NPA 17

START

CODE DESIGNATIONS
AND ROLL NUMBER

REEL NO. G 13

LIQUID FUELS
+
LUBRICANTS

SERIES G-12

LIQUID FUELS

&

LUBRICANTS

SERIES G-13

DATA FROM HAMBURG AREA - GROUP 30

OCT. 1-12, 1945.

W.F.FARAGHER, TEAM LEADER.

SERIES G.

A. Briefing Material

1. Introduction
2. Personalities.
3. Questionnaires.
4. Samples.
5. WIFO Plants.

B. Data on German Organization of Industry.

6. Arbeitsgemeinschaft für Erdöl-Gewinnung und Verarbeitung, Berlin (AEV)
7. Arbeitsgemeinschaft Schmierstoff-Verteilung GmbH (ASV)
8. Zentralbüro für Mineröl GmbH (ZB)
9. Report by AEV, Tentative Scheme for the Operation of the German Oil Refineries based on the Use of German Crude Oil, June 23, 1945.

C. Data from Questionnaires.

10. Mineralölwerke Albrecht Co., Hamburg (MAC)
11. Deutsche-Amerikanische Petroleum Gesellschaft, Hamburg (DAPG)
12. Deutsche Erdöl-Aktiengesellschaft, Wietze (DEA)
13. " " " Heide "
14. " " " Wilhelmsburg "
15. Deutsche Gesolin, A.G.
16. Deutsche Vacuum Oel Aktiengesellschaft, Hamburg.
17. Ebano Asphalt-Werke A.G,
18. Eurotank, Hamburg.
19. Oelwerke Julius Schindler GmbH, Hamburg.
20. Schlafhorst Chemische Werke GmbH, Hamburg.
21. Ernst Schliemann's Oelwerke,
22. Ernst Schliemann's-Export
23. Rhenania-Ossag Mineralölwerke A.G., Hamburg.

D. Special Reports from Rhenania-Ossag.

24. Monthly Report on Operations. Harburg Refinery May, 1943.

25. Road test with Motor oil "M" in a DKW auto.

26. " " " " " " " a Volkswagen.

27. ZEA Report No.122 - Preparation of Silica Oel Greases, Sept. 26, 1945.

28. Analysis of natural Lube Oils by Selective Adsorption, ZEA Reports No.77/43, July 23, 1943.

29. Relation of Quenching Behavior of Different Base Oils and different Additives.

30. Data on "Visco-Calculator" (Viscosity Slide Rule).

E. Data from B.P.M. Lab - Amsterdam.

31. Financial Balance 1939 to Mar. 1943 (Graph).

32. Personnel (Graph) 1940 to Feb. 1943.

33. Division of Personnel (Graph) May 1940 to Feb. 1943.

34. Work for Rhenania - Ossag Feb. 1942

35. " " " " Mar "

36. " " " " April "

37. " " " " May "

38. " " " " Oct - Nov. "

39. " " " " Dec. "

40. " " " " Jan. 1943.

41. " " " " Feb. "

42. " " " " Mar. "

43. " " " " April "

44. " " " " May "

45. " " " " June "

46. " " " " July "

47. " " " " Aug. "

48. " " " " Sept. "

49. " " " " Oct. "

50. Work for Rhenania-Ossag Nov - Dec. 1943.

51. " " " " Jan. 1944.

52. " " " " Feb. 1944.

53. " " " " Mar. "

54. " " " " April "

55. " " " " May "

56. " " " " June "

57. Elevational View and Vertical Section through the Pintsch-Hillebrand Water-Gas Generators at Wesseling, Germany, showing Construction and Support of the Generator Shell and the Arrangement of the Brick-Work.

58. Plan View of Top of Regenerators and Gas-Piping and Horizontal Sections through the Regenerator Brick-Work of the Pintsch-Hillebrand Water-Gas Generators at Wesseling, Germany.

001047

30/HBG

45

GEHEIM.

Amsterdamer Laboratorium der N.V. De Bataafsche Petroleum Maatschappij

Monatsbericht über Juni 1943.

UNTERSUCHUNGEN ARBEITSPLAN RHENANIA OSSAG MINERALOELWERKE A.G.

001048

S C H L U S S E L

		Seite
IA	Analyse und Kennzeichnung von festen Paraffinkohlenwasserstoffen.	
B	Analyse von Spaltdestillaten, Trennung von $\alpha\beta\gamma$ und Di-Olefinen.	76 - 79
C	Einfluss von Spaltbedingungen auf die Polymerisationsfähigkeit und Viskosität der Synthesegle.	
D	Einfluss der Polymerisationsbedingungen auf die Synthese.	44 - 47
E	Trennung von Spaltdestillaten in wasserstoffarme und wasserstoffreiche Komponenten und deren Einfluss auf die Polymerisation.	
F	Behandlung von Spaltdestillaten mit selektiven Lösungsmitteln.	
II	Verbesserung der Schmierwirkung und Hochdruckeigenschaften von Mineralölen durch Dopezusatz.	
III	Konstitution von Schmierölen.	114 - 126
IV	Voltolisierung.	
V	Papierleimung.	59 - 62
VI	Die Kontinuierliche Herstellung von Kalkseifenfetten.	1 - 3

001049

I B - 76 -

Juni 1943.

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

(Ir.J.Verheus)

UNTERSUCHUNGSTHEMA: UNTERSUCHUNG DER STRUKTUR DER IN DEN SPALTDESTILLATEN VORKOMMENDEN UNGESÄTTIGTEN VERBINDUNGEN.

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

EINLEITUNG:

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

Bei der Untersuchung nach der Zusammensetzung der höchstsiedenden Bestandteile der Spaltdestillate, d.h. derer mit Siedepunkt über 250°C, ist von Rektifizierungsversuchen wenig zu erwarten. Zunächst wollen wir Aufschluss erhalten über die Frage: bestehen diese hochsiedenden Komponenten auch überwiegend aus Monoolefinen? Dazu soll man:

1° diese Bestandteile unter derartigen Bedingungen absondern, dass Spaltung und Polymerisation vermieden werden;

2° über eine zuverlässige Methode zur Bestimmung der "Menge Doppelbindung" verfügen;

3° über eine gehörig genaue Methode zur Bestimmung des mittleren Molekulargewichts verfügen.

Die Absonderung des Rückstandes über 250°C wird durch Destillation in Vakuum erfolgen müssen, wobei genau auf eventuelle Zersetzungs- oder Polymerisationserscheinungen zu achten ist.

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

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

ZUSAMMENFASSUNG DER UNTERSUCHUNG:

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

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

	Bromzahl 2' Einw.zeit	Bromzahl 20' Einw.zeit
Fraktion 250°-270°C ex B.P.Paraffin	76	78
Fraktion 250°-270°C ex amerik.Paraffin	75	77

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

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

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

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

SCHLUSSFOLGERUNG:

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

Juni 1943.

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

(Dr.G.Verberg).

UNTERSUCHUNGSTHEMA: BEREITUNG VON HEPTEN-1.

EINLEITUNG:

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

ZUSAMMENFASSUNG DER UNTERSUCHUNG:

Bereitung von Heptylacetat.

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

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

Siedepunkt$_{22}$ = 84°C. Siedepunkt$_{28}$ = 98°C (nicht-korrigiert), n_D^{20} = 1,4159.

SCHLUSSFOLGERUNG:

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

Juni 1943.

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

(Dr. H. A. van Westen)

A. UNTERSUCHUNGSTHEMA: ZUSAMMENSETZUNG VON 3 MUSTERN RHENANIA PARAFFIN.

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

Tabelle 1.

Nr. (Rhenania)	V 1207	V 1208	V 1209
TMC	3113	3114	3115
---	---	---	---
n_D^{70}	0,7712	0,7852	0,8041
d 70/4	1,4306	1,4372	1,4471
r_D^{20}	0,3341	0,3325	0,3311
Anilinpunkt, °C	110,8	119,9	124,5
Molek.gewicht	335	413	525
% C in Aromatring	0	0	1½
% C " Naphthenring	0	3½	7½
% C " Paraffinketten	100	96½	91
Von der Rhenania erhaltene Daten:	Spindel-öl-Paraff. Ölgeh. 4%	Leicht Masch.Par. Ölgeh. 3%	Schwer Masch.Par. Ölgeh. 8%

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

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

Bei einer vorigen Untersuchung, beschrieben im Aprilbericht 1943, Seite I D-30, wurde gefunden, dass die Fraktionen 50-300°C, 100-300°C und 160-300°C in nahezu gleicher Weise polymerisierten wie das gesamte Spaltdestillat, d.h. es waren 6% $AlCl_3$ benötigt bei einer Reaktionsdauer von 8-10 Stunden. Dagegen polymerisierte die Fraktion 50-160°C bedeutend schlechter, denn bei einem $AlCl_3$-Verbrauch von 10 Gew.% betrug die Polymerisationsdauer nicht weniger als 32½ Stunden.

Zum Vergleich sei erwähnt, dass die entsprechende Fraktion 50-160°C aus einem Balik Papan Spaltdestillat (in Amsterdam durch Spalten von ABC-Kuchen erhalten) nur 4 Gew.% $AlCl_3$ verbrauchte bei einer Polymerisationsdauer von 13 Stunden.

Auch der Unterschied in den Eigenschaften der erhaltenen synthetischen Öle ist [illegible], wie aus der untenstehenden Tabelle ersichtlich, in die auch die Eigenschaften aufgenommen sind eines synthetischen Oles, das früher durch Polymerisation einer praktisch vollkommen olefinischen Fraktion 50-160°C erhalten wurde. (bedeuten)

Tabelle II.

Eigenschaften synthetischer Öle aus Spaltfraktionen 50-160°C.

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

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

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

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

Tabelle III.

