet:

|                                 |                                            |
|---------------------------------|--------------------------------------------|
| $n \text{ C}_{16}\text{H}_{34}$ | $\log \eta = - 2.0663 + \frac{758.26}{T}$  |
| $n \text{ C}_{24}\text{H}_{50}$ | $\log \eta = - 2.0316 + \frac{882.81}{T}$  |
| $n \text{ C}_{35}\text{H}_{72}$ | $\log \eta = - 1.9435 + \frac{971.95}{T}$  |
| $n \text{ C}_{43}\text{H}_{88}$ | $\log \eta = - 1.9063 + \frac{1026.46}{T}$ |

Die Unterschiede zwischen den berechneten Werten von  $\log \eta$  und den experimentellen Werten sind in Abb. 5826 - 2 - B 4 gegen die Temperatur aufgetragen worden. Mit Hilfe der Formel und der zugehörigen Abweichungskurven wurden von  $\log \eta$  und damit von  $\eta$  Werte für abgerundete Temperaturen berechnet.

TABELLE.

| Temp.<br>in °C | n. Hexadokan |              |                        | n. Tetrakosan |              |                        | n. Pentatriakontan |              |                        | n. Tritotetrakontan |              |                        |
|----------------|--------------|--------------|------------------------|---------------|--------------|------------------------|--------------------|--------------|------------------------|---------------------|--------------|------------------------|
|                | log $\eta$   | $\eta$ in cp | $\frac{\eta}{d}$ in cS | log $\eta$    | $\eta$ in cp | $\frac{\eta}{d}$ in cS | log $\eta$         | $\eta$ in cp | $\frac{\eta}{d}$ in cS | log $\eta$          | $\eta$ in cp | $\frac{\eta}{d}$ in cS |
| 20             | (0.5360)     | (3.44)       | (4.45)                 |               |              |                        |                    |              |                        |                     |              |                        |
| 30             | 0.4410       | 2.76         | 3.60                   |               |              |                        |                    |              |                        |                     |              |                        |
| 40             | 0.3515       | 2.25         | 2.96                   |               |              |                        |                    |              |                        |                     |              |                        |
| 50             | 0.2699       | 1.862        | 2.47                   | 0.7210        | (5.25)       | (6.74)                 |                    |              |                        |                     |              |                        |
| 60             | 0.1958       | 1.570        | 2.10                   | 0.6290        | 4.26         | 5.50                   |                    |              |                        |                     |              |                        |
| 70             | 0.1279       | 1.343        | 1.817                  | 0.5418        | 3.48         | 4.54                   |                    |              |                        |                     |              |                        |
| 80             | 0.0652       | 1.162        | 1.587                  | 0.4606        | 2.89         | 3.80                   | 0.8284             | 6.74         | 8.66                   |                     |              |                        |
| 90             | 0.0073       | 1.017        | 1.403                  | 0.3876        | 2.44         | 3.24                   | 0.7417             | 5.32         | 7.15                   | 0.9363              | 8.63         | 11.05                  |
| 100            | 0.9540       | 0.900        | 1.253                  | 0.3199        | 2.09         | 2.80                   | 0.6608             | 4.58         | 5.99                   | 0.8504              | 7.09         | 9.15                   |
| 110            | 0.9038       | 0.801        | 1.127                  | 0.2568        | 1.806        | 2.44                   | 0.5853             | 3.85         | 5.07                   | 0.7690              | 5.87         | 7.64                   |
| 120            | 0.8563       | 0.718        | 1.018                  | 0.1980        | 1.578        | 2.15                   | 0.5173             | 3.29         | 4.37                   | 0.6973              | 4.98         | 6.54                   |
| 130            | 0.8110       | 0.647        | 0.927                  | 0.1428        | 1.399        | 1.908                  | 0.4541             | 2.85         | 3.81                   | 0.6302              | 4.27         | 5.65                   |
| 140            | 0.7682       | 0.586        | 0.848                  | 0.0912        | 1.234        | 1.711                  | 0.3945             | 2.48         | 3.35                   | 0.5668              | 3.69         | 4.92                   |
| 150            | 0.7273       | 0.534        | 0.782                  | 0.0430        | 1.104        | 1.546                  | 0.3391             | 2.18         | 2.97                   | 0.5071              | 3.21         | 4.32                   |
| 160            | 0.6877       | 0.487        | 0.720                  | 0.9974        | 1.094        | 1.406                  | 0.2870             | 1.936        | 2.66                   | 0.4508              | 2.82         | 3.83                   |
| 170            | 0.6498       | 0.447        | 0.669                  | 0.9542        | 0.900        | 1.284                  | 0.2384             | 1.732        | 2.40                   | 0.3975              | 2.50         | 3.42                   |
| 180            | 0.6132       | 0.410        | 0.620                  | 0.9132        | 0.819        | 1.180                  | 0.1924             | 1.558        | 2.18                   | 0.3471              | 2.22         | 3.06                   |
| 190            | 0.5779       | 0.378        | 0.579                  | 0.8742        | 0.749        | 1.090                  | 0.1485             | 1.408        | 1.986                  | 0.2998              | 1.994        | 2.78                   |
| 200            | 0.5435       | 0.350        | 0.543                  | 0.8362        | 0.686        | 1.007                  | 0.1067             | 1.278        | 1.818                  | 0.2552              | 1.800        | 2.53                   |
| 210            | 0.5101       | 0.324        | 0.509                  | 0.7997        | 0.631        | 0.936                  | 0.0665             | 1.165        | 1.674                  | 0.2127              | 1.632        | 2.31                   |
| 220            | 0.4775       | 0.300        | 0.476                  | 0.7644        | 0.581        | 0.871                  | 0.0279             | 1.066        | 1.545                  | 0.1723              | 1.487        | 2.12                   |
| 230            | 0.4459       | 0.279        | 0.449                  | 0.7301        | 0.537        | 0.814                  | 0.9906-1           | .979         | 1.431                  | 0.1334              | 1.360        | 1.960                  |
| 240            | 0.4149       | 0.260        | 0.423                  | 0.6967        | 0.497        | 0.761                  | 0.9543             | .900         | 1.327                  | 0.0955              | 1.246        | 1.811                  |
| 250            | (0.3849-1)   | (0.240)      | (0.401)                | 0.6641        | 0.461        | 0.714                  | 0.9196             | .831         | 1.237                  | 0.0591              | 1.146        | 1.680                  |
| 260            |              |              |                        | 0.6323        | 0.429        | 0.671                  | 0.8859             | .769         | 1.156                  | 0.0235              | 1.056        | 1.564                  |
| 270            |              |              |                        | 0.6014        | 0.399        | 0.631                  | 0.8534             | .714         | 1.085                  | 0.9893-1            | 0.976        | 1.459                  |
| 280            |              |              |                        | 0.5715        | 0.373        | 0.598                  | 0.8216             | .663         | 1.017                  | 0.9559              | 0.903        | 1.362                  |
| 290            |              |              |                        | 0.5418        | 0.348        | 0.564                  | 0.7907             | .618         | 0.958                  | 0.9235              | 0.838        | 1.275                  |
| 300            |              |              |                        | 0.5118        | 0.326        | 0.535                  | 0.7605             | .576         | 0.903                  | 0.8921              | 0.780        | 1.200                  |

Die in der Tabelle eingeklammerten Ziffern sind durch Extrapolation über einige Grade, die übrigen Ziffern durch Interpolation erhalten. Im Diagramm 5826 - 3 - B 2 sind die Logarithmen der Viskositäten von n.Hexadokan, n.Tetrakosan, n.Pentatriakontan und n.Tritotetrakontan gegen die Logarithmen der Molekulargewichte aufgetragen worden. Die Messpunkte bei gleicher Temperatur sind durch Geraden verbunden. Die im Handbuch von Engler und Höfer <sup>1)</sup> angegebenen und von Ubbelohde und Agte herrührenden Viskositäten von n.Tetradekan und n.Oktadekan liegen nicht auf diesen Geraden, die viel rezentere Messergebnisse von Evans <sup>2)</sup> für n.Dodekan aber wohl. Aus den Tabellen von Evans ist weiter ersichtlich, dass die niedrigen Paraffinkohlenwasserstoffe abweichen. Obwohl natürlich nicht feststeht, dass die Viskositäten höherer Homologen wohl auf den Geraden liegen werden, haben wir diese doch nach

<sup>1)</sup> Engler-Höfer, Das Erdöl 1913, Vol. I, Seite 33.

<sup>2)</sup> E.B.Evans, J.I.P.T. 24 (1938), 38.



höheren Molekulargewichten verlängert, weil wir die Absicht haben das Diagramm zur Beurteilung des Viskositätsverlaufs anderer Stoffe zu verwenden.

#### SCHLUSSFOLGERUNGEN:

Für die normalen Paraffine vom Dodokan ab bis zum höchstuntersuchten Tritetrakontan besteht ein linearer Verband zwischen Viskosität und Molekulargewicht.

#### GEPLANTE WEITERE UNTERSUCHUNG:

Der Viskositätsverlauf verschiedener Stoffe wird mit Hilfe der Abb. 5826 - 3 - B 2 beurteilt werden.

Die Untersuchung einiger Ester, mit der schon ein Anfang gemacht worden ist, wird beendet werden.

001122

VISKOSITÄT IN  $10^{-3}$  POISENTEMPERATUR IN  $^{\circ}\text{K}$ 

(reziproke Werte der Zahlen)

$n$  TRITETRAKONTAN-3  
 $p$  DICETYLSENFEN-3  
 $n$  PENTATRIKONTAN  
 $n$  1,1-DIPHENYLBENZOL-3  
 $p$  OBTETRAKONTAN-3  
 $n$  NONYLNONADEKAN  
 $n$  TETRAKONTAN  
 $n$  HEXADEKAN-3  
 $n$  2,2-DIMETHYL- $n$  OOKTAN  
 $n$  2,2-DIMETHYL-9-10-DI- $n$ -HEKSYL-OKTODEKAN  
 $n$  3-ÄTHYLPENTAN