Versuch Nr.	64	65
Grundstoff	900 g Spaltdest. V 1194 98 g Fraktion < 52°C.	1000 g Fraktion < 100°C aus Spaltdest. V 1194
Menge $AlCl_3$ (Pernis), g	60	60
" Wasser, g	0,8	0,8
Temperatur, °C	20	20
Dauer, St.	7=1/3	16
Endbromzahl	2,5	1,7
Ausbeuten:		
Oberschicht, Gew.%	84,6	71,9
Konzentrat 2:		
auf gelaugter Oberschicht, Gew.%	75,8	78,3
Auf Reaktionsoberschicht, Gew.%	73,9	75,9
Auf Spaltdestillat, Gew.%	62,9	54,6
Eigenschaften Konz.2:		
E 50	75,3	66,7
V_k 100°F, cS	1304	1223
V_k 210°F, cS	63,1	48,8
V.I.	104	84,5
Flammpunkt, PM		
gesehl.T., °C	263	243
Farbe (Union)	4½-	1+
Conradson Carbon Test	0,43	0,06
Asche, Gew.%	0,09	0,00
d 20/4	0,880	0,870

Versuch 64 zeigt, dass 10% Fraktion <50°C überhaupt keine hemmende Wirkung auf die Polymerisation des gesamten Spaltdestillates haben. Die Reaktionsdauer war sogar verhältnismässig kurz. Besonders nachteilige Bestandteile sind also in den sehr flüchtigen Fraktionen nicht vorhanden. Die Polymerisation der Fraktion bis 100°C (Versuch 65) dauerte zwar länger, nämlich 16 Stunden, bei einem $AlCl_3$-Verbrauch von 6%, aber im Vergleich zu der Fraktion 50-160°C (siehe Versuch 32 auf Seite I D 31), die nicht weniger als 10% $AlCl_3$ verbrauchte bei einer Reaktionsdauer von 32½ Stunden, ist dieser Unterschied nicht wesentlich. Wir können also schliessen, dass besonders die Fraktion 100-160°C weniger erwünschte Komponenten enthält. Diese Folgerung ist noch durch einen Polymerisationsversuch mit der betreffenden Fraktion zu bestätigen, wonach versucht werden soll die Polymerisierbarkeit dieser Fraktion durch eine Vorbehandlung zu verbessern.

SCHLUSSFOLGERUNG:

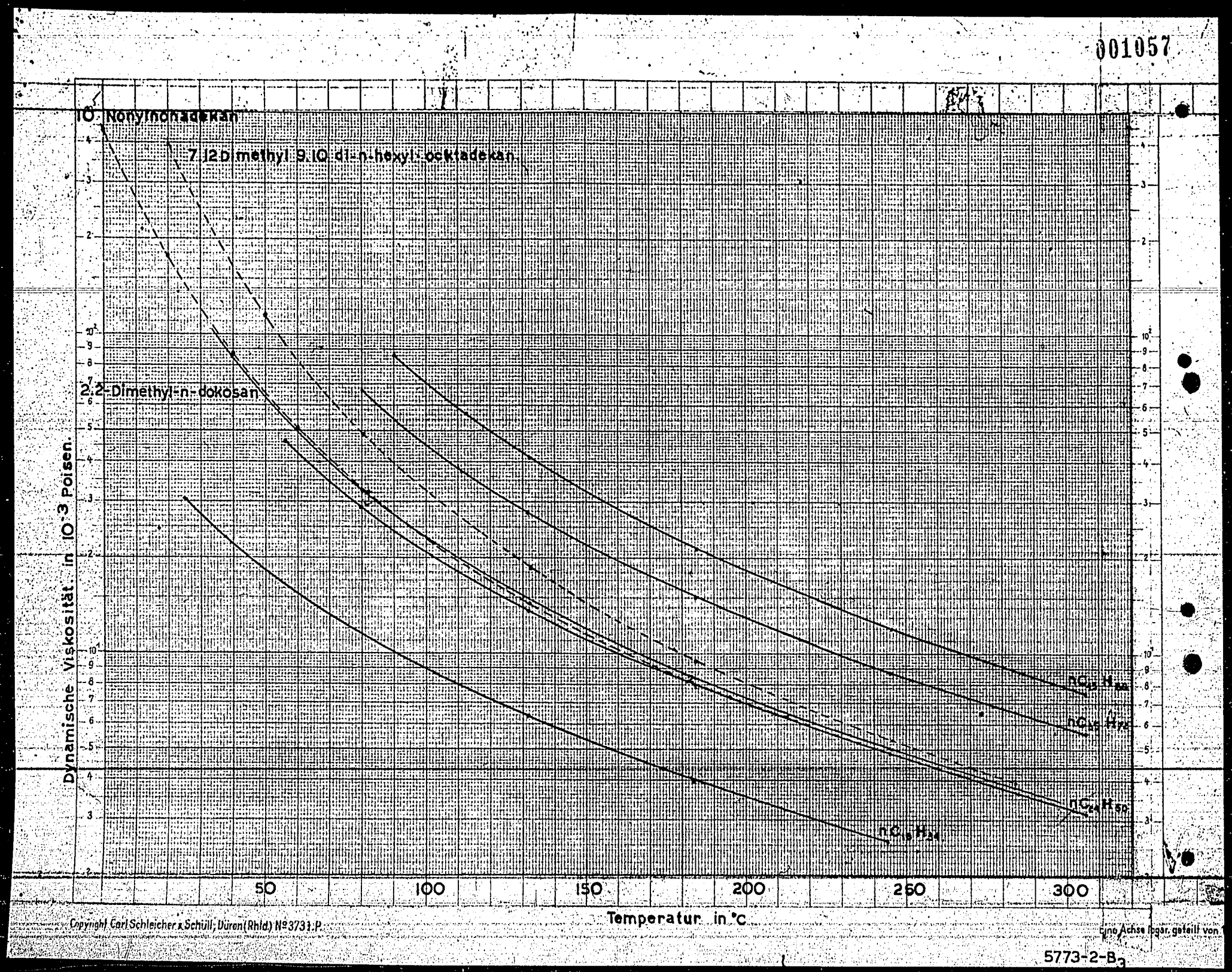
Beim Polymerisieren von Fraktionen aus Rhenania Spaltdestillat V 1194 hat sich herausgestellt, dass bestimmte Komponenten, welche die Polymerisation hemmen, besonders in der Fraktion 100-160°C vorkommen, während die unter 100°C siedende Bestandteile nahezu normal polymerisieren.

GEPLANTE WEITERE UNTERSUCHUNGEN:

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

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

001057



Copyright Carl Schleicher x Schüll, Düren (Rhld) Nº 3731 P

Juni 1943.

III. KONSTITUTION VON SCHMIERÖLEN.

(Dr.G.W.Nederbragt)

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

EINLEITUNG:

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

ZUSAMMENFASSUNG DER UNTERSUCHUNG:

Die untenstehenden Dichten wurden mit Hilfe eines Pyknometers von etwa 1 cm3 mit langem kalibriertem Stiel bestimmt; die Viskositäten wurden mit dem Fallkörperviskosimeter gemessen.

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

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

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

SCHLUSSFOLGERUNG:

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

GEPLANTE WEITERE UNTERSUCHUNG:

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

Juni 1943.

III. KONSTITUTION VON SCHMIERÖLEN.

(Dr.C.W.Nederbragt)

UNTERSUCHUNGSTHEMA: DAS CHROMATOGRAPHIEREN VON MINERALÖLEN.

EINLEITUNG:

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

ZUSAMMENFASSUNG DER UNTERSUCHUNG:

Von der Tarakan Fraktion T V wurden 5,01 g in 20 cm3 Pentan gelöst Die Lösung wurde durch eine Säule von 60 g Floridin perkoliert und mit Pentan nachgewaschen. Das Floridin war durch Erhitzung während einer halben Stunde auf 300°C aktiviert.

Tarakan V, durch Floridin filtriert.

Filtrat	Öl	n_D^{20}
10 cm3	0,507 g	1,4792
10	0,635	1,4910
10	0,932	1,5158
10	0,646	1,5396
10	0,322	1,5701
10	0,157	1,5830
10	0,115	1,5835
10	0,079	1,5931
10	0,058	1,5968
10	0,056	1,6001
25	0,112	1,6020
25	0,086	1,6119
50	0,115	1,6176
50	0,079	1,6240

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

SCHLUSSFOLGERUNG:

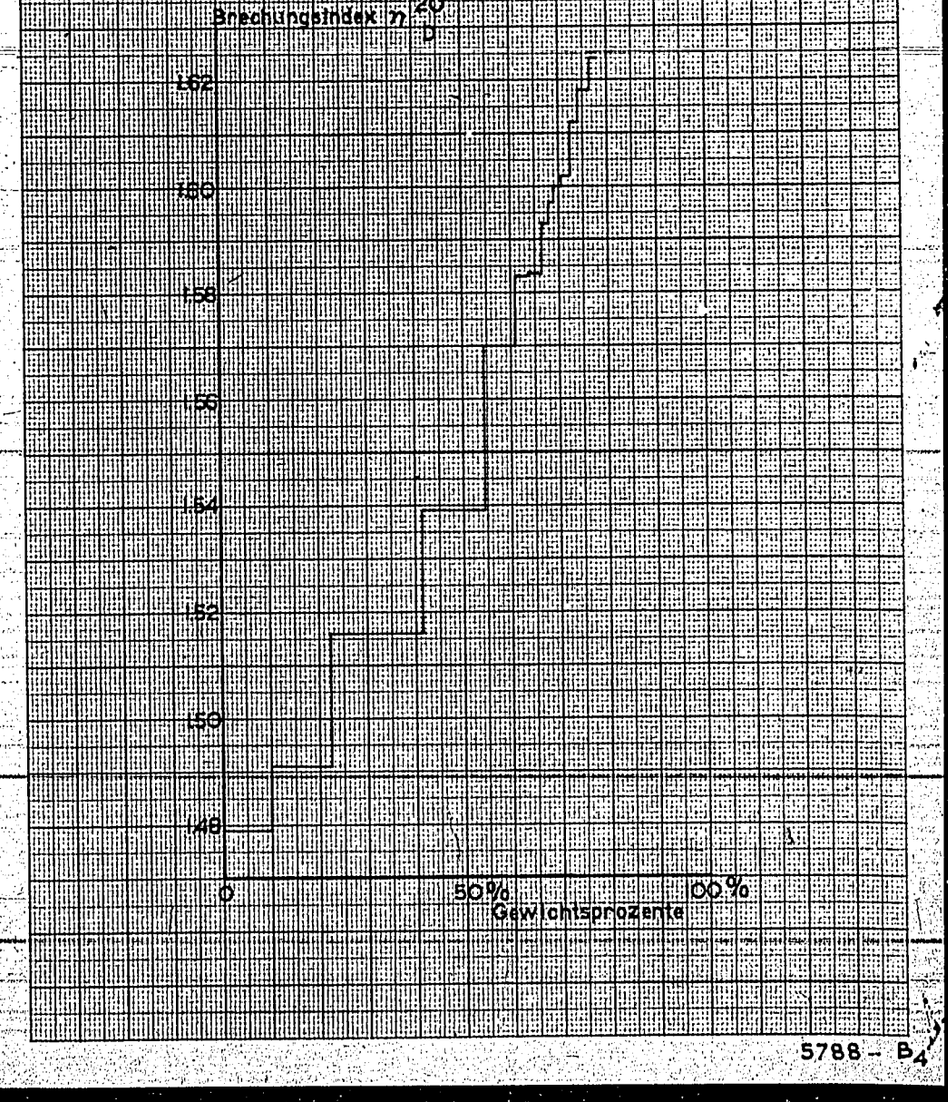
Der Brechungsindex des Öles aus den hintereinander aufgefangenen Fraktionen steigt regelmässig. Es gibt keine Plateaubildung, die auf eine leichte Trennung von Aromaten mit einem und mit zwei Ringen hindeuten könnte.

GEPLANTE WEITERE UNTERSUCHUNG:

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

001062

Brechungsindizes von durch Chromatografieren von Tarakan Fraktion IV erhaltenen Fraktionen



5788 - B4

KODAK SAFETY FILM

Juni 194 .

III. KONSTITUTION VON SCHMIERÖLEN.

(Dr.J.J.Leendertse)

UNTERSUCHUNGSTHEMA: UNTERSUCHUNGEN ÜBER UND ANALYSEMETHODEN FÜR SYNTHETISCHE SCHMIERÖLE.

Die Bestimmung des Chlorgehaltes in Syntheseölen.

EINLEITUNG:

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

ZUSAMMENFASSUNG DER UNTERSUCHUNG:

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

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

Vergleich des Chlorgehaltes nach der veränderten Methode mit dem nach der unveränderten Ausführungsform der Kalkmethode ergab für eins der Syntheseöle (Öl von Versuch Nr.42) ein befriedigendes Resultat (jetzt 0,14%, früher 0,13% Chlor). Dabei wurde das Öl mit einer Geschwindigkeit von etwa 1,3 g pro Stunde verbrannt.

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

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

SCHLUSSFOLGERUNGEN:

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

GEPLANTE WEITERE UNTERSUCHUNG:

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

Juni 1943.

III. KONSTITUTION VON SCHMIERÖLEN.

(M.J.van der Zijden)

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

Oxydationsbeständigkeit:

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

Ausbreitung über heisse Metalloberflächen.

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

Die vollständigen Ergebnisse waren wie folgt:

	Viskosität bei 160°C in cS	Anzahl Sekunden benötigt für Ausbreitung von 200°C nach 120°C
Ölsäure (technisch)	2,2	28"
Paraffinum liquidum	1,8	17"
Glyzerin	2,5	∞
Rüböl	4,6	136,100,91,133,101, 102, durchschn. 114"
Schmalzöl	3,7	42,41,44,69,51,43, durchschn. 48"
~~Klauenöl~~	~~3,95~~	~~43,41,42,40,39,~~ durchschn. 42"
Leinöl	3,3	97,70,68,60,62, durchschn. 63"
Spermöl	2,85	31,31,31,31,31, durchschn. 31"
~~Sesamöl~~	~~3,6~~	~~38,37,47,36,36,~~ durchschn. 39"
Sonnenblumenöl	3,9	69,61,59,55,56, durchschn. 60"

SCHLUSSFOLGERUNG:

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

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

GEPLANTE WEITERE UNTERSUCHUNG:

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

Korrosion.

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

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

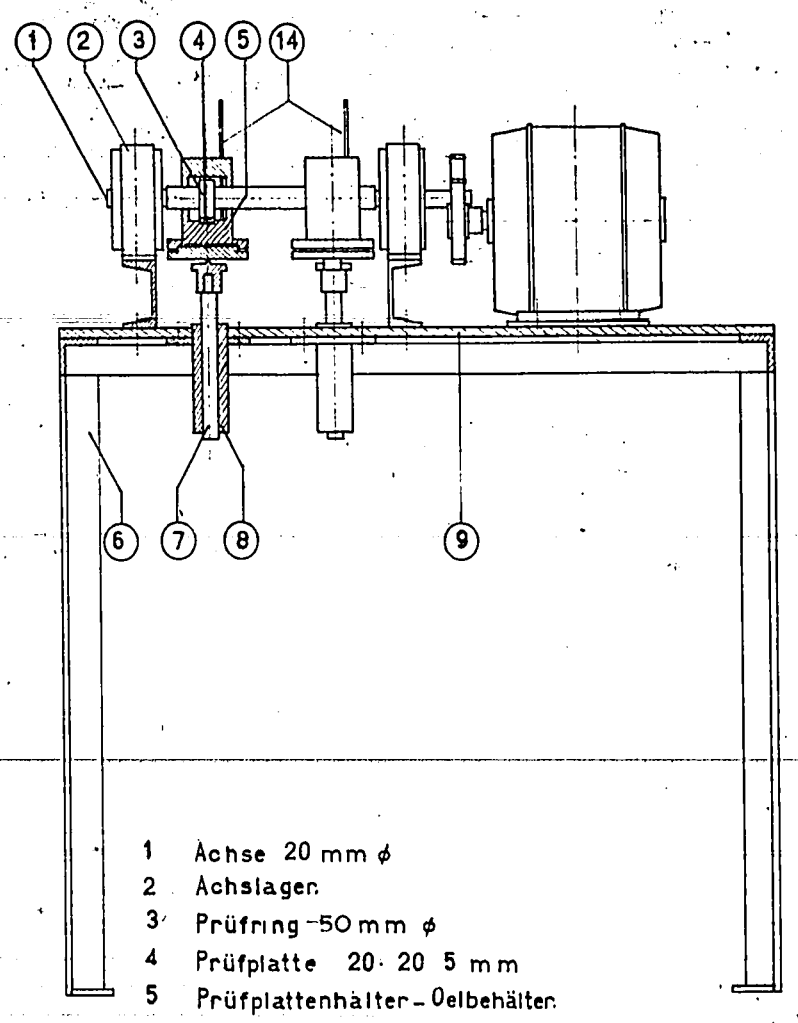
Er besteht im Prinzip aus einem drehenden Stahlring, wogegen ein Stückchen Cd-Ni-Lagermetall gedrückt wird. Das Ganze befindet sich in einem geschlossenen Gehäuse, in das das Ölmuster eingebracht werden kann.

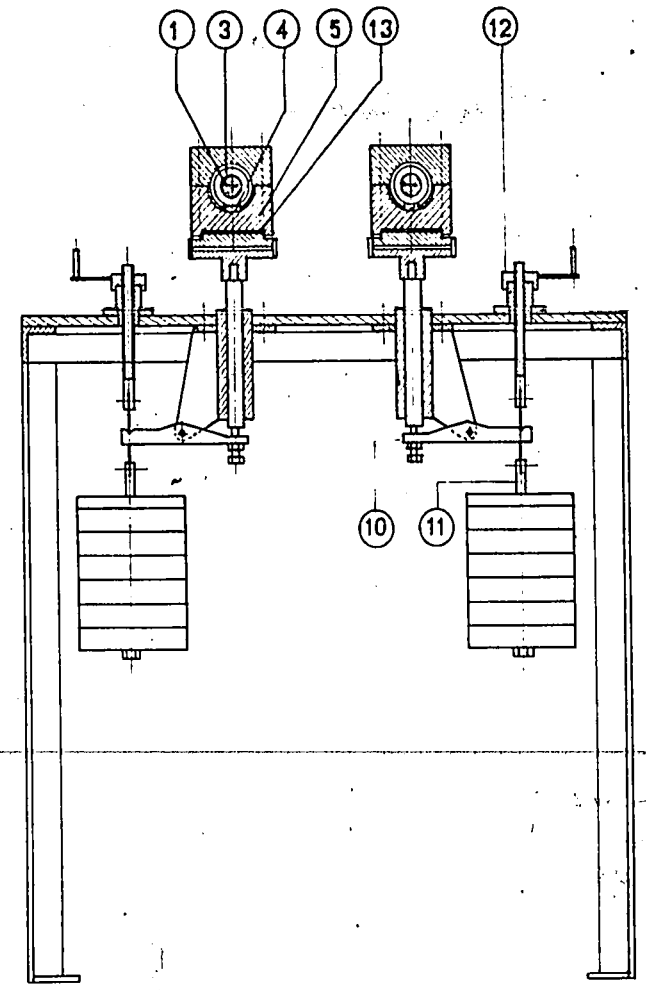
Da bei der Bereitung von Stoffen, die als Sonderschmiermittel dienen sollen, im Forschungsstadium nur kleine Mengen hergestellt werden, ist der Apparat so ausgeführt, dass für eine Untersuchung nach der Korrosion auf Cd-Ni ein Muster von 5 - 10 cc genügt.

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

LAGERKORROSIONSAPPARAT FÜR 4 PRÜFGEFÄSSE MIT KLEINEM OELINHALT.

001067





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

19563 – A 3

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

Nach dieser Abänderung fanden wir bei einer Belastung von 5½ kg (1,4 kg/cm2) als Korrosion durch ein pennsylvanisches Öl 0,0 - 0,2 mg und durch dasselbe Öl + 1% Ölsäure 10,0 mg. Die Duplizierbarkeit war in diesem Falle gut. Es wurde bei einer Temperatur von 110°C gearbeitet, die sich als die höchst erzielbare erwies. Da diese Temperatur für ein modernes Motorlager ziemlich niedrig ist, werden wir die Heizwiderstände, die jetzt je zwei und zwei ~~parallel~~ stehen, in ~~Serie~~ schalten.
IN SERIE PARALLEL

GEPLANTE WEITERE UNTERSUCHUNG:

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

001069

Juni 1943.