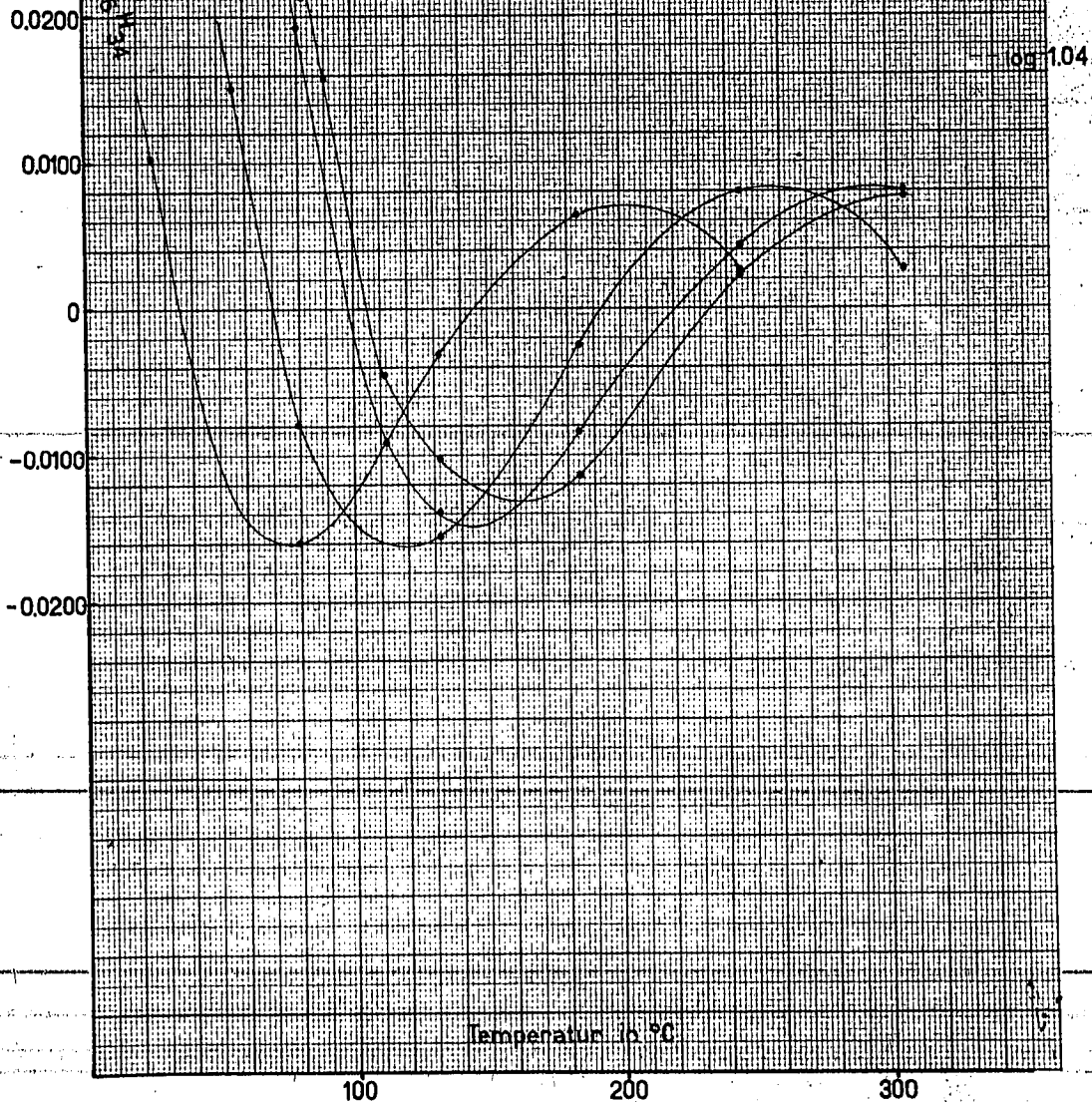
Unterschiede zwischen gemessenen Viskositäten  
und Viskositäten berechnet mit

$$\log \eta = -2.0663 + \frac{758.26}{T} \text{ für } n\text{-C}_{16}\text{H}_{34}$$

$$\log \eta = -2.0316 + \frac{882.81}{T} \text{ für } n\text{-C}_{24}\text{H}_{50}$$

$$\log \eta = -1.9435 + \frac{971.93}{T} \text{ für } n\text{-C}_{35}\text{H}_{72}$$

$$\log \eta = -1.9053 + \frac{1026.46}{T} \text{ für } n\text{-C}_{43}\text{H}_{88}$$



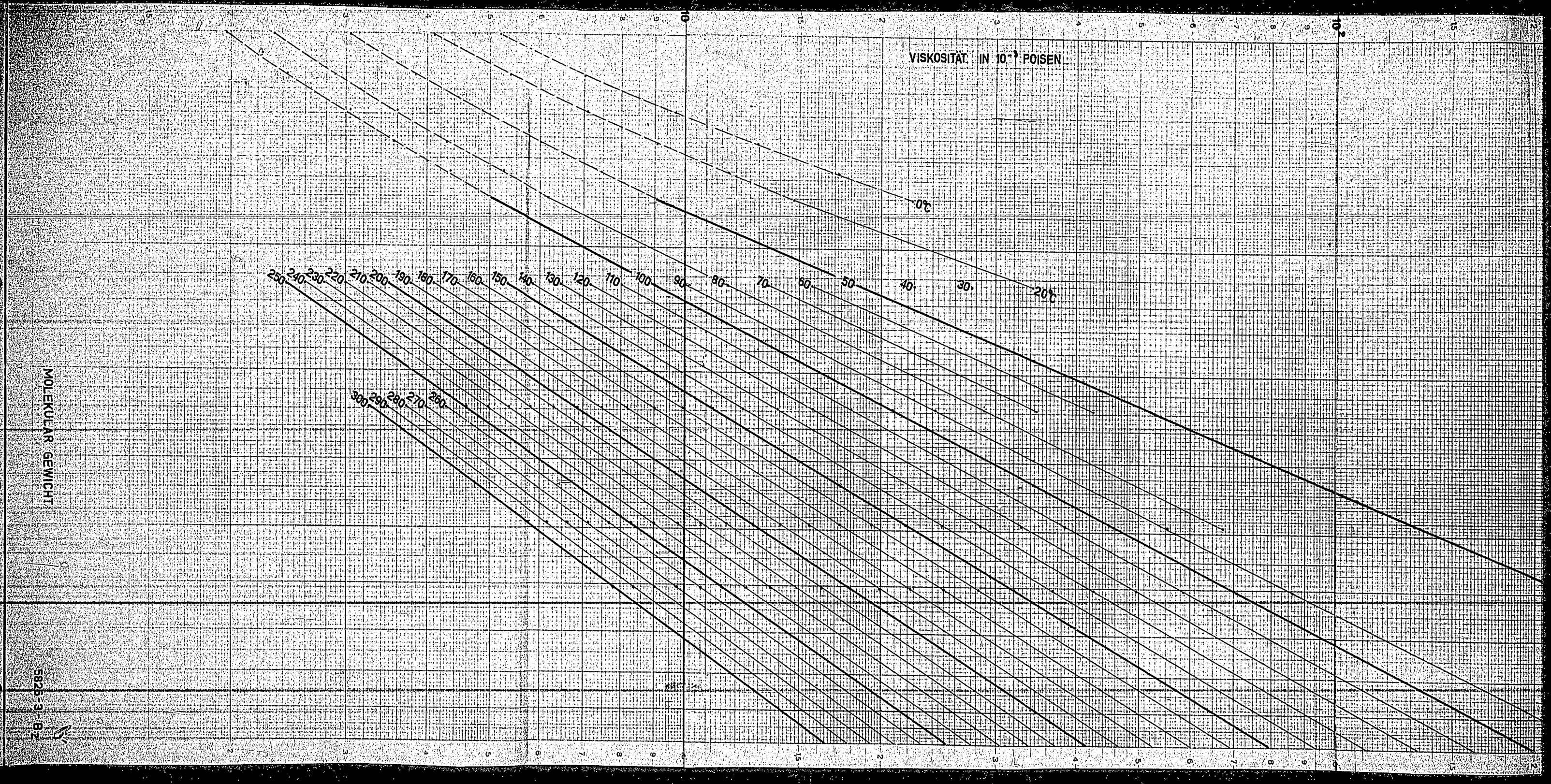
VISKOSITÄT IN  $10^{-3}$  POISEN

250 240 230 220 210 200 190 180 170 160 150 140 130 120 110 100 90 80 70 60 50 40 30 20

300 290 280 270 260

MOLEKULAR GEWICHT

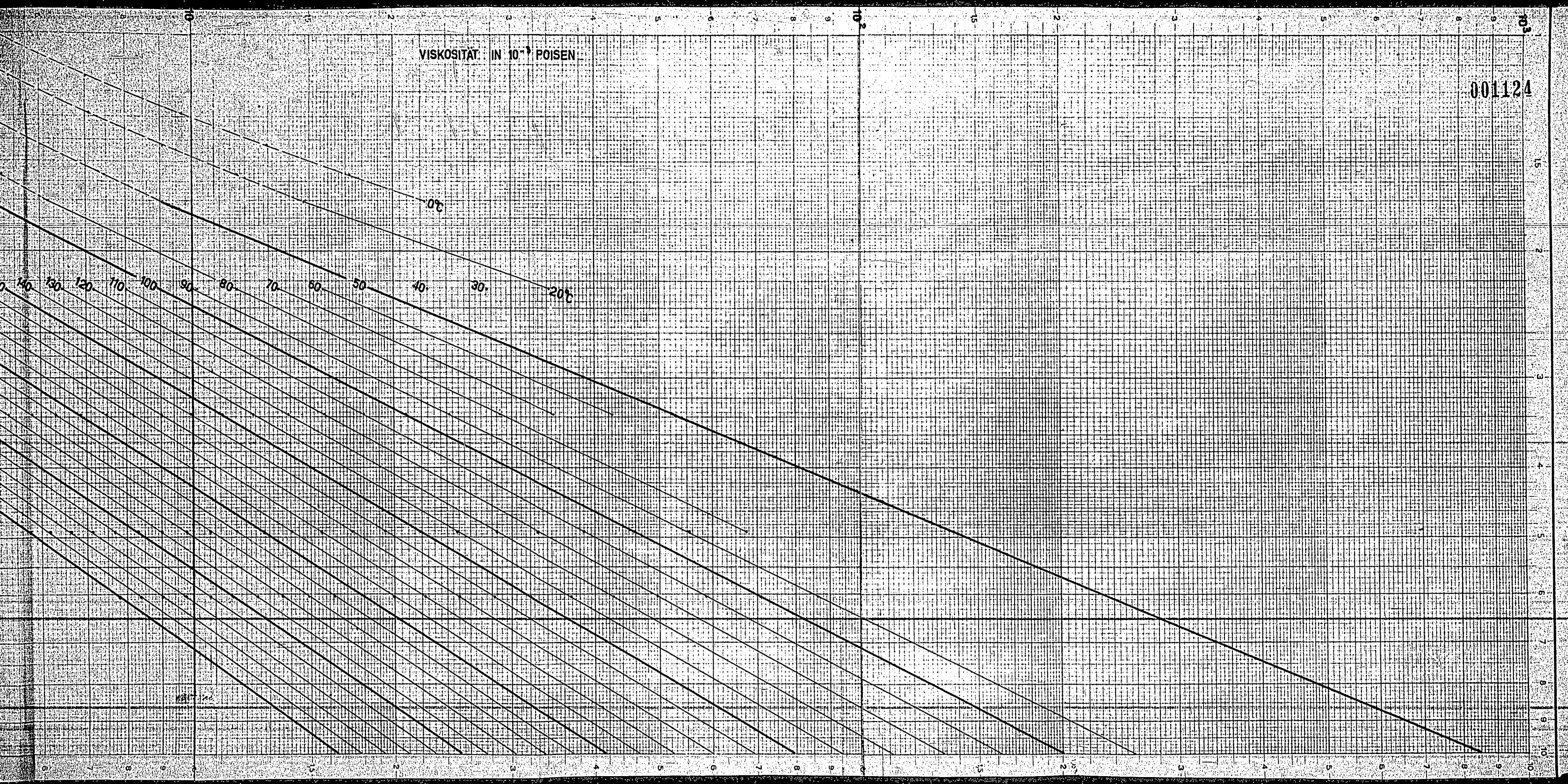
5825-3-B-2





001124

VISKOSITÄT IN  $10^{-3}$  POISEN



AUGUST 1943.**V. PAPIERLEIMUNG.**

(Drs. H. J. Tadema)

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

Bisher waren sämtliche Maschinenversuche auf der Rundsiebmaschine des Amsterdamer Laboratoriums durchgeführt worden. Diese Maschine verursacht, wie bereits wiederholt bemerkt, manchmal viele dünne runde Stellen in der Papierbahn. Obwohl wir der Ansicht zuneigten, dass dies mehr auf Unvollkommenheiten dieses Maschinentypes als auf den benutzten Papierleim zurückzuführen sei, erschien es uns doch erwünscht darüber Sicherheit zu erlangen. Dazu haben wir einige Versuche auf einer kleinen Langsiebmaschine im Laboratorium für Technische Botanik in Delft angestellt.