III. KONSTITUTION VON SCHMIERÖLEN.

(Dr.G.V.-berg)

UNTERSUCHUNGSTHEMA: SYNTHESE VON REINEN KOHLENWASSERSTOFFEN.

Bereitung eines verzweigten aliphatischen Kohlenwasserstoffes mit einer langen Seitenkette.

EINLEITUNG:

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

$$C_{17}H_{35}-C^{=O}_{-OC_2H_5} + 2\ C_7H_{15}MgBr \longrightarrow C_{17}H_{35}-C^{-OH}_{-C_7H_{15}}-C_7H_{15} \xrightarrow{\text{Dehydratieren}} \text{Alken} \xrightarrow{\text{Hydrieren}} \text{Alkan}$$

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

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

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

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

---

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

2) Ber. 1923, 56, 1648.

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

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

Schmidt & Hartmann 5) benutzten ein Übermass Phenylmagnesiumbromid.

Wibaut, Overhoff & Jonker 6) bereiteten das 1.1.-Diphenyl-hexadekanol-1, erhielten jedoch ein sehr unreines Produkt.

ZUSAMMENFASSUNG DER UNTERSUCHUNG:

1. Bereitung von 1.1-Diphenyl-hexadekanol-1.

Als Ausgangsmaterial benutzten wir auf Chlorkalzium getrocknetes und danach destilliertes Brombenzol und einmal aus Alkohol umkristallisierten und danach in Vakuum über P_2O_5 getrockneten palmitinsauren Äthylester.

In einen Rundbodenkolben wurden 13,4 g Magnesium, 60 ml auf Natriumdraht getrockneter Äther, sowie ein Korn Jodium eingebracht. Aus dem Tropftrichter wurde in 1½ Stunden eine Mischung von 81,6 g Brombenzol (0,51 Mol.) und 200 ml trocknem Äther hinzugetröpfelt. Darauf wurde noch eine halbe Stunde nachgerührt, indem der Kolben erhitzt wurde, so dass der Äther ruhig zu sieden begann. Dann wurde bei Zimmertemperatur eine Lösung von 68 g palmitinsaurem Ester (0,24 Mol.) in 150 ml trocknem Äther in ½ Stunde zugegeben. Unter Erhitzen wurde ½ Stunde nachgerührt. Darauf wurde der Kolben in Eis gestellt, es wurden 150 ml Eiswasser und weiter 120 ml Salzsäure 1:1 zugesetzt. Die Ätherschicht wurde darauf von der Wasserschicht getrennt und die Wasserschicht einige Male mit Äther extrahiert. Die vereinigten ätherischen Extrakte wurden mit Wasser gewaschen. Es ist nicht empfehlenswert die Ätherschicht mit Sodalösung zu schütteln, weil dabei eine Emulsion entsteht. Nach Abdampfen des Äthers wurde der Rückstand in 200 ml Alkohol aufgenommen. Daraus wollte nichts kristallisieren. Bei Abkühlung mit Eis und Salz kristallisierte ziemlich viel aus. Dieses Produkt schmolz sehr unscharf bei 42,0 - 44,9 und war also sehr unrein. Wahrscheinlich besteht die Verunreinigung aus unumgesetztem palmitinsaurem Ester. Zur Entfernung dieser Verunreinigung wurde das Produkt in der Mutterlauge gelöst, ein gleiches Volumen Wasser und 1½ g KOH zugesetzt und im Dampfbad aufgekocht. Nach Abkühlen wurde das auskristallisierte Produkt abgesaugt, ausgewaschen mit 50% Alkohol (zum Auswaschen von Kaliumpalmitat) und danach aus Alkohol umkristallisiert. Das daraus erhaltene Produkt schmolz bei 45-48°C und war also etwas reiner geworden.

---

3) Ann. 1928, 462, 136.

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

5) Ber. 1941, 74, 1325.

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

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

Nach Abdampfen des Äthers wurde der Rückstand eine Stunde mit einer Lösung von 15 g KOH in 200 ml 50% Alkohol erhitzt. Nachdem der Kolbeninhalt bekühlt war, wurde abgesaugt und zweimal aus Alkohol umkristallisiert. Es wurden 46,5 g 1.1-Diphenyl-hexadekanol-1 (Theorie 94 g) erhalten, mit einem Schmelzpunkt von 48,5 - 49,4°C, also viel reiner als beim ersten Versuch. Aus der Mutterlauge konnte noch etwas vom Produkt gewonnen werden. Das 1.1-Diphenyl-hexadekanol-1 schmolz nach wiederholtem Umkristallisieren aus Alkohol bei 48,7 - 49,4°C.

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

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

2. Bereitung von n-Heptylbromid.

Analog der von Asmus 1) beschriebenen Bereitung von Oktylbromid haben wir Heptanol-1 mit 48%-igem HBr in Gegenwart von Schwefelsäure in n-Heptylbromid umgesetzt. Die 48%-ige HBr-Lösung wird erhalten indem man in eine Mischung von 250 g Wasser, 750 g Eis und 600 g Brom einen schnellen Strom SO_2 derart einleitet, dass die Gaseinfuhr unter der Bromoberfläche ausmündet; sobald die Flüssigkeit eine gelbe Farbe angenommen hat, wird die SO_2-Einfuhr eingestellt und darauf destilliert. Vom Destillat wurde der farblose Teil, der zwischen 125 und 126°C überging, benutzt zum Kochen mit Heptanol-1 während 6 Stunden unter einem Rückflusskühler. Nach Aufarbeitung und Vakuumdestillation wurde in einer Ausbeute von 80% ein Produkt mit einem n_D^{20} = 1,4501 und Siedepunkt$_{22}$ = 80°C erhalten.

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

3. Bereitung von n-Heptylmagnesiumbromid.

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

1) Organische Synthesen, (1937), 24.

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

auf inwiefern sich aus Heptylbromid das Heptylmagnesiumbromid gebildet hat.

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

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

---

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

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

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

Juni 1943.

V. PAPIERLEIMUNG.

(Drs.H.J.Tadema)

UNTERSUCHUNGSTHEMA: PAPIERLEIMUNG MIT LUBEX UND DARAUS ERHALTENEN PRODUKTEN.

ZUSAMMENFASSUNG DER UNTERSUCHUNG:

1. Emulgierung.

In den letzten Wochen wurden beim Emulgieren von Firnagral-SO_2-Konzentraten und von Firnagral-Destillationsrückständen weniger gute Resultate erzielt. Obwohl die Emulsionen noch genügend fein verteilt sind, zeigen sie doch eine starke Neigung zum Absetzen. Dabei entstehen dann zwei Schichten; die obere ist klar, aber dunkelfarbig, die untere ist gelbbraun und enthält die dispergierten Teilchen. Es handelt sich hier um eine andere Erscheinung als die Ausflockung einer Emulsion, denn durch Schütteln konnte die disperse Phase wieder gut verteilt werden.

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

2. Maschinenversuche.

a. Wir verfügten über eine kleine Partie ungebleichter Sulfitzellulose (Sulfitzellulose 3), die sich bei Versuchen auf dem Handsieb als nicht leicht zu leimen erwiesen hatte. Damit wurde ein einziger Maschinenversuch angestellt, wobei 4% Firnagral-SO_2-Konzentrat zugesetzt wurde. Der geleimte Stoff liess sich gut verarbeiten, aber ein grosser Teil der Emulsion hatte sich so schlecht an der Faser gebunden, dass das Rückwasser stark milchartig wurde. Die Retention war denn auch gering; von den zugesetzten 4% wurde bei Analyse nur 1,3% im Papier zurückgefunden. Die Wasserdurchlässigkeit betrug 47 Sek., also weniger als bei den Handsiebversuche (zugesetzt 3%, Analyse 1,1%, Leimung 60 Sek.). Zur Erzielung einer Leimungszeit von 60 Sek. müsste über 4% Konzentrat zugesetzt werden, aber in Anbetracht der geringen Retention ist zu befürchten, dass dann auf der Maschine Schwierigkeiten auftreten werden, wie Koagulieren der Emulsion zwischen den Fasern oder Fettwerden des Siebes. Ausserdem kann diese Zellulose mit 1,3% Kolophonium bereits genügend geleimt werden. Zu schliessen ist, dass die Leimung mit Lubex sich für diese Sorte Zellulose nicht eignet.

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

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

Firnagralkonzentrat	157 Sek.
Kolophonium	143 Sek.

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

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

[1]) in Längsrichtung,
[2]) in der Breite

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

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

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

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

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

3. Chemische Umsetzung.

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

Der erzielte Leimungseffekt war jedoch noch bedeutend geringer als der von Firnagral-SO_2-Konzentrat. Da diese Behandlung ziemlich kostspielig ist, kommt sie für unseren Zweck weiter nicht in Betracht. Zu bemerken ist, dass das Voltolisationsprodukt von Lubex + Harz deutlich viskoser war als eine Mischung von voltolisiertem Lubex mit Kolophonium und bestimmt viel viskoser als Lubex-Harz-Mischungen ohne weiteres. Das betreffende Produkt war bei Zimmertemperatur ganz fest und sogar ein wenig spröde, gleich wie Kolophonium. Vielleicht könnte es für andere Zwecke als Ersatz von natürlichem Harz dienen.

SCHLUSSFOLGERUNGEN:

Bei Anwendung einer neuen Sorte Kolophonium trat bei Emulgierung von Firnagral-SO_2-Konzentrat und Firnagraldestillatrückstand manchmal ein Absetzen der dispergierten Teilchen auf; es steht noch nicht fest, ob dies durch die angewandte Kolophoniumsorte verursacht wird.

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

001076

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

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

Es wurde weiter gefunden, dass bei Voltolisierung einer Mischung von Firnagral + 20% Kolophonium ein Produkt erhalten wird, das einen etwas besseren Leimeffekt aufweist als voltolisiertes Firnagral allein. Da die Leimwirkung noch bedeutend geringer is als von Firnagral-SO_2-Konzentrat wird dieses, durch die Voltolisierung kostspielige, Produkt nicht für Papierleimung in Betracht kommen können; vielleicht gibt es für dieses bei Zimmertemperatur feste, einigermassen spröde Produkt andere Anwendungsmöglichkeiten.

GEPLANTE WEITERE UNTERSUCHUNG:

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

K O D A K S A F E T

Juni 1943.

VI. DIE KONTINUIERLICHE HERSTELLUNG VON KALKSEIFENFETTEN.

(Dipl.Ing.R.de Bruyn)

EINLEITUNG:

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

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

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

Schliesslich wird das Fett abgelassen.

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

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

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

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

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

APPARATUR:

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Die Hydratierung findet in diesen Kühlern unter Druck statt.

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

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

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

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

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

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

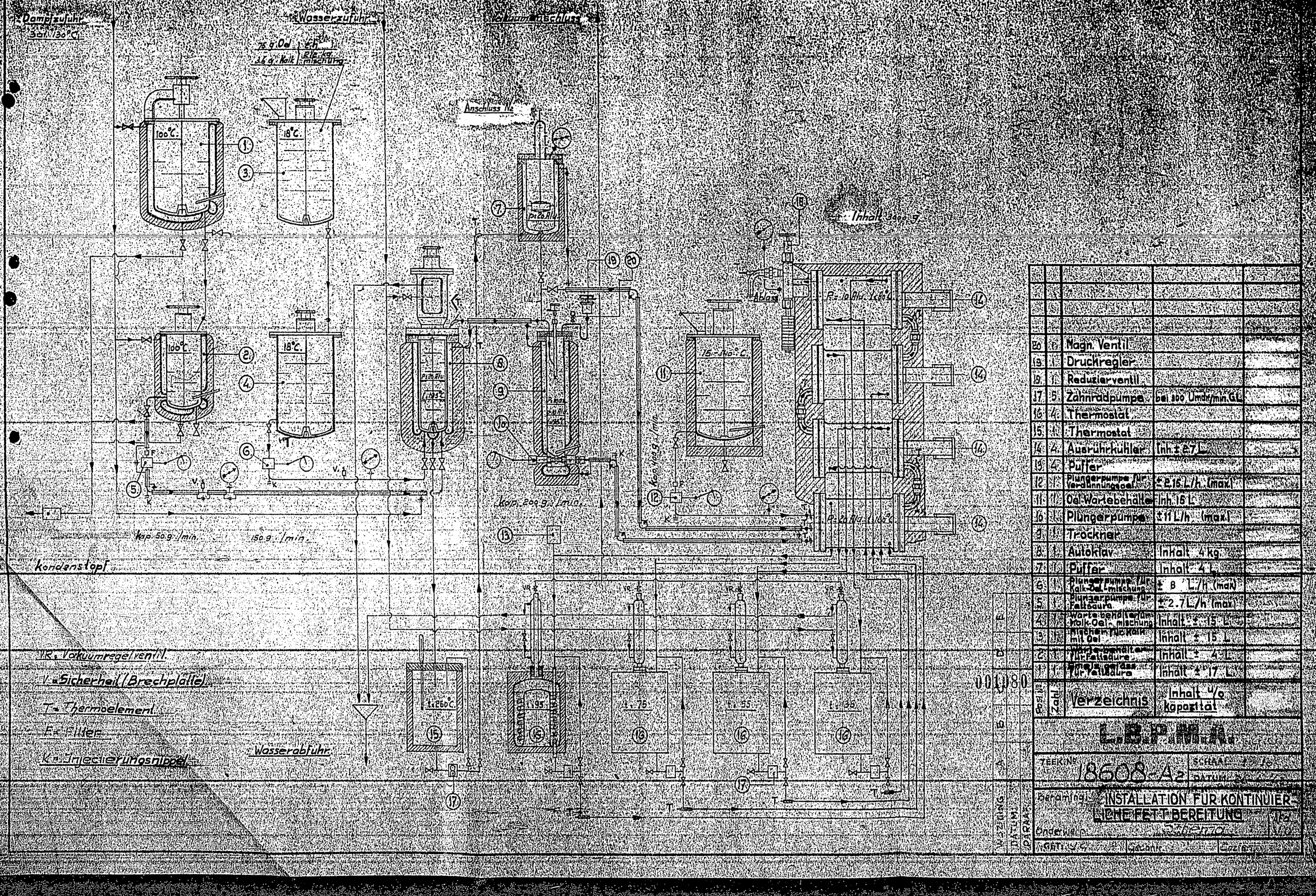
Im kurzen besteht also das Verfahren darin, dass man eine konstante hochprozentige Fettmasse mit richtigem Säuregrade und Wassergehalt kontinuierlich herstellt, und diese Masse nach Bedarf zu den gewünschten Qualitäten verdünnt und ausrührt.

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

GEPLANTE UNTERSUCHUNG.

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

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



Pos.	Stück	Benennung	Inhalt % Kapazität
20	1	Magn. Ventil	
19	1	Druckregler	
18	1	Reduzierventil	
17	5	Zahnradpumpe	bei 300 Umdr/min. GL
16	4	Thermostat	
15	1	Thermostat	
14	4	Ausrührkühler	Inh. ± 2,7 L
13	4	Puffer	
12	1	Plungerpumpe für Verdünnungsöl	± 2,16 L/h (max.)
11	1	Öl-Wartebehälter	Inh. 16 L
10	1	Plungerpumpe	± 11 L/h (max.)
9	1	Trockner	
8	1	Autoklav	Inhalt 4 kg
7	1	Puffer	Inhalt 4 L
6	1	Plungerpumpe für Kalk-Öl-mischung	± 8 L/h (max)
5	1	Plungerpumpe für Fettsäure	± 2,7 L/h (max)
4	1	Warte-behälter für Kalk-Öl-mischung	Inhalt ± 15 L
3	1	Rührkessel für Kalk mit Öl	Inhalt ± 15 L
2	1	Wartebehälter für Fettsäure	Inhalt ± 4 L
1	1	Tragegestell für Fettsäure	Inhalt ± 17 L
Pos.	Stück	Verzeichnis	Inhalt % Kapazität

			001980
			A
			B
			C
			D
			E
			F
			G
			H
			J
			K
			L
			M
			N
			O
			P
			Q
			R
			S
			T
			U
			V
			W
			X
			Y
			Z
			Ä
			Ö
			Ü

TEEK-Nr.	18608-A2
Benennung:	INSTALLATION FÜR KONTINUIER-LICHE FETT-BEREITUNG
Änderung	Datum / Name
Gez.	Gepr.
Ersatz für	Ersetzt durch
Datum	Name

001081 30/HHBG 46

GEHEIM.

Amsterdamer Laboratorium der N.V. De Bataafsche Petroleum Maatschappij

Monatsbericht über Juli 1943

UNTERSUCHUNGEN ARBEITSPLAN RHENANIA OSSAG MINERALOELWERKE A.G.

K O D A K S A

001982

S C H L U S S E L

		Seite
IA	Analyse und Kennzeichnung von festen Paraffinkohlenwasserstoffen.	90
B	Analyse von Spaltdestillaten, Trennung von α:β:γ und Di-Olefinen.	- -
C	Einfluss von Spaltbedingungen auf die Polymerisationsfähigkeit und Viskosität der Synthesegle.	- -
D	Einfluss der Polymerisationsbedingungen auf die Synthese.	48-53
E	Trennung von Spaltdestillaten in wasserstoffarme und wasserstoffreiche Komponenten und deren Einfluss auf die Polymerisation.	- -
F	Behandlung von Spaltdestillaten mit selektiven Lösungsmitteln.	- -
II	Verbesserung der Schmierwirkung und Hochdruckeigenschaften von Mineralölen durch Dopezusatz.	- -
III	Konstitution von Schmierölen.	127-139
IV	Voltolisierung.	- -
V	Papierleimung.	63-66
VI	Die kontinuierliche Herstellung von Kalkseifen-fetten.	4

001083

Juli 1943. I A - 80 -

I. A. ANALYSE UND KENNZEICHNUNG VON FESTEN PARAFFINKOHLENWASSERSTOFFEN.

(Dr.J.J.Leendertse)

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

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

Wir stellen uns vor:

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

Mit der experimentellen Arbeit für Punkt 1. haben wir bereits angefangen. Zunächst wurden die verfügbaren Mengen der obenerwähnten Produkte V 1207 - V 1208 - V 1209 (je etwa 10 kg) homogenisiert, wonach ein representatives und für Analysenzwecke geignetes Muster genommen werden konnte.

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

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

---

[1]) Oel und Kohle 1943, 38, 419.

Juli 1943.

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

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

UNTERSUCHUNGSTHEMA: UNTERSUCHUNG BETR. DIE ENTSTEHUNG UND ZUSAMMENSETZUNG VON ASCHEBESTANDTEILEN IN SYNTHETISCHEN ÖLEN.

EINLEITUNG:

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

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

Versuch Nr.	Siehe Seite	Versuchsdaten	E 50	C.C.	Asche Gew.%	Farbe
39	ID 31	Fraktion 160-300°C aus Spaltdestillat V 1194	65,4	1,09	0,31	4½+
42	ID 26	"Gutes" Rhenania Spaltdestillat TMC 2686 (Rhen. 75044-7/10 V 1191)	72,9	0,85	0,25	5 -
49	ID 33	Spaltdestillat V 1194 mit Rhenania-$AlCl_3$	61,5	0,88	0,27	5
58	ID 40	Spaltdestillat V 1194 + Hexadien 1-5	74,3	1,46	0,75	5 +

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

ZUSAMMENFASSUNG DER UNTERSUCHUNG:

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

Tabelle 1.

Aschengehalt und Aschezusammensetzung von Zwischenprodukten.