Als Grundstoff wurde Kraftzellulose benutzt. Da wir doch hauptsächlich eine Anwendung als Packpapier vorgesehen hatten, wurde kein Füllstoff zugesetzt. Weil zur Beurteilung der Leimung und der mechanischen Eigenschaften die Farbe von keiner Bedeutung ist, wurde auch kein Farbstoff zugegeben.

Wir machten zwei Serien Papiere: Die erste Serie respektive ungeleimt, mit 1% Kolophonium und mit 1% Lubex-Rückstand. Der Mahlungsgrad betrug 85° Sch. Beim zweiten Versuch fertigten wir nur mit 1% Kolophonium oder mit 1% Lubex-Rückstand geleimte Papiere an, dieses Mal bei einem Mahlungsgrad von 35° Sch. In beiden Fällen war das Papier stark gewölkt durch Zusammenballen der Fasern und demzufolge weisen die Resultate der Prüfung eine sehr grosse Streuung auf.

In sämtlichen Fällen war die Leimung gut. Obwohl die Wasserdurchlässigkeit etwas niedriger ausfiel als bei den in Amsterdam angefertigten Papieren, stellte sich bei Prüfung mit Tinte doch heraus, dass eine vollständige Leimung erzielt worden war. In den Tabellen 1 bis einschl. 3 wird eine Übersicht der Resultate gegeben. Die erwähnten dünnen Stellen traten nun überhaupt nicht auf, so dass diese wohl der Konstruktion der Rundsiebmaschine zuzuschreiben sind. Verklebung am Sieb oder Fettwerden desselben trat nicht ein.

TABELLE 1.Prüfung auf Leimfestigkeit vor der Satinage.

| Rolle<br>Nr. | Leimung         | Gewicht<br>g/m <sup>2</sup> | Wasserdurch-<br>lässigkeit |                             | Analyse |                     | Leim-<br>fak-<br>tor |
|--------------|-----------------|-----------------------------|----------------------------|-----------------------------|---------|---------------------|----------------------|
|              |                 |                             | Sek.                       | Auf 100<br>g/m <sup>2</sup> | %       | Kon-<br>trol-<br>le |                      |
| 21           | Kolophonium 1%  | 68                          | 15                         | 32                          | 1.01    | 0.78                | 41                   |
| 22-1         | Lubex-Rückstand | 49                          | 9                          | 27                          | 1.08    | 0.85                | 32)                  |
| 22-2         | " " 1%          | 124                         | 53                         | 35                          | 1.21    | 0.98                | 36)                  |
| 23           | Kolophonium 1%  | 128                         | 113                        | 69                          | 1.07    | 0.84                | 84                   |
| 24-1         | Lubex-Rückstand | 73                          | 22                         | 42                          | 1.18    | 0.95                | 44)                  |
| 24-2         | " " 1%          | 84                          | 29                         | 42                          | 1.14    | 0.91                | 46)                  |

TABELLE 2.Prüfung auf Leimfestigkeit nach der Satinage.

| Rolle<br>Nr. | Leimung            | Gewicht<br>g/m <sup>2</sup> | Wasserdurch-<br>lässigkeit |                             | Analyse |                     | Leim-<br>fak-<br>tor |
|--------------|--------------------|-----------------------------|----------------------------|-----------------------------|---------|---------------------|----------------------|
|              |                    |                             | Sek.                       | Auf 100<br>g/m <sup>2</sup> | %       | Kon-<br>trol-<br>le |                      |
| 20           | Nicht geleimt      | 64                          | 2                          | 5                           | 0.27    | -                   | -                    |
| 21           | Kolophonium 1%     | 59                          | 12                         | 34                          | 0.81    | 0.58                | 50                   |
| 22-2         | Lubex-Rückstand 1% | 101                         | 43                         | 42                          | 0.80    | 0.57                | 65                   |
| 23           | Kolophonium 1%     | 106                         | 76                         | 69                          | 1.00    | 0.77                | 83                   |
| 24-1         | Lubex-Rückstand 1% | 76                          | 30                         | 52                          | 1.15    | 0.92                | 51)                  |
| 24-2         | " " "              | 102                         | 53                         | 52                          | 1.09    | 0.86                | 55)                  |

V - 69 -

TABELLE 3.

Mechanische Prüfung nach der Satinage.

| Rolle<br>Nr. | Leimung            | Bruchlänge<br>(km) |     | Dehnung<br>(%) |     | Falzzahl |      | Relative<br>Falzzahl |
|--------------|--------------------|--------------------|-----|----------------|-----|----------|------|----------------------|
|              |                    | L.                 | Br. | L.             | Br. | L.       | Br.  |                      |
| 20           | Nicht geleimt      | 8.6                | 4.8 | 2.0            | 3.8 | 2730     | 2260 | 3900                 |
| 21           | Kolophonium 1%     | 11.1               | 4.8 | 2.5            | 6.9 | 1860     | 2680 | 3000                 |
| 22-2         | Lubex-Rückstand 1% | 9.6                | 5.8 | 2.3            | 9.7 | 4220     | 7350 | 5700                 |
| 23           | Kolophonium 1%     | 6.1                | 5.3 | 1.8            | 3.5 | 1500     | 3660 | 2400                 |
| 24-1         | Lubex-Rückstand 1% | 7.2                | 5.6 | 1.8            | 4.5 | 1830     | 5710 | } 3400               |
| 24-2         | " "                | 6.1                | 4.2 | 1.9            | 3.1 | 1630     | 1930 |                      |

Wir möchten aus diesen Zahlen folgendes hervorheben :

a) Bei den nicht-satinierten Mustern war die Wasserdurchlässigkeit (nach Korrektion für die Dicke) bei der ersten Serie (Mahlungsgrad 85°Sch) für Harz und Lubex gleich, bei der zweiten Reihe (Mahlungsgrad 35°Sch) für Harz etwas günstiger. Wenn man den Gehalt an Leimstoff berücksichtigt, also den Leimfaktor betrachtet, so ist in beiden Serien Harzleimung etwas günstiger.

b) Die Satinage beeinflusste die Wasserdurchlässigkeit der mit Harz geleimten Papiere nicht. Die mit Lubex geleimten Papiere wurden dadurch ein wenig besser, so dass schliesslich der Leimfaktor für das Lubex-Papier mit hohem Mahlungsgrad besser ist als das entsprechende Papier mit Harz, während das Papier mit niedrigem Mahlungsgrad weniger gute Leimung ergibt als das mit Kolophonium.

c) Der Einfluss des Mahlungsgrades ist nicht klar; bei der Harzleimung ergab ein höherer Mahlungsgrad schlechtere Leimung, während die Literatur immer den umgekehrten Effekt erwähnt. Beim Lubex-Papier ist tatsächlich die erste Serie (85°Sch) besser als die zweite (35°Sch).

d) Wahrscheinlich infolge der unregelmässigen Struktur der Papiere trat eine grosse Streuung in den mechanischen Eigenschaften auf.

Die Bruchlänge ist für das Lubex-Papier bald höher, bald niedriger als für das Papier mit Harz. Dasselbe gilt für die Dehnung.

Die Falzzahlen sind wohl sehr eigenartig. Bei den geleimten Papieren ist nämlich die Falzzahl in der Breite immer höher als die in der Länge. Ausserdem sind sie so unregelmässig,



dass man ihnen nur geringen Wert beimessen darf. Berechnet man die relative Falzzahl (Durchschnitt über Länge und Breite, dividiert durch Papiergewicht und  $\times 100$ ) so würde aus unseren Messungen folgen, dass diese für beide Mahlungsgrade beim Lubex-Papier besser wäre als bei dem mit Harz. Dies stimmt nicht mit unseren Erfahrungen mit den in Amsterdam angefertigten Papieren überein.

Wir glauben jedoch aus diesen Ergebnissen wohl schliessen zu dürfen, dass die Lubex-Leimung auf Kraftzellulose keinen nennenswerten Rückgang der mechanischen Eigenschaften ergibt und dass die Leimung nach der Satinage auch gleichwertig ist.

## 2. Emulgierungsversuche.

- a). Im Anschluss an die im vorigen Bericht erwähnten Emulgierungsversuche wurde noch näher studiert welchen Einfluss die Rührgeschwindigkeit hat. Unter den günstigsten Bedingungen und bei möglichst schneller Rührung in einem kleinen Mischapparat ( $\frac{1}{2}$  l Inhalt) wurde mit Lubex-Destillationsrückstand und 20% Kollaphonium eine Emulsion mit Teilchendurchmesser 68  $\mu$  ( $10^{-6}$  mm) erhalten. Ein Versuch mit der halben Rührgeschwindigkeit ergab 140  $\mu$ . Nun kann man im Emulgiervorgang zwei Phasen unterscheiden, nämlich:
- 1°. die Verteilung der Lauge im Oel-Harzgemisch, und
  - 2°. die Mischung der erhaltenen Wasser-in-Oel-Emulsion mit Wasser.

Es ist nun wohl wichtig, zu wissen wann eigentlich intensiv gerührt werden soll. Ein Versuch, bei dem während der ersten Phase sehr schnell, aber bei der Mischung mit Wasser langsam gerührt wurde, ergab eine Emulsion von 76  $\mu$ . Offenbar ist gute Mischung in der ersten Phase ausschlaggebend. Ein Versuch in einem grösseren Apparat ( $2\frac{1}{2}$  l), bei dem der Rührer wesentlich langsamer drehte als im kleineren, ergab wieder eine Emulsion von 120  $\mu$ , also von derselben Grössenordnung wie bei langsamem Rühren im kleinen Apparat. Wir haben noch versucht eine Verbesserung zu erzielen, indem wir die erste Phase der Emulgierung in einer Kolloidmühle (Hurrell-mill) vornahmen, aber die Masse war zu viskos.

- b). Da man also in der zweiten Phase der Emulgierung nicht stark zu rühren braucht, haben wir auch noch eine Serie Versuche angestellt, wobei die nach der ersten Phase erhaltene viskose Wasser-in-Oel-Emulsion direkt in Wasser eingebracht wurde. Dabei wurde sowohl die Temperatur dieser Paste wie die des Wassers variiert und jedes Mal aus Konzentration und Extinktion der erhaltenen Emulsion die Teilchengrösse berechnet.