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

Versuch Nr.	61	62	63
Laugungsoberschicht.			
Conradson Carbon Zahl	1,32	1,29	1,24
Aschengehalt, Gew.%	0,54	0,73	0,55
Aschezusammensetzung			
NaOH, Gew.%	15	35	13
NaCl, " "	32	52	45
Al_2O_3, " "	52	13	42
Fe_2O_3, " "	1	Spur	1
	(die Asche ist flüchtig)		
Konzentrat 1.			
Conradson Carbon Zahl	1,05	0,73	0,45
Aschengehalt, Gew.%	0,28	0,13	0,00
Flammpunkt, PM geschl., °C	229	224	227
Farbe (Union)	4½ +	4½ +	3

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

Das Zahlenmaterial gestattet u.E. keine weiteren Folgerungen in bezug auf einen möglichen Einfluss der Laugebehandlung oder der Laugeabsetzung. Die Dauer der Laugeabscheidung war bei Versuch 63 am kürzesten (16 Stunden); trotzdem war das Öl dieses Versuches aschefrei. Auch die Aschenanalysen geben keine weiteren Aufschlüsse. Die Asche der Polymerisationsoberschichten bestand praktisch ganz aus Al_2O_3, die der gelaugten Oberschichten aus wechselnden Mengen NaOH, NaCl und Al_2O_3 ohne eine bestimmte Regelmässigkeit. Als Ursache für das Auftreten von Asche in den Ölen bei den Versuchen 61 und 62 kann also nur an ungenügende Absetzung des Schlamms gedacht werden.

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

Versuch 67-I.

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

Versuch 67-II.

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

Versuch 67-III.

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

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

Tabelle 2.

Versuch Nr.	67-I	67-II	67-III
Polymerisationstemperatur, °C		20	
Rührgeschwindigkeit, Umdr./Min.		600	
Reaktionsdauer, Stunden		9	
Polymerisationsoberschicht.			
Conradson Carbon Zahl		0,97	
Aschengehalt, Gew.%		0,60	
Säurezahl		18	
Aschezusammensetzung			
Al_2O_3, Gew.%		97,5	
Fe_2O_3, " "		2,5	
Cl, " "		Spur	

Versuch Nr.	67-I	67-II	67-III
Laugungsoberschicht,			
Conradson Carbon Zahl	0,93	0,89	0,97
Aschengehalt, Gew.%	0,52	0,46	0,34
Aschezusammensetzung			
NaOH, Gew.%	21	19	23
NaCl, " "	42	36	20
Al_2O_3, " "	36	44	57
Fe_2O_3, " "	1	1	1
Konzentrat 1.			
Conradson Carbon Zahl	0,38	0,34	0,36
Aschengehalt, Gew.%	0,00	0,01	0,01
Flammpunkt, PM geschl., °C	232	205	226
Farbe (Union)	2+	3	3

Sämtliche 3 erhaltene Konzentrate 1 waren also aschefrei, was nach den Folgerungen aus den Versuchen 61, 62 und 63 die Folge einer guten Schlammabscheidung sein könnte. Tatsächlich stellt sich nun heraus, dass der Aschengehalt der Polymerisationsschicht nur 0,60 Gew.% ist (bei Versuch 63, der ein aschefreies Öl ergab, betrug dieser Aschengehalt 0,61 Gew.%). Die Zusammensetzung dieser Asche (hauptsächlich Al_2O_3) war praktisch dieselbe wie bei den Versuchen 61, 62 und 63. Die Zahlen für Aschengehalt und Aschezusammensetzung weisen auch hier keine bestimmten Kennzeichen auf. Die mit Wasser nachgewaschene Laugungsoberschicht von Versuch 67-III ist nicht ganz aschefrei, hat jedoch wohl den niedrigsten Aschengehalt. Wir glauben auch aus diesen Versuchen schliessen zu müssen, dass die gute Schlammabsetzung zu aschefreien Ölen geführt hat, während die Schwankungen in der Laugung (stärkeres Verdünnen mit Benzin, Waschen mit Wasser) keinen Einfluss auf das Ergebnis hatten.

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

Versuch 68-I.

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

Versuch 68-II.

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

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

Tabelle 3.

Schlammzusatz zu einer Polymerisationsoberschicht.

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

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

SCHLUSSFOLGERUNGEN:

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

Juli 1943.

III. KONSTITUTION VON SCHMIERÖLEN.

(Dr.G.W.Nederbragt)

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

EINLEITUNG:

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

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

ZUSAMMENFASSUNG DER UNTERSUCHUNG:

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

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

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

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

---

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

	Temp. in °C	Dichte in g/cm3	Dyn.Visk. in cp		Kin.Visk. in cS	Fluidität in poise^{-1}	Spez.Vol. in cm3/g
n.Hexadekan	25	(0,771)	3,07	3,09	3,98	32,6	1,297
$C_{16}H_{34}$	37,8	0,7621	-	-	-	-	-
	80	0,7325	1,161	1,167	1,585	86,1	1,365
	132	0,6958	0,634	0,636	0,911	157,7	1,437
	184	0,6573	0,397	0,401	0,604	252	1,521
	245	0,610	0,251	0,253	0,411	398	1,639
n.Tetrakosan	56	0,7759	4,63		5,97	21,6	1,289
$C_{24}H_{50}$	80	0,7602	2,886		3,80	34,7	1,315
	132	0,7260	1,355		1,866	73,8	1,377
	184	0,6914	0,789		1,141	126,7	1,446
	245	0,6495	0,479		0,737	209	1,540
	306	0,6037	0,313		0,518	319	1,656
n.Pentatria-	80	0,7781	6,73	6,82 6,81	8,65	14,86	1,285
kontan	111	0,7587	3,78	3,81	4,98	26,5	1,318
$C_{35}H_{72}$	132	0,7457	2,765	2,769	3,71	36,2	1,341
	184	0,7130	1,493	1,494 1,493	2,09	67,0	1,403
	245	0,6744	0,864	0,868 0,863	1,281	115,7	1,483
	306	0,6337	0,553	0,554 0,552	0,873	180,8	1,578
n.Tritotrakontan	90	0,7809	8,63		11,05	11,59	1,281
$C_{43}H_{88}$	111	0,7676	5,77		7,52	17,33	1,303
	132	0,7542	4,14		5,49	24,2	1,326
	184	0,7224	2,127		2,94	47,0	1,384
	245	0,6849	1,194		1,743	83,8	1,460
	306	0,6472	0,748		1,156	133,7	1,545
3 Äthylpentan	20	0,6973	0,380		0,545	263	1,434
	37,8	0,6823	0,316		0,463	316	1,466
	50	0,6711	0,280		0,417	357	1,490
	65	0,6581	0,246		0,374	407	1,520
	80	0,6442	0,215		0,334	465	1,552
10 Nonylnonn-	20	0,8085	-		-	-	-
dekan	80	0,7693	3,27		4,25	30,6	1,300
	132	0,7355	1,427		1,940	70,1	1,360
	184	0,7008	0,799		1,140	125,2	1,427
	245	0,6594	0,480		0,728	208	1,517
	283	(0,634)	0,366		0,577	273	1,577
7,12 Dimethyl	20	0,8230	39,8		48,4	2,51	1,215
9.10 dim.Hexyl-	50	(0,804)	11,58		14,36	8,65	1,244
oktadekan	80	0,7837	4,94		6,30	20,2	1,276
	132	0,7492	1,841		2,46	54,3	1,335
	184	0,7149	0,948		1,326	105,5	1,399
	245	0,6736	0,535		0,794	186,9	1,485
	283	0,6491	0,394		0,608	254	1,543

	Temp. in °C	Dichte in g/cm3	Dyn. Visk. in cp	Kin. Visk. in cS	Fluidität in poise^{-1}	Spez. Vol. in cm3/g
2,2 Dimethyl n.Dekosan	40	0,7829	8,45	10,79	11,83	1,277
	80	0,7567	3,28	4,33	30,5	1,322
	132	0,9225	1,489	2,06	67,2	1,384
	184	0,6884	0,837	1,216	119,5	1,453
	245	0,6472	0,498	0,769	201	1,545
	283	0,6192	0,379	0,612	264	1,615
p.Dicetylbenzen	80	0,8145	9,03	11,09	11,07	1,228
	132	0,7818	3,50	4,48	28,6	1,279
	184	0,7491	1,846	2,46	54,2	1,335
	245	(0,710)	1,060	1,493	94,3	1,408
	306	0,6714	0,675	1,005	148,1	1,489
Oktadecylbenzen	40	(0,846)	7,37	8,71	13,57	1,182
	80	0,8193	3,06	3,73	32,7	1,221
	132	0,7844	1,444	1,841	69,3	1,275
	184	0,7495	0,850	1,134	117,6	1,334
	245	0,7083	0,522	0,737	191,6	1,412
	283	(0,682)	0,405	0,594	247	1,466
1;1 Diphenyl-hexadekan	25	0,9070	34,9	38,5	2,87	1,103
	80	0,8712	5,46	6,27	18,32	1,148
	132	0,8365	2,121	2,54	47,1	1,195
	184	0,8016	1,136	1,417	88,0	1,248
	245	0,7608	0,666	0,875	150,2	1,314
	306	0,7165	0,431	0,602	232	1,396
Dilaebutyl-naphthalen	20	0,9323	-	-	-	-
	56	0,9081	11,21	12,34	8,92	1,101
	80	0,8914	4,68	5,25	21,4	1,122
	132	0,8543	1,501	1,757	66,6	1,171
	184	0,8164	0,759	0,930	131,8	1,225
	245	0,7720	0,432	0,560	231	1,295
	283	0,7405	0,315	0,425	317	1,350

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

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

Dichte und Viskosität von Dicetyläther
$C_{32}H_{66}O$ (Fallkörper)

Temp.	Dichte	Dyn.Visk.	Kin.Visk.
56,0°C	0,8067	9,04 cp	11,21 cS
80,6 "	0,7908	5,26 "	6,65 "
132,2 "	0,7576	2,282 "	3,01 "
184,1 "	0,7239	1,265 "	1,747 "
245,0 "	0,6842	0,748 "	1,093 "
282,6 "	0,6586	0,571 "	0,867 "

Auf abgerundete Temperaturen umgerechnete Werte

56.0	.8073	9.24	11.45
80.0	.7912	5.33	6.74
132.0	.7577	2.288	3.02
184.0	.7240	1.266	1.749
245.0	.6842	.748	1.093
283.0	.6583	.569	.864

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

---

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

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

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

Die Äther haben niedrigere Schmelzpunkte als die Paraffine mit gleich viel C-Atomen, z.B. di n.Amyläther -69°C gegen n.Dekan -32°C und Dicetyläther etwa 53°C gegen n.$C_{32}H_{66}$ etwa 70°C.