TABELLE 4.Teilchengrösse in  $\mu$  ( $10^{-6}$  mm)

| Temperatur<br>Paste | Temperatur Wasser, °C |     |     |     |     |
|---------------------|-----------------------|-----|-----|-----|-----|
|                     | 20                    | 30  | 40  | 50  | 60  |
| 60                  | 117                   | 113 | 111 | 103 | 100 |
| 50                  | 86                    | 84  | 77  | 74  | -   |
| 40                  | 108                   | 110 | 111 | -   | -   |

TABELLE 5.Teilchengrösse in  $\mu$  ( $10^{-6}$  mm)

| Temperatur<br>Paste | Temperatur Wasser, °C |     |     |     |
|---------------------|-----------------------|-----|-----|-----|
|                     | 25                    | 50  | 75  | 100 |
| 55                  | 92                    | 90  | 91  | 102 |
| 50                  | 82                    | 82  | 89  | 110 |
| 45                  | 110                   | 122 | 132 | 139 |

Aus den in obigen Tabellen 4 und 5 erwähnten Zahlen geht hervor, dass:

- 1°. diese Emulsionen auch unter den günstigsten Bedingungen gröber sind als die durch Zusatz von Wasser an die Paste erhaltenen;
- 2°. die günstigste Temperatur 50°C ist, sowohl für Paste wie für Wasser. Uebrigens sind die so erhaltenen Emulsionen noch sehr fein (im günstigsten Fall 74 bzw. 82  $\mu$ ).

- c). Bei der üblichen Emulgiermethode hatten wir als optimale Temperaturen gefunden:

60°C für die erste Phase

40°C für die Mischung mit Wasser.

Obiges Resultat der Versuche, wobei umgekehrt die Paste in Wasser eingebracht wurde (optimale Temperatur 50°C), führte uns dazu, auch bei der Mischung im Rührapparat noch einmal bei 50° mit Wasser zu mischen. Dabei ergab sich eine Emulsion von 97  $\mu$  Durchmesser, gegen 68  $\mu$  bei 40°. Offenbar lassen sich doch andere Bedingungen

gelten. Auch die Temperatur von 60° während der ersten Phase ist mit ziemlich engen Grenzen verbunden: Wählt man eine niedrigere, so wird die Masse zu dick um gut gerührt zu werden, bei höherer Temperatur wird die Emulsion wieder schlechter. So ergab ein Versuch, bei dem diese erste Phase bei 80°C bearbeitet wurde, einen Durchmesser von 125  $\mu$ .

- d). Da die Emulgierung mit KOH nun solche gute Resultate ergab, haben wir auch noch einige Versuche mit NaOH angestellt. Mit 7 bzw. 14%-igen NaOH, einer Normalität von 10 und 20% KOH entsprechend, wurden Emulsionen mit einer Teilchengröße von 120  $\mu$  erhalten. Diese Emulsionen sind also doch wieder wesentlich größer als die mit KOH bereiteten. Obwohl sie sich auf die Dauer wohl ein wenig absetzen, ist es nicht ausgeschlossen, dass NaOH bei der technischen Anwendung benutzt werden kann.
- e). Zusatz von Montanwachs gibt noch eine kleine Verbesserung. Sowohl bei einer KOH-Konzentration von 8.7 wie von 10% ergab Zusatz von 2% Montanwachs zum Lubex-Harz-Gemisch Emulsionen mit etwas geringeren Teilchengrößen, die sich als sehr stabil erwiesen.

Tabelle 7 stellt noch eine Übersicht der oben erwähnten Emulgierversuche dar.

TABELLE 7.

Emulgierversuche mit Firnagral-Destillationsrückstand + 20 % Kolophonium.

| Nr. | Einzelheiten                                   | Teilchengröße<br>$\mu$ (10 <sup>-6</sup> mm) |
|-----|------------------------------------------------|----------------------------------------------|
| 114 | KOH 10%, 100% verseift, 60 und 40°C            | 68                                           |
| 126 | wie 114, jedoch mit halber Rührgeschwindigkeit | 140                                          |
| 127 | wie 114, jedoch mit grossem Apparat            | 120                                          |
| 128 | wie 114, jedoch 2. Phase langsam gerührt       | 76                                           |
| 136 | Kolloidmühle (Hurrell-mill)                    | 140                                          |
| 129 | In Wasser ausgegossen                          | 74-117                                       |
| 130 | " " "                                          | 82-139                                       |
| 134 | wie 114, jedoch Temperatur 60 und 50°C         | 97                                           |
| 133 | Ditto, Temperatur 80 und 40°C                  | 125                                          |
| 123 | NaOH 7%, übriges wie 114                       | 120                                          |
| 124 | " 14%, " "                                     | 120                                          |
| 105 | KOH 8.7 %, 45°C                                | 120                                          |
| 106 | " " " Montanwachs                              | 110                                          |
| 114 | KOH 10%, 60-40°C                               | 68                                           |
| 122 | " " " Montanwachs                              | 65                                           |

### 3. Einfluss Teilchengröße auf die Leimung.

Da wir nunmehr über eine Reihe Emulsionen verfügten, die sämtlich mit einer gleichen Portion Firnagral-Destillationsrückstand + 20% Kolophonium, aber unter verschiedenen Bedingungen emulgiert waren und also eine sehr verschiedene Teilchengröße hatten, erschien es uns interessant nochmals den Zusammenhang zwischen dieser Teilchengröße und dem erzielten Leimeffekt zu prüfen. Früher nahmen wir bereits einige ähnliche Versuche, fanden damals jedoch keinen deutlichen Unterschied (siehe Seite V - 30). Tabelle 8 gibt die Resultate der heutigen und der damaligen Bestimmungen.

TABELLE 8.

Zusammenhang zwischen Teilchengröße und Leimung.

| Papier-<br>marke | Zellulose | Leim                                       | Teilchen-<br>größe | Wasser-<br>durch-<br>lässig-<br>keit | Leim-<br>faktor |
|------------------|-----------|--------------------------------------------|--------------------|--------------------------------------|-----------------|
| AV               | Kraft     | Firnagral                                  | 130                | 181                                  | 260             |
| AY               | "         | "                                          | 400                | 203                                  | 350             |
| Aw               | Kraft     | Firnagral-SO <sub>2</sub> -Konz.<br>(Kol.) | 110                | 318                                  | 430             |
| AX               | "         | "                                          | 320                | 270                                  | 460             |
| GA               | Kraft     | Firnagral-Destilla-<br>tionsrückstand      | 75                 | 163                                  | 390             |
| GC               | "         | "                                          | 170                | 150                                  | 260             |
| GB               | "         | "                                          | 370                | 160                                  | 290             |
| GD               | Sulfit-3  | Firnagral-Destilla-<br>tionsrückstand      | 75                 | 59                                   | 55              |
| GG               | "         | "                                          | 104                | 75                                   | 67              |
| GF               | "         | "                                          | 170                | 71                                   | 112             |
| GE               | "         | "                                          | 370                | 57                                   | 66              |

### 4. Absetzen der Emulsionen.

Es stellte sich heraus, dass die starke Absetzung der Emulsionen im allgemeinen nicht auf die zu grobe Verteilung zurückzuführen ist. Wenn man die Sedimentationsgeschwindigkeit von Teilchen in der Größenordnung von 0.1  $\mu$  berechnet, so erweist diese sich als so gering, dass sie durch die Wärmebewegung praktisch ganz behoben werden soll. Auch Teilchen von 0.4  $\mu$  können sich höchstens einige mm pro Tag absetzen. Dass die Emulsionen sich tatsächlich doch leicht absetzen, ist also

darauf hin, dass die einzelnen Emulsionströpfchen zu Konglomeraten zusammenballen, die nach ihrer Sedimentationsgeschwindigkeit wenigstens einige  $\mu$  Durchmesser haben und in denen schätzungsweise bis  $10^5$  Teilchen vereinigt sind. Dieses Zusammenballen erfolgt nur in Emulsionen mit Konzentrationen über 10%. Dann wird der Abstand zwischen den einzelnen Tröpfchen sehr klein, nämlich weniger als der Durchmesser an sich. (Bei 80% Konzentration würde die dichteste Stapelung erreicht sein).

Wenn die Entfernung zwischen den Teilchen so gering geworden ist, wird eine kleine gegenseitige Anziehung genügen zur Zusammenballung. Diese Konglomerate sind jedoch so lose aufgebaut, dass sie bei Verdünnung mit Wasser augenblicklich auseinanderfallen.

Nun ist es mit Rücksicht auf eventuellen Versand unserer Emulsionen erwünscht, diese möglichst konzentriert herzustellen.

Es erwies sich als möglich in diesen Emulsionen das Zusammenballen zu verhindern durch nachträglichen Zusatz einer sehr schwachen Säure. Diese Säure soll schwächer sein als die Harzsäure, da letztere sonst freigemacht und die Emulsion ausgeflockt würde. Versuche mit Essigsäure, die etwas stärker ist als Abietinsäure (Diss. Konstanten  $2 \cdot 10^{-5}$  bzw.  $10^{-6}$ ) ergaben wohl deutliches Auseinanderfallen der Zusammenballungen, aber gleichzeitig eine Absetzung eines Teils der Emulsion.

Besser eignete sich Borsäure (Diss. Konst.  $6 \cdot 10^{-10}$ ). Bei Zusatz in Mengen, die etwa 1 g Mol. per g. Mol. KOH der Emulsion entsprachen, konnte sie in Emulsionen mit Teilchen bis etwa  $0.2 \mu$  die Zusammenballung und Absetzung ganz verhindern. Bei größeren Emulsionen wurde zwar eine geringe Verbesserung erreicht, sie waren jedoch noch nicht ganz stabil.

Mit Kohlendioxyd (Diss. Konst.  $5 \cdot 10^{-7}$ ) konnte der gleiche Effekt erreicht werden.  $\text{CO}_2$  eingeführt bis zu einer Menge, die zur Bildung von Karbonat mit sämtlichem anwesenden KOH genügt, ergab dieselbe Verbesserung wie Borsäure. Ausserdem ist es viel billiger und braucht nicht als Lösung zugegeben zu werden. Wir werden noch prüfen welche Menge genau erforderlich ist.

SCHLUSSFOLGERUNGEN.

Bei Maschinenversuchen mit Kraftzellulose auf einer kleinen Langsiebmaschine im Laboratorium für Technische Botanik in Delft stellte sich heraus, dass immer eine gute Leimung erzielt wurde, so wohl mit Koloophonium wie mit Lubex-Rückstand.

Die mitunter in Amsterdam auf der dort benutzten Run'siebmaschine auftretenden Rinnen Stellen blieben hier aus; auch trat keine Verklebung am Sieb oder Fettwerden desselben auf.

Obwohl die Zahlen der mechanischen Eigenschaften - infolge der unregelmässigen Struktur des Papiers - einigermassen auseinandergehen, glauben wir doch folgern zu dürfen, dass die Lubexleimung keinen nennenswerten Rückgang dieser Eigenschaften gibt und dass die Leimung nach Satinage auch gleichwertig ist.

Bei weiteren Laboratoriumsemulgierversuche mit Lubex Destillationsrückstand stellte sich heraus, dass:

- 1) besonders die Rührgeschwindigkeit beim Verteilen der Lauge im Oelharzgemisch (erste Emulgierphase) und nicht das Rühren beim Mischen der erhaltenen Oel-emulsion mit Wasser (zweite Phase) wichtig ist zur Erzielung einer Emulsion mit kleiner Teilchengrösse;
- 2) durch Ausgiessen der bei der ersten Phase erhaltenen Paste in Wasser eine grössere Emulsion erhalten wird als bei Zusatz von Wasser zu der Paste;
- 3) zur Erzielung der besten Ergebnisse die Temperatur, sowohl in der ersten wie in der zweiten Phase innerhalb enger Grenzen zu halten ist;
- 4) obwohl NaOH zwar weniger gute Emulsionen gibt als KOH, es doch nicht als ausgeschlossen zu betrachten ist, dass NaOH bei der technischen Anwendung benutzt werden kann;
- 5) Zusatz von 2% Montanwachs eine sehr stabile Emulsion mit einer kleineren Teilchengrösse gibt.

Aus Leitversuchen mit Emulsionen aus Firnaralkaldestillationsrückstand ergab sich, dass auseinandergehende Teilchengrösse (75 - 400 m  $\mu$ ) keinen Einfluss auf die Leimung ausübt.

Schliesslich wurde gefunden, dass die Absetzung der Emulsionen nicht immer auf eine zu grobe Verteilung zurückzuführen ist, sondern manchmal eine Folge ist der Zusammenballung kleiner Teilchen in Emulsionen mit einer Konzentration über 10%. Es stellte sich heraus, dass diese Zusammenballung

verhindert werden kann durch Zusatz kleiner Mengen einer Säure, die schwächer ist als Harzsäure, z.B. Borsäure; auch durch Einführung von Kohlensäure wird dieser Effekt erreicht.

GEPLANTE WEITERE UNTERSUCHUNG.

1. Nähere Prüfung  $\text{CO}_2$ -Zusatz zur Stabilisierung.
2. Prüfen des Einflusses unvollständiger Verseifung auf Teilchengrösse und Stabilität.



AUGUST 1943.VI. DIE KONTINUIERLICHE HERSTELLUNG  
VON KALKSEIFENFETTEN.

(Dipl. Ing. R. de Bruyn)

EINLEITUNG :

Die im vorigen Bericht angegebenen geplanten Arbeiten wurden ausgeführt. Es zeigten sich noch einige weiteren Unvollkommenheiten, die jetzt behoben werden. Wir hoffen demnächst mit den eigentlichen Versuchen anzufangen.

ZUSAMMENFASSUNG DER UNTERSUCHUNG :

Die Wartetanks wurden geeicht und mit Inhaltsskala versehen.

Bei der Eichung der Lieferpumpen zeigte sich, dass die Lieferungen bei verschiedenen Einstellungen ganz schön auf einer Gerade liegen; die Reproduzierbarkeit lag innerhalb einem Prozent. Weiter wurde die Heizung des Autoklavs ausprobiert, wobei sich herausstellte, dass die Heizkapazität des Heissöfens zu klein war. Wir haben diese um 2500 Watt erhöht, was genügen müsste.

Das neue Reduzierendventil wurde ausprobiert und es stellte sich dabei heraus, dass es notwendig war den Plunger in Rotation zu versetzen um die Axialreibung aufzuheben. Dies wurde mit einfachen Mitteln erreicht und ergab sehr gute Resultate. Der Druck im ganzen System kann jetzt auf 20 Atm. gehalten werden mit maximalen Schwankungen von etwa 0.5 Atm.

Auch das Druckregelventil des Trockners wurde geprüft. Es zeigte sich, dass dieses von einem Wechselstrommagneten getätigtes Ventil sehr stark vibrierte. Indem wir den Magneten von einem Kupferring versehen, wurde eine Phasenverschiebung im Kraftfeld erzeugt und konnte diesem Uebel abgeholfen werden. Wir müssen abwarten ob das Ventil jetzt noch kräftig genug ist.

Einige undichte Hähne wurden eingeschliffen. Das Einströmventil des Trockners, ein Nadelventil, das nur soviel Stammfett auslassen darf, dass der Druck im System höher als der Dampfdruck des Verseifungswassers bleibt, war nicht fein genug einstellbar.

Der Spitzenwinkel der Nadel, der ungefähr 30° betrug, wird jetzt auf 0°40' gebracht.

Die Ausflussmenge  $Q$  ist

$$Q = \frac{\pi \Delta r^2}{12 \ln} 2\pi r$$

worin  $p$  = der Druck,  $\Delta r$  die Spaltbreite,  $l$  die Spaltlänge und  $\eta$  die Viskosität.

Bei der Feineinstellung ändert sich infolge des kleinen Spitzenwinkels hauptsächlich  $l$ , welcher Länge  $Q$  umgekehrt proportional ist.

Bei Grobeinstellung wird  $l$  soviel geändert, dass auch  $\Delta r$  sich wesentlich ändert, wodurch weite Grenzen von  $\eta$  überbrückt werden können.

Die Ausflussmenge  $Q$  wird Gleichgewicht machen müssen mit der totalen Pumpenleistung. Dafür soll der Gaspuffer sorgen. Sollte doch  $Q$  z.B. etwas zu gross sein, dann sinkt das Niveau in dem Gaspuffer, wodurch  $p$  herabfällt, also  $Q$  automatisch abnimmt.

Wir dürfen Druckschwankungen erwarten, die zulässig sind.

#### SCHLUSSFOLGERUNG :

Bis jetzt entspricht die Apparatur, abgesehen von einigen leicht behebbaren Unvollkommenheiten, den gestellten Anforderungen.

#### GEPLANTE WEITERE UNTERSUCHUNGEN:

Die erweiterte Heizung muss ausprobiert und die Manostaten müssen geprüft werden. Dann soll ein 15-prozentiges Fett mit dem ganzen Verseifungswasser, also unter Ausschaltung des Trockners gemacht werden, wobei die Kühlung der Ausrührkühler erprobt werden soll.

August 1943.VII. SYNTHESE.

(Dr. Ir. G.H. Visser)

ALLGEMEINE EINFÜHRUNG.

Bei den beiden letzten Besuchen des Herrn Professor Zerbe wurde ausführlich überlegt in welchem Sinne die Arbeiten am besten fortgesetzt werden können, welche bis jetzt als Punkt I auf dem Programm standen und sich mit bestimmten Fragen, welche sich bei der Herstellung von synthetischem Schmieröl erheben, befassten.

Wo jetzt das erste Budget (1942) verbraucht war schien es angebracht sich zu überlegen ob es erwünscht wäre für die kommende Zeit genau die gleichen Themen weiter zu bearbeiten oder die Grundlage der Untersuchung abzuändern. Nach ausführlichen Diskussion wurde in völliger Übereinstimmung beschlossen die Basis der Untersuchung zu erweitern und als Punkt VII in das Programm eine sehr breite Untersuchung über Probleme bei der Herstellung synthetischer Schmieröle aufzunehmen. Punkt I wird damit hinfällig, da etwaige Themen dieses Punktes sich weiter zwanglos im Rahmen des Punktes VII einreihen lassen.

Über die Einteilung des Punktes VII für Berichtszwecke gibt der Schlüssel am Anfang dieses Berichtes Auskunft. Über einige wichtige Punkte der geplanten Untersuchung selbst sei hier noch Folgendes bemerkt.

Eine erste, überaus wichtige Frage ist die Erweiterung der Grundstoffbasis für die Herstellung der Synthesöle. Es fragt sich inwieweit verschiedene Arten des Paraffins und eventuell ölhaltiges Paraffin noch geeignet sind als Ausgangsmaterial. Hier soll man zuerst die Grundstoffe charakterisieren können und dann studieren inwieweit man z.B. durch Anwendung geänderter Spaltbedingungen scheinbar wenig geeignete Grundstoffe doch verwenden kann.

Ein zweiter Fragenkomplex bezieht sich auf die Zwischenprodukte bei der Synthese: die Spaltdestillate. Wie könnte man diese analysieren und in ihrer Polymerisationseignung charakterisieren und wie wären gegebenenfalls ihre Eigenschaften zu verbessern durch geeignete Wahl der Spaltbedingungen oder durch etwaige Vorbehandlung?

Bei der eigentlichen Polymerisation sind nicht nur die Fragen des Einflusses der Reaktionsbedingungen auf Verlauf und Produkte der Synthese zu berücksichtigen, sondern ist auch die Frage zu studieren inwieweit etwaige Zusätze an der Polymerisation teilzunehmen imstande sind und welche Folgen dies für den Verlauf der Polymerisation und die Art der erhaltenen Produkte hat. Dabei ist auch die Möglichkeit von Reaktionslenkung durch Zusätze zum Aluminiumchlorid interessant.

Bei der Aufarbeitung des Rohpolymerisats erhebt sich die Frage nach der bestmöglichen Raffination, wobei besonders zu berücksichtigen ist inwieweit man bei bestimmten Verfahren (Erdebehandlung bei erhöhter Temperatur!) Viskosität verliert. Hierbei gehören auch Probleme wie der Chlorgehalt und Aschengehalt der Syntheseöle.

Neben diesen Problemen, die sich alle noch auf die übliche Methode zur Herstellung der Syntheseöle beziehen, steht die Frage der Gaspolymerisation als Mittel zum gleichen Zweck.

Schliesslich kann man sich von <sup>den</sup> gebräuchlichen grundverschiedenen Methoden zur Bereitung hochmolekularer Verbindungen vorstellen, die auf ihre Eignung für Zwecke der Schmierölsynthese zu prüfen wären.

Als eigentliches Programm für die kommenden Versuche denken wir uns etwa Folgendes:

1. Wir möchten verschiedene von der Rhenania gesandten und noch zu sendenden Muster Paraffin analysieren und charakterisieren und daraus etwa drei möglichst stark verschiedene Muster zur weiteren Verarbeitung wählen.
2. Die gewählten Paraffinmuster werden benützt für Spaltversuche, wobei jedes Muster einmal bei niedriger Temperatur und langer Verweilzeit, ein anderes Mal bei hoher Temperatur und kurzer Verweilzeit verarbeitet wird.
3. a) Die erhaltenen Spaltdestillate werden untersucht nach teilweise schon ausgearbeiteten, teilweise noch zu entwickelnden Methoden.  
b) Ein gewisser Bruchteil jedes Spaltdestillats wird extrahiert oder sonstigen geeigneten Vorbehandlungen unterworfen.
4. Die erhaltenen Spaltdestillate und Raffinate werden unter standardisierten Bedingungen polymerisiert, wobei sowohl der Reaktionsverlauf als die Art der erhaltenen Produkte studiert wird.
5. Gewissermassen unabhängig von den obengenannten, zusammenhängenden Punkten möchten wir untersuchen:
  - a) Die Frage des "Mitpolymerisierens" bestimmter Zusätze zum Spaltdestillat.
  - b) Probleme der Reaktionslenkung durch Zusätze zum Katalysator.
  - c) Fragen über Aufarbeitung und Raffination des Rohpolymerisats.
6. Über Gaspolymerisation wird vorläufig nur das Schrifttum eingehend studiert werden.
7. Für neue Wege zur Synthese haben wir augenblicklich noch keinen bestimmten Arbeitsplan.