SCHLUSSFOLGERUNGEN:

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

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

GEPLANTE WEITERE UNTERSUCHUNGEN:

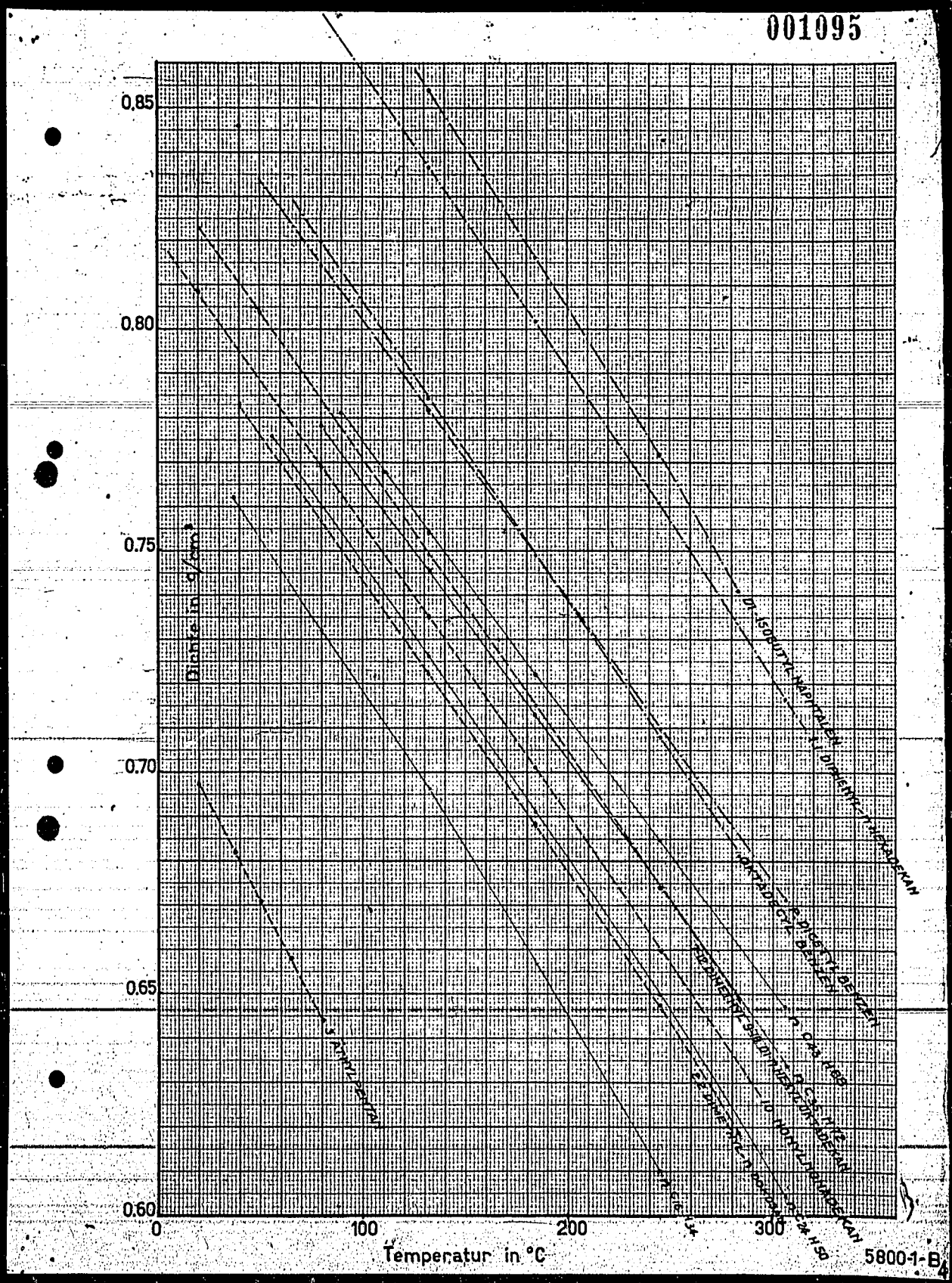
Was die Kohlenwasserstoffe anbelangt muss auf das Fertig kommen einiger Synthesen gewartet werden. Dr.Verberg wird untersuchen ob dem bestehenden Programm mit gutem Aussicht auf Erfolg, die Synthese eines aliphatischen Kohlenwasserstoffes mit einer Anzahl, wenn möglich, aufeinanderfolgender C-Atome ohne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

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

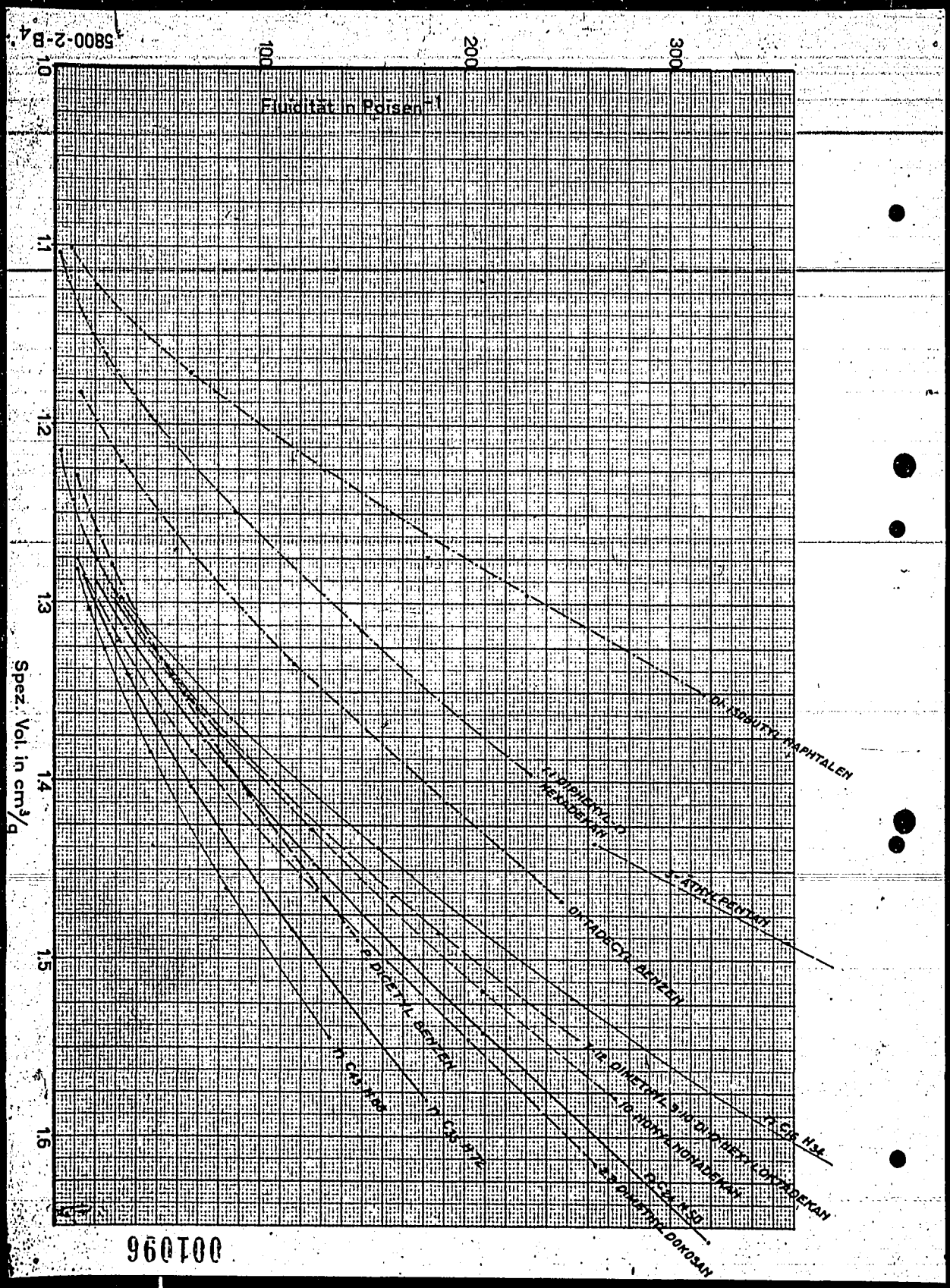
---

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

001095


0.85
0.80
0.75
0.70
0.65
0.60
Dichte in g/ccm
0
100
200
300
Temperatur in °C
n-ISOBUTYL-NAPHTHALEN
1,1-DIPHENYL-CYCLOHEXAN
DIPHENYL-METHAN
1,2-DIPHENYL-ÄTHAN
1,3-DIPHENYL-PROPAN
DIPHENYL
1,2-DIPHENYL-ÄTHEN
1-METHYL-NAPHTHALEN
DECALIN
TETRALIN
5800-1-B4