Was nun die praktische Durchführung dieses Programms betrifft, so ist es natürlich nicht die Absicht alle Punkte zugleich anzufassen.

In der kommenden Zeit hoffen wir jedoch allmählich über die verschiedenen Themen zu berichten, wobei zu beachten ist, dass diese sich teilweise bestimmten Teilen der früheren Untersuchung 1 eng anschliessen und davon gewissermassen eine Fortsetzung bilden.

AUGUST 1943.VII A. ANALYSE UND KENNZEICHNUNG DER  
GRUNDSTOFFE FÜR DIE SPALTUNG.

(Dr. J. J. Leendertse)

UNTERSUCHUNGSTHEMA: ANALYSE UND KENNZEICHNUNG EINIGER  
RHENANIA PARAFFINE.

(Fortsetzung von Seite I A 87).

EINLEITUNG:

Im vorigen Bericht wurden bereits die Vorbereitungen für die Untersuchung der Rhenania Paraffine V 1207, V 1208 und V 1209 (TMC 3113, 3114 und 3115) erwähnt, bei der auf Wunsch des Herrn Prof. Zerbe zunächst die Methode von Gross & Grodde anzuwenden war. Ausser der Kennzeichnung dieser Paraffine mit Rücksicht auf die Wahl der geeigneten Grundstoffe für die anzustellenden Spaltversuche, beabsichtigten wir gleichzeitig einen Eindruck von der Zuverlässigkeit der Kennzeichnungsmethode nach Gross & Grodde zu gewinnen. Die ersten Resultate dieser Untersuchung werden untenstehend berichtet.

ZUSAMMENFASSUNG DER UNTERSUCHUNG:

Wie oben erwähnt umfasste die Untersuchung die Produkte V-1207, V-1208 und V-1209 (TMC 3113, 3114 und 3115), wovon die Rhenania uns mitteilte, dass es sich handle um ein Spindelöl-, bzw. ein leichtes Maschinenöl- und ein schweres Maschinenölparaffin (angegebener Ölgehalt 4, 3 und 3 %).

Die Untersuchung nach Gross & Grodde wurde, insofern es die Trennung der Produkte in Hartparaffin, Weichparaffin und Öl durch fraktionierte Kristallisation betrifft, ganz nach der von ihnen gegebenen Vorschrift <sup>1)</sup> ausgeführt. Die Fraktionen V 1207, V 1208 und V 1209 wurden von den Kristallisationen nicht mehr destilliert, wie von Gross & Grodde vorgeschrieben (für den Grund siehe den vorigen Bericht). Wohl ging in den meisten Fällen den Kristallisationen eine Vorreinigung der Paraffine mit Bleicherde voran, wie Gross & Grodde in ihrer Abhandlung auf Seite 424 erwähnen; nur bei den Versuchen 1 und 2 von V-1208 unterblieb diese Vorbehandlung. Der vollständigen Beseitigung des Dichloräthans aus den verschiedenen Produkten wurde besondere Aufmerksamkeit gewidmet.

Die erhaltenen Hart- und Weichparaffine sind darauf analysiert worden, wobei dem Vorsatz, diese Produkte ausser einer Kennzeichnung nach Gross & Grodde auch einer eingehenden Gruppenanalyse zu unterwerfen, Rechnung getragen wurde. Mit Rücksicht hierauf sind einige physikalische Konstanten wesentlich genauer bestimmt als für die eigentliche Untersuchung nach Gross & Grodde nötig war. Bestimmt wurden: das spezifische Gewicht bei 70°

<sup>1)</sup> Öl und Kohle 1942, 38, 430.

(Pyknometer, Genauigkeit bis etwa  $\pm 0.0002$ ), der Brechungsindex sowie die Dispersion  $n_D - n_C$  bei  $70^\circ \text{C}$ ., die Viskosität bei  $100^\circ \text{C}$  (Vogel-Ossag Viskosimeter), das Molekulargewicht (ebullioskopisch in Benzol) und der Erstarrungspunkt (am rotierenden Thermometer, SAM 19 b/36).

Da wir die spezifische Dispersion

$$\left\{ \frac{n_F - n_C}{d} \right\} 10^4$$

für die Beurteilung des Aromatgehaltes der Paraffinfraktionen verwenden wollten, wurde zur Erzielung einer genügenden Genauigkeit ein Pulfrich Refraktometer benutzt. Als Messtemperatur für spezifisches Gewicht und Brechungsindex wurde aus technischen Gründen  $70^\circ \text{C}$  gewählt, obwohl Gross & Grodde die Werte bei  $90^\circ$  benutzen; die Temperaturkoeffizienten waren uns für Produkte dieser Art genügend genau bekannt.

Aus den erhaltenen Daten wurden die Kennzahlen nach Gross & Grodde auf die verschiedenen von ihnen angegebenen Weisen berechnet: der Ringwert ( $R_w$ ) sowohl aus  $d_{90/4}$  und Molekulargewicht ( $m$ ) wie aus Viskosität  $100^\circ \text{C}$  und  $d_{90/4}$ , der Asymmetriewert ( $A_w$ ) aus Erstarrungspunkt ( $E_p$ ) und Molekulargewicht und aus Viskosität  $100^\circ \text{C}$  und Erstarrungspunkt, der Summenwert ( $S_w$ ) als Summe von  $R_w$  und  $A_w$  aus  $d_{90/4}$ ,  $m$  und  $E_p$ , als Summe von  $R_w$  und  $A_w$  aus  $d_{90/4}$ , Viskosität und  $E_p$  und aus  $n_D^{90}$  und  $E_p$ .

Ausserdem konnte nach Gross & Grodde auch die Anzahl Ringe pro Molekül berechnet werden aus  $R_w$  und  $m$ .

Die genaue Bestimmung von  $n_D^{70}$  und  $d_{70/4}$  machte überdies Berechnung der spezifischen Refraktion möglich, die nach Korrektur auf  $20^\circ \text{C}$  und unter Annahme, dass die Paraffinfraktionen aromatifrei waren, auch wieder die Berechnung der Anzahl Ringe pro Molekül ermöglichte (mit Diagrammen der Waterman-Analyse).

Die Ergebnisse sind in den Tabellen I, II und III zusammengestellt. Tabelle I gibt die Ausbeuten an Hartparaffin, Weichparaffin und Öl, die bei den fraktionierten Kristallisationen nach Gross & Grodde erhalten wurden; Tabelle II stellt die Analyseergebnisse dar, während in Tabelle III die Werte für  $R_w$ ,  $A_w$ ,  $S_w$  und Anzahl Ringe pro Molekül zusammengestellt sind.

Wie aus den Tabellen ersichtlich, ist zur Beurteilung der Reproduzierbarkeit bei Produkt V-1207 die Trennung in Hartparaffin, Weichparaffin und Öl zweimal ausgeführt worden und bei Produkt V 1208 fünfmal (wovon die ersten 2 Male ohne, die übrigen mit Vorbehandlung mit Terrana).

Aus den Resultaten geht hervor:

1. dass die Paraffine V-1207, V-1208 und V-1209 sichtlich gegenseitige Unterschiede aufweisen, sowohl in Molekulargewicht wie in Zusammensetzung. Die Ausbeute an Hartparaffin ist relativ klein für V-1207; die Zahlen zeigen weiter, dass sowohl für die Hart- wie für die Weichparaffine der zyklische Charakter mit steigendem Molekulargewicht zunimmt

(also in Reihenfolge V 1207, V 1208, V 1209), am meisten für die Weichparaffine. Bei V 1207 sind wahrscheinlich Hart- und Weichparaffin beide ganz oder nahezu ringenfrei. Zur einwandfreien Beurteilung der Paraffine als Spaltgrundstoff reicht jedoch diese Analyse von Hart- und Weichparaffin nicht ganz aus, da zweifellos auch die Zusammensetzung des Öles von Einfluss sein kann. Will man die Gross & Grodde-Methode einhalten, so soll diese zu diesem Anwendungszweck der Paraffine mit einer Öluntersuchung ergänzt werden.

- 2°. dass die Reproduzierbarkeit der Trennung nach Gross & Grodde durch fraktionierte Kristallisation sich als genügend erwiesen hat wenn wir die von Gross & Grodde selbst erwähnten Reproduzierbarkeitsschwankungen von etwa 3 Einheiten in  $R_w$  und  $A_w$  als Norm annehmen. Was die Ausbeuten betrifft weicht nur Versuch 4 von V 1208 wesentlich ab.
- 3°. dass die für  $R_w$ ,  $A_w$  und  $S_w$  berechneten Werte nicht ganz unabhängig von der Berechnungsweise sind. Die Unterschiede sind jedoch nicht gross, in den geprüften Fällen höchstens 4 für  $R_w$  und  $A_w$ , höchstens 3 für  $S_w$ . In Übereinstimmung mit den Resultaten von Gross & Grodde ist der  $R_w$  aus Viskosität und d 90/4 immer niedriger als  $R_w$  aus d 90/4 und Molekulargewicht.
- 4°. dass die Terranabehandlung vor der Kristallisation bei V 1208 die Resultate nicht beeinflusst hat und daher wahrscheinlich für Paraffine dieser Art meistens unterlassen werden kann.
- 5°. dass die Anzahl Ringe nach der spezifischen Refraktion wesentlich niedriger ausfällt als nach der Gross & Grodde-Methode aus dem  $R_w$  (siehe Tabelle III). Auffallend ist dabei, dass die spezifische Refraktion negative Ringzahlen ergibt. Letztgenannte Abweichung kann auf Ungenauigkeiten in den bei der Waterman-Analyse benutzten spezifischen Refraktions-Molekulargewichtslinien für gesättigte Kohlenwasserstoffe, aber daneben auch auf einen geringen Aromatgehalt der Paraffinfraktionen zurückzuführen sein. Hoch kann nach der spezifischen Dispersion der Aromatgehalt nicht sein; doch ist ein Aromatgehalt von 1 - 2 % (% C in Aromatstruktur) bestimmt nicht unmöglich, da unserer Erfahrung gemäss die spezifische Dispersion bei vollkommen gesättigten Erdölfraktionen immer noch etwas niedriger liegt (96 - 97) als bei den Paraffinfraktionen gefunden wurde.

Auch dieser Punkt wird noch näher berücksichtigt werden.

#### SCHLUSSTFOLGERUNGEN.

Anwendung der Kennzeichnungsmethode von Gross und Grodde auf die Rhenania Paraffine V 1207, V 1208 und V 1209 brachte sichtliche gegenseitige Unterschiede zwischen diesen Produkten, sowohl in Mol.Gewicht wie in Zusammensetzung, ans Licht. Eine einwandfreie Beurteilung der Paraffine als Spaltgrundstoff ist jedoch erst möglich nach Analyse der "Öle".

Die bisherigen Erfahrungen mit der Methode von Gross und Grodde waren zufriedenstellend, insbesondere was die Reproduzierbarkeit der Methode betrifft und die Möglichkeit bei den Berechnungen des Ringwertes, des Asymmetriewertes und des



Summenwertes die Molekulargewichte durch Viskositätsdaten zu ersetzen. Ein wesentlicher Vorzug der Methode ist, dass die zur Kennzeichnung der Fraktionen benötigten physikalischen Konstanten sehr schnell und ohne grosse Genauigkeit bestimmt werden können. Diesem Vorteil gegenüber steht der Nachteil, dass die Vortrennung der Paraffine in Fraktionen durch Kristallisation (und eventuell Destillation) viel Zeit fordert.

Ein kleiner Aromatgehalt in den durch fraktionierte Kristallisation erhaltenen Paraffinfraktionen ist nicht ausgeschlossen.

#### GEPLANTE WEITERE UNTERSUCHUNG:

Genaue Gruppenanalyse der erhaltenen Paraffinfraktionen; Vergleich der Resultate mit denen nach Gross & Grodde. Eventuell Revision der Waterman-Analyse.

TABELLE I.

| Untersuchtes Produkt                         | % OI | % Hart-<br>paraffin | % Weich-<br>paraffin | % Verlust |
|----------------------------------------------|------|---------------------|----------------------|-----------|
| Spindelölparaffin V 1207 - 1                 | 5,5  | 23,7                | 68,7                 | 2,1       |
| - 3                                          | 7,5  | 21,1                | 69,3                 | 2,1       |
| Leichtes Maschinenöl-<br>paraffin V 1208 - 1 | 6,2  | 53,2                | 39,8                 | 0,8       |
| - 2                                          | 6,1  | 53,5                | 40,9                 | - 0,5     |
| - 3                                          | 5,1  | 55,4                | -                    | -         |
| - 4                                          | 5,6  | 48,5                | 46,0                 | - 0,1     |
| - 5                                          | 5,3  | 52,7                | 38,3                 | 3,7       |
| Schweres Maschinenöl-<br>paraffin V 1209 - 1 | 6,8  | 55,9                | 33,3                 | 4,0       |

TABELLE II.

| Untersuchtes Produkt                      |              | Erstarrungs-<br>punkt an ro-<br>tierenden<br>Thermometer<br>° C | d 20/4           | $\eta_D^{70}$ | Viskosität<br>100° eS | Mol.<br>gewicht | $(n_D^{70} - n_D^{20}) \times 10^4$<br>(70° C) | $\frac{n_D^{70} - n_D^{20}}{d} \times 10^4$<br>(70° C) | Spez.<br>Refr.<br>(korr.<br>auf<br>20°C) |
|-------------------------------------------|--------------|-----------------------------------------------------------------|------------------|---------------|-----------------------|-----------------|------------------------------------------------|--------------------------------------------------------|------------------------------------------|
| Spindelölparaffin<br>V. 1207              | Hartparaff.  |                                                                 |                  |               |                       |                 |                                                |                                                        |                                          |
|                                           | - 1          | 53                                                              | 0,7706           | 1,43150       | 3,36                  | { 353           | -                                              | -                                                      | 0,3350                                   |
|                                           | - 3          | 53                                                              | 0,7709           | 1,4313        | 3,39                  |                 | -                                              | -                                                      | 0,3348                                   |
|                                           | Weichparaff. |                                                                 |                  |               |                       |                 |                                                |                                                        |                                          |
|                                           | - 1          | 41                                                              | 0,7663           | 1,42864       | 2,60                  | { 320           | 75,6                                           | 98,7                                                   | 0,3349                                   |
|                                           | - 3          | 41                                                              | 0,7656           | 1,42822       | 2,58                  |                 | 75,2                                           | 98,2                                                   | 0,3350                                   |
| Leichtes Maschinen-<br>ölparaffin V. 1208 | Hartparaff.  |                                                                 |                  |               |                       |                 |                                                |                                                        |                                          |
|                                           | - 1          | 59 <sup>5</sup>                                                 | 0,7798           | 1,43536       | 4,38                  | {               | 76,7                                           | 98,4                                                   | 0,3338                                   |
|                                           | - 2          | 59 <sup>5</sup>                                                 | 0,7794           | 1,43530       | (4,53)                |                 | 76,6                                           | 98,3                                                   | 0,3340                                   |
|                                           | - 3          | 61                                                              | 0,7802           | 1,43531       | (4,63)                | { 407           | 76,8                                           | 98,4                                                   | 0,3335                                   |
|                                           | - 4          | 60                                                              | 0,7793           | 1,43533       | 4,60                  |                 | -                                              | -                                                      | 0,3339                                   |
|                                           | - 5          | 59                                                              | 0,7785           | 1,43530       | 4,36                  | {               | -                                              | -                                                      | 0,3342                                   |
|                                           | Weichparaff. |                                                                 |                  |               |                       |                 |                                                |                                                        |                                          |
|                                           | - 1          | 41 <sup>5</sup>                                                 | 0,7856           | 1,4375        | 4,12                  | {               | 76,3                                           | 97,2                                                   | 0,3327                                   |
|                                           | - 2          | 41                                                              | 0,7858           | 1,43748       | 4,09                  | {               | 77,7                                           | 98,9                                                   | 0,3325                                   |
|                                           | - 3          | 44 <sup>5</sup>                                                 | 0,7841           | 1,43690       | (3,96)                | { 392           | 77,8                                           | 99,2                                                   | 0,3329                                   |
|                                           | - 4          | 42 <sup>5</sup>                                                 | 0,7848           | 1,43733       | 4,04                  |                 | 77,4                                           | 98,6                                                   | 0,3328                                   |
|                                           | - 5          | 41                                                              | 0,7864           | 1,43796       | 4,03                  | {               | -                                              | -                                                      | 0,332                                    |
| Schweres Maschi-<br>nenölparaff. V. 1209  | Hartparaff.  |                                                                 |                  |               |                       |                 |                                                |                                                        |                                          |
|                                           | - 1          | 65                                                              | 0,7856<br>(80°C) | 1,44130       | 6,32                  | 493             | -                                              | -                                                      | 0,3325                                   |
|                                           | Weichparaff. |                                                                 |                  |               |                       |                 |                                                |                                                        |                                          |
|                                           | - 1          | 39 <sup>5</sup>                                                 | 0,8043           | 1,44719       | (6,70)                | 475             | 81,2                                           | 100,9                                                  | 0,3311                                   |

Eingeklammerte Werte sind weniger zuverlässig als die übrigen.

TABELLE III.

| Untersuchtes Produkt              |              | Ringwert R <sub>w</sub> |                           | Asymmetriewert A <sub>w</sub> |                                   | Summenwert S <sub>w</sub>     |                                          |                                                     | Anzahl Ringe pro Mol. |              |
|-----------------------------------|--------------|-------------------------|---------------------------|-------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------|------------------------------------------|-----------------------------------------------------|-----------------------|--------------|
|                                   |              | aus d 90/4 und m        | aus Visk. 100° und d 90/4 | aus E <sub>p</sub> und m      | aus Visk. 100° und E <sub>p</sub> | aus E <sub>p</sub> und d 90/4 | aus Visk. 100° E <sub>p</sub> und d 90/4 | aus n <sub>D</sub> <sup>90</sup> und E <sub>p</sub> | aus spez. Refrakt.    | aus Ringwert |
| Spindelölparaff. V 1207           | Hartparaff.  |                         |                           |                               |                                   |                               |                                          |                                                     |                       |              |
|                                   | - 1          | 2                       | 1                         | 0                             | 3                                 | 2                             | 4                                        | 4                                                   | - 0.25                | 0.05         |
|                                   | - 3          | 2                       | 1                         | 0                             | 3                                 | 2                             | 4                                        | 3                                                   | - 0.20                | 0.05         |
|                                   | Weichparaff. |                         |                           |                               |                                   |                               |                                          |                                                     |                       |              |
|                                   | - 1          | 2                       | 1                         | 4                             | 5                                 | 6                             | 6                                        | 9                                                   | - 0.15                | 0.05         |
|                                   | - 3          | 2                       | 1                         | 4                             | 5                                 | 6                             | 6                                        | 7                                                   | - 0.15                | 0.05         |
| Leichtes Maschinölparaff. V 1208  | Hartparaff.  |                         |                           |                               |                                   |                               |                                          |                                                     |                       |              |
|                                   | - 1          | 5                       | 3                         | 2                             | 4                                 | 7                             | 7                                        | 7                                                   | - 0.20                | 0.15         |
|                                   | - 2          | 4                       | 1                         | 2                             | 5                                 | 6                             | 6                                        | 7                                                   | - 0.20                | 0.15         |
|                                   | - 3          | 5                       | 1                         | 1                             | 5                                 | 6                             | 6                                        | 6                                                   | - 0.10                | 0.15         |
|                                   | - 4          | 4                       | 1                         | 2                             | 5                                 | 6                             | 6                                        | 7                                                   | - 0.20                | 0.15         |
|                                   | - 5          | 3                       | 1                         | 3                             | 5                                 | 6                             | 6                                        | 8                                                   | - 0.25                | 0.10         |
|                                   | Weichparaff. |                         |                           |                               |                                   |                               |                                          |                                                     |                       |              |
|                                   | - 1          | 12                      | 9                         | 14                            | 17                                | 26                            | 26                                       | 26                                                  | + 0.15                | 0.4          |
|                                   | - 2          | 13                      | 10                        | 14                            | 17                                | 27                            | 27                                       | 27                                                  | 0.20                  | 0.4          |
|                                   | - 3          | 11                      | 9                         | 12                            | 14                                | 23                            | 23                                       | 23                                                  | 0.10                  | 0.35         |
|                                   | - 4          | 12                      | 9                         | 13                            | 16                                | 25                            | 25                                       | 25                                                  | 0.10                  | 0.4          |
|                                   | - 5          | 13                      | 11                        | 14                            | 16                                | 27                            | 27                                       | 28                                                  | 0.20                  | 0.4          |
| Schweres Maschinölparaffin V 1209 | Hartparaff.  | 8                       | 7                         | 7                             | 8                                 | 15                            | 15                                       | 15                                                  | 0                     | 0.1          |
|                                   | Weichparaff. | 22                      | 18                        | 24                            | 28                                | 46                            | 46                                       | 48                                                  | 0.45                  | 0.85         |

AUGUST 1943.

VII A: ANALYSE UND KENNZEICHNUNG  
DER GRUNDSTOFFE FÜR DIE  
POLYMERISATION.

(Dr.G.Verberg)

UNTERSUCHUNGSTHEMA: BEREITUNG VON OKTADECEN-1 UND  
HEXADECEN-1.

EINLEITUNG:

Im Aprilbericht (Seite-I B - 66 ff) wurde erwähnt, dass die Bereitung von Hexadecen-1 durch Destillation von Hexadecylacetat nicht gelang. Wir entschlossen uns nun zu versuchen Hexadecen-1 durch Pyrolyse eines anderen Esters zu bereiten. Aus der Literatur ist nämlich bekannt, dass Oktadecen-1 durch Pyrolyse von Oktadecylbenzoat bereitet werden kann. Vielleicht könnte Hexadecen-1 gleichfalls in dieser Weise, nämlich durch Pyrolyse von Hexadecylbenzoat, erhalten werden.

ZUSAMMENFASSUNG DER UNTERSUCHUNG:Bereitung von Oktadecylbenzoat.

Die Bereitung von Oktadecylbenzoat haben wir ausgeführt nach dem Verfahren von Meyer <sup>1)</sup> durch Reaktion von Oktadekanol-1 mit Benzoylchlorid; das benötigte Benzoylchlorid erhielten wir durch Einwirkung von Thionylchlorid auf Benzoesäure <sup>1)</sup>).

Wir liessen dazu 31.5 g. Oktadekanol-1 mit 20 g Benzoylchlorid (20 % Übermass) durch Erwärmen auf einem Ölbad auf einer Temperatur von 150° C reagieren. Nachdem die Salzsäureentwicklung abgelaufen war, wurde noch während einer Stunde weitererwärmt; insgesamt 5 1/2 Stunden.

Nach Abkühlung wurde das Reaktionsprodukt umkristallisiert aus Alkohol bis zu einem konstanten Schmelzpunkt von 43.2 - 43.5° C; die Ausbeute betrug 37 g (82 %).

Pyrolyse von Oktadecylbenzoat.

Die Pyrolyse nach Meyer <sup>1)</sup> erfolgt mittels Erwärmen auf 300° C, wobei Oktadecylbenzoat in Oktadecen-1 und Benzoesäure zersetzt. Beim Nacharbeiten war dies bei uns nicht der Fall; bei 300° C destillierte Oktadecylbenzoat unverändert über. Vielleicht zersetzt sich das Benzoat bei noch höherer Temperatur wohl in der verlangten

<sup>1)</sup> Meyer, Helv. Chim. Acta 1937, 20, (1179).

<sup>2)</sup> Gattermann, Die Praxis des organischen Chemikers.

Weise, aber dann kann die Pyrolyse nicht in Form einer Destillation ausgeführt werden ebensowenig wie das Hexadecen-1 durch Destillation von Hexadecylacetat bereitet werden konnte.

Da also auch die obenbeschriebene Bereitungsweise keine guten Resultate ergab, entschlossen wir uns Oktadecen-1 und Hexadecen-1 herzustellen durch Destillation unter erniedrigtem Druck von Oktadecylpalmitat bzw. Hexadecylstearat, wie bereits vor langer Zeit durch Krafft <sup>1)</sup> und vor kurzem durch Asinger und Eckoldt <sup>2)</sup> beschrieben.

#### Bereitung von Oktadecylpalmitat.

Die Bereitung wurde ausgeführt nach Krafft <sup>1)</sup> durch Reaktion von Oktadekanol mit Palmitoylchlorid. Wir verwendeten dabei ein Übermass Palmitoylchlorid, da dieser Stoff nach Ablauf der Reaktion leichter entfernt werden kann als ein Übermass Oktadekanol. Die Reinigung erfolgt mittels Aufkochen des Reaktionsproduktes mit Alkohol, wobei das Säurechlorid in den palmitinsäuren Äthylester übergeht, der noch gut löslich ist in Alkohol.

45 g Palmitoylchlorid (0.164 Mol.) und 35 g Oktadekanol (0.130 Mol.) wurden zugesetzt. Es trat gleich Gasentwicklung auf, während die Temperatur auf 39° C anstieg. Als die Temperatur senkte wurde noch kurz auf dem Ölbad bis 180° C erhitzt. Nach Abkühlung wurden 200 cm<sup>3</sup> Alkohol zugegeben und wurde das Ganze auf dem Dampfbad erwärmt; der palmitinsäure Oktadecylester wird dabei flüssig. Nach nochmaliger Abkühlung wurde das feste Produkt abgesogen, mit Alkohol ausgewaschen und aus Äther umkristallisiert. Nach Trocknen in Vakuum über Schwefelsäure wurde ein Produkt mit einem Schmelzpunkt von 58.7 - 59.0° C in einer Ausbeute von 64 g (95 %) erhalten.

#### Pyrolyse von Oktadecylpalmitat.

Die Pyrolyse wurde ausgeführt durch Erwärmen von Oktadecylpalmitat in einem Kolben unter einem Druck von 10 - 11 cm bei einer Temperatur von 320 - 370° C, wobei die überdestillierenden Zersetzungsprodukte aufgefangen wurden. Anfänglich versuchten wir das Pyrolyseprodukt zu reinigen indem wir die vorhandene Palmitinsäure in das Ammoniumsalz umsetzten. Da dies allerhand Schwierigkeiten mit sich brachte, haben wir eine Rektifikation angewandt. Von den dabei erhaltenen Fraktionen wurden die Mittelfractionen mit einem nichtkorrigierten Siedepunkt von 139°/1 mm zusammengefügt; dieses Produkt hatte einen Erstarrungspunkt von 17.4° C und einen n<sub>D</sub> 20 von 1.4450.

<sup>1)</sup> Krafft, Ber. 1883, 16, 3018.

<sup>2)</sup> Asinger & Eckoldt, Ber. 1943, 76, 585.

Diese Zahlen sind in guter Übereinstimmung mit den in der Literatur angegebenen.

Soeben kommt uns ein Referat einer Veröffentlichung betr. dieses Thema in die Hände von Niemann und Wagner <sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> Niemann & Wagner, J.org.Chem. 1942, 7, 227;  
ref.Chem.Zentr.bl. 1943, I, 2581.

AUGUST 1943.

VII C - 1

VII C. POLYMERISIEREN.

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

UNTERSUCHUNGSTHEMA: Herstellung synthetischer Schmiermittel, deren Molekülarart im grossen ganzen bekannt ist.

EINLEITUNG.

Da binnen kurzem verschiedene Apparate zur Prüfung von Schmiermitteln fertig werden, ist es erwünscht, dass neben natürlichen Schmiermitteln und reinen Kohlenwasserstoffen auch Kohlenwasserstoffgemische, die synthetisch hergestellt sind, und von denen man ungefähr weiss, welche Molekülararten darin vorkommen, zur Verfügung kommen. Das vorläufige Programm umfasst die Anlagerung von Olefinen an bestimmte Ringstrukturen zur Erhaltung von Molekülen im Schmierölgebiet, deren Struktur auf Grund der Herstellungsweise in grossen Zügen feststeht. Im allgemeinen wird man in dieser Weise keine bestimmten individuellen Kohlenwasserstoffe, sondern Gemische bekommen. Innerhalb dieser Gemische kann also einige Streuung in Molekülgrösse und Zusammensetzung eintreten, die durchschnittliche Zusammensetzung ist mit Hilfe der Ringanalyse-methode zu bestimmen, während die Struktur (in grossen Zügen) aus der Molekülgrösse und den Ausgangsmaterialien, nämlich dem zyklischen Kohlenwasserstoff und dem Olefin abgeleitet werden kann.

Wir beabsichtigen die Arbeit mit als Ausgangsmaterialien einerseits einem reinen Aromat und andererseits einigen nicht zu weiten olefinischen Fraktionen anzufangen. Für den olefinischen Grundstoff verfügen wir über beschränkte Mengen von aus reinem Paraffin hergestellten Dampfphase-Spaltfraktionen. Aus früheren Untersuchungen geht hervor, dass die Fraktionen zu einem sehr hohen Prozentsatz aus  $\alpha$ -Olefinen mit unverzweigten Ketten bestehen. So verfügen wir über Mengen der Fraktionen:

270-300° C ( $C_{15}$ -,  $C_{16}$ -,  $C_{17}$ -Olefine),200-250° C ( $C_{12}$ -,  $C_{13}$ -,  $C_{14}$ -Olefine),75-130° C ( $C_6$ -,  $C_7$ -,  $C_8$ -Olefine).

Als Aromat möchten wir zunächst Naphthalin wählen, da wir betreffs der Anlagerung dieses Stoffes an Spaltdestillate schon einige Erfahrung besitzen. Olefine lassen sich leichter an Naphthalin als an Benzol oder Anthracen anlagern. Mit Naphthalin wird man, bei einer gut gelenkten Reak-

tion, wobei keine Polymerisation der Olefine auftritt, zu ausschliesslich dicyklischen Kohlenwasserstoffen gelangen müssen, d.h. der Ringgehalt wird mehr in Uebereinstimmung sein mit dem der Naturschmiermittel als mit dem der normalen synthetischen Öle. Da auch Öle mit nur 1 Ring pro Molekül für die Untersuchung von grossem Wert sein können, werden wir bestimmt auch noch versuchen müssen Benzol (oder vielleicht Toluol) an Olefine anzulagern. Wir haben weiter noch gedacht an Anthracen und Tetrahydronaphthalin als zyklische Grundstoffe um schliesslich zu technischen aromatischen Extrakten wie Kerex, Resex, Spinex einerseits und technischen Spaltfraktionen, andererseits zu kommen. Zyklische Kohlenwasserstoffe naphthenischen Art sind in zwei Weisen zu erhalten, nämlich durch völlige Hydrierung der obengenannten aromatischen Strukturen oder durch direkte Anlagerung der Naphthene an Olefine. Statt Naphthene könnte man auch zyklische Olefine (z.B. Zyklohexen) benutzen, wodurch die Möglichkeit mehrere isolierten Naphthenkerne in dasselbe Molekül einzubringen, entstehen würde.

Vorläufig werden wir uns auf die erstgenannte Möglichkeit, also das Hydrieren von durch Anlagerung von Aromaten an Olefine hergestellten Produkten beschränken.

#### Zusammenfassung der Untersuchung :

Es wurde schon ein Versuch ausgeführt mit als Grundstoffen Naphthalin und der olefinischen Spaltfraktion 200-250°C. In dieser Spaltfraktion wurde 25% Naphthalin gelöst und bei 40° C unter Rühren dieser Mischung  $AlCl_3$  zugesetzt. Der Verlauf der Anlagerung wurde durch Bestimmungen der Bromzahl verfolgt. Apparatur und Arbeitsweise waren dieselben wie wir bis jetzt für Polymerisationsversuche unter Normalbedingungen benutzt hatten. Auch die Aufarbeitung, bestehend aus Schlammabscheidung durch Absetzen, Laugen mit 20%-igem NaOH und Konzentrieren mit Dampf in Gegenwart von Terrana, war durchaus mit der üblichen Methode in Uebereinstimmung. Wir erhielten eine sehr gute Ausbeute (etwa 85% auf gelaugte Oberschicht) an synthetischem Öl, das jetzt näher geprüft und hydriert wird. Wir können jetzt schon mitteilen, dass die Viskosität ( $E_{50} = 19.7$ ) und das durchschnittliche Molekulargewicht ( $\pm 780$ ) von der erwünschten Grössenordnung sind, während die Hydrierung mit Nickelskatalysator unter Wasserstoffdruck schon bei 200°C einen glatten Verlauf hatte. Die Analyse des hydrierten Öles wird ausweisen, ob es gelungen ist, eine völlig dicyklische Mischung herzustellen.



001151

VII C - 3 -

Geplante weitere Untersuchung :

Inzwischen sind schon analoge Versuche mit Naphthalin und den olefinischen Fraktionen 75-130° C und 270-300° C im Gange. Das gesamte Ziffermaterial über diese Versuche hoffen wir im September-Bericht zu veröffentlichen.