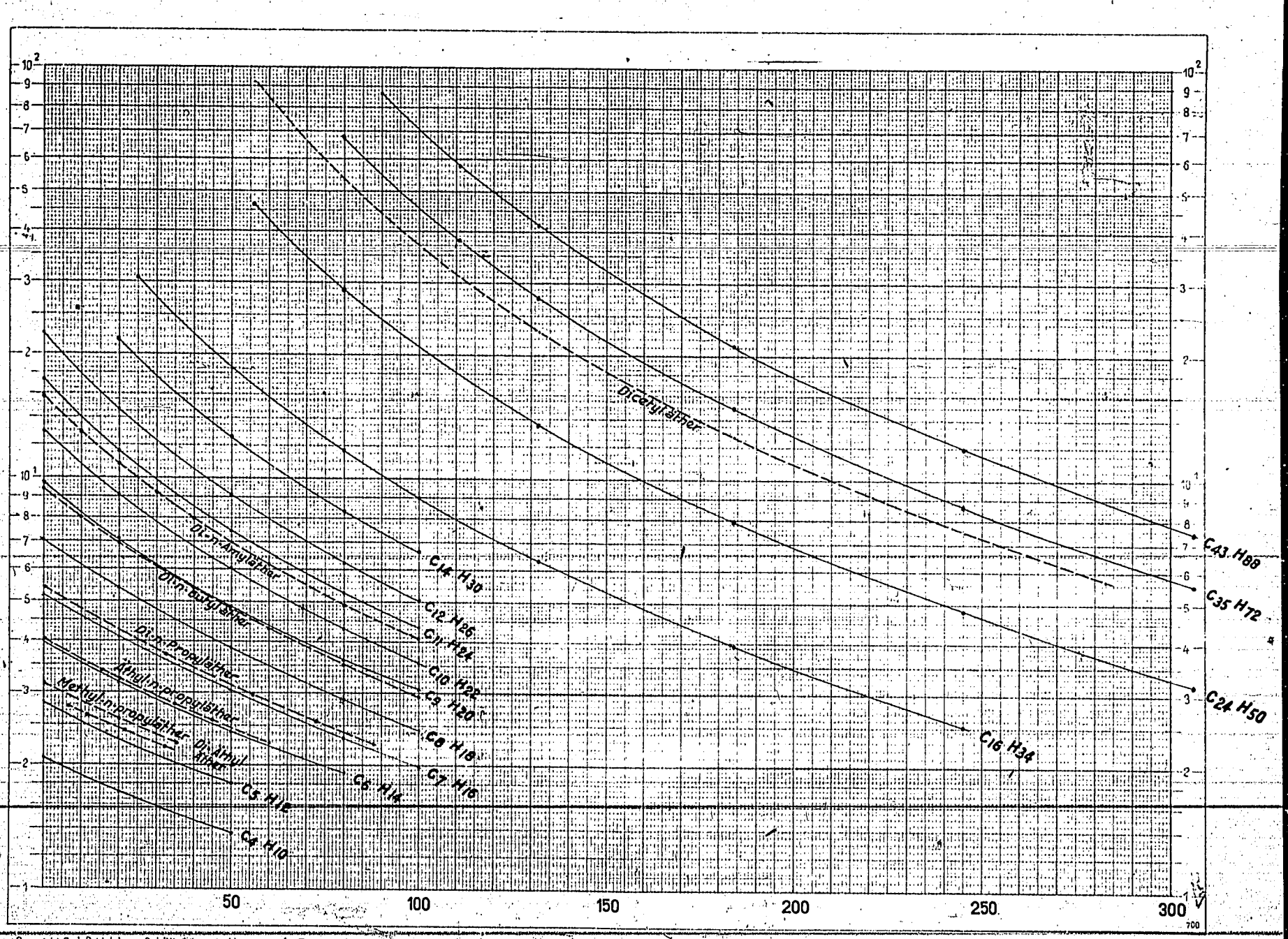
5800-2-B4



001096

AFFTV FILM

K O D A



Copyright Carl Schleicher & Schüll, Düren (Rhld.) Nº 376½. P.

Eine Achse logar. geteilt von 1 bis 100, Einheit 100 mm, die andere in mm.

5800-3 - B 3

Juli 1943.

III. KONSTITUTION VON SCHMIERÖLEN.

(M.J.v.d.Zijden)

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

Oxydationsbeständigkeit.

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

Ausbreitung über heisse Metalloberflächen.

Wir führten einige Versuche aus zur Feststellung, ob die Oxydation infolge der Erwärmung des Öls an der Luft auch einen merkbaren Einfluss auf die Ausbreitungsgeschwindigkeit hatte. Der übliche Apparat (siehe Zeichnung 10162-A4 im Januarbericht 1943) wurde dazu mit Glas abgedeckt und durch eine Zufuhröffnung wurde während der Aufwärmeperiode und während des Versuches Stickstoff geblasen.

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

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

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

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

	Anzahl Sekunden benötigt für Ausbreitung von 200°C nach 120°C.	
Glyzerin	breitet nicht aus	
Rüböl	53, 50, 47	durchschn. 50"
Schmalzöl	36, 37, 37	" 37"
Leinöl	55, 57, 64, 52	" 57"
Rizinusöl	66, 62, 68, 67	" 66"
Sonnenblumenöl	45, 38, 38	" 40"
Penna Bright Stock	87, 87, 89, 86	" 87"
Synth.Bright Stock	136, 125, 130	" 130"

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

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

GEPLANTE WEITERE UNTERSUCHUNG:

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

Korrosion.

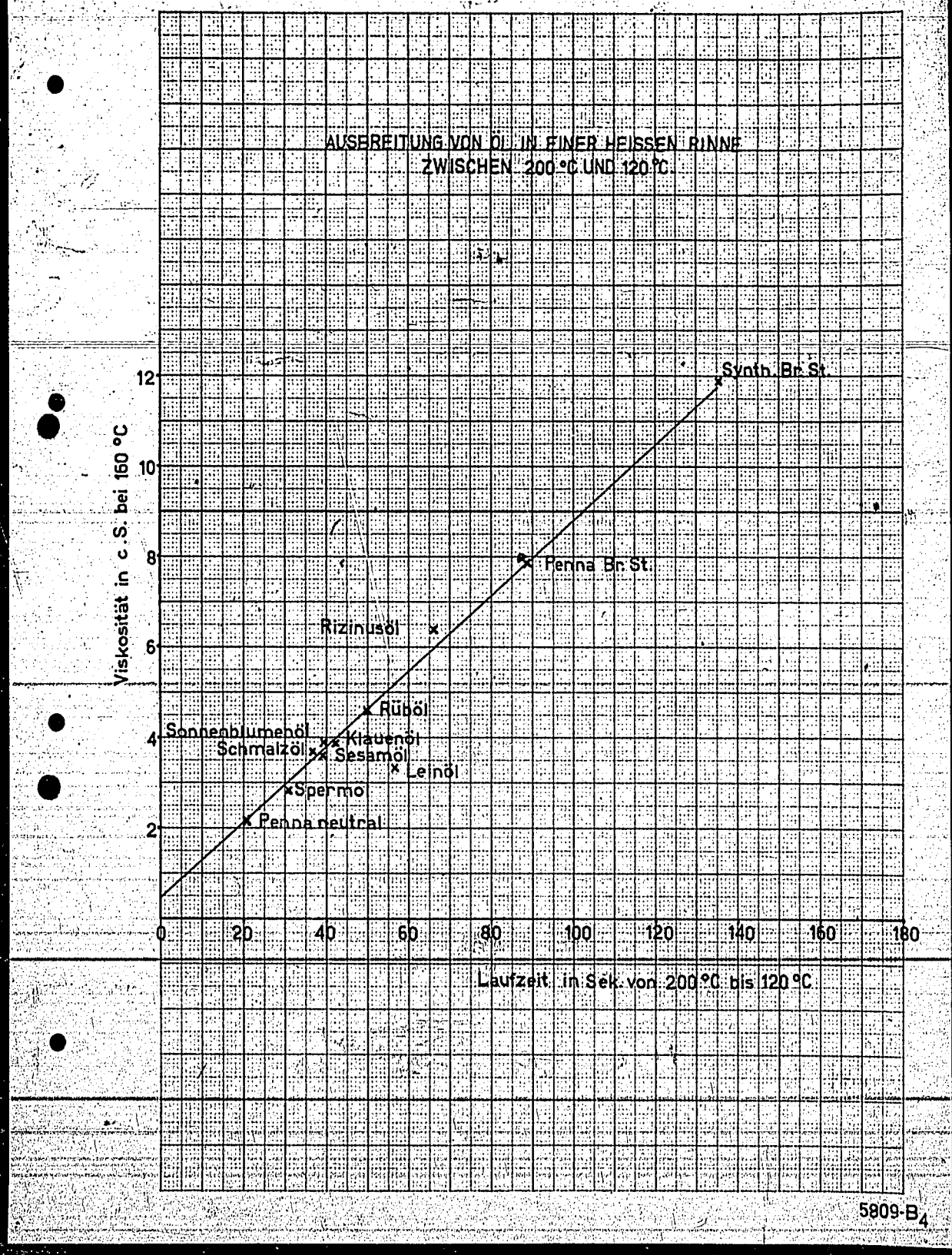
Wir führten eine Anzahl Versuche bei verschiedenen Temperaturen und Belastungen mit Double Shell und Double Shell + 1% Ölsäure aus, zur Festsetzung der günstigsten Bedingungen für einen Normalkorrosionsversuch.

	Korrosion in mg nach einer Versuchsdauer von 3 Stunden (Durchschn. von 4 Versuchen)	
	Double Shell	Idem + 1% Ölsäure
Temperatur 110°C, Belastung 5,5 kg	0,1	8
" 110°C, " 17,5 "	0	12
" 130°C, " 5,5 "	0,8	10
" 130°C, " 17,5 "	0,6	11, 15

Die Versuche werden fortgesetzt.

001100

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



5809-B4

III. KONSTITUTION VON SCHMIERÖLEN.

(Dr.G.Vorberg)

UNTERSUCHUNGSTHEMA: SYNTHESE VON REINEN KOHLENWASSERSTOFFEN.

Bereitung von Pentatriakontan.

EINLEITUNG:

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

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

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

ZUSAMMENFASSUNG DER UNTERSUCHUNG:

a. Bereitung von Palmitolacetat.

10 g Palmitol wurden während einer Stunde mit 50 g Essigsäureanhydrid, welchem 5 g wasserfreies Natriumacetat zugesetzt worden waren, am Rückflusskühler destilliert. Nach Abkühlung wurde in Wasser ausgegossen und der feste Stoff abgesogen. Durch Umkristallisieren aus Alkohol wurde ein farbloses Pulver mit einem Schmelzpunkt von 53,6 - 54,3°C erhalten; die Ausbeute betrug 8,8 g (80%).

b. Bereitung von Hentriakonten.

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

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

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

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

c. Bereitung von Hentriakontan.

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

Nach Ablauf war ein Teil des Hydrierungsproduktes schon auskristallisiert. Es konnte aus der Mutterlauge noch eine bedeutende Menge Reaktionsprodukt erhalten werden. Das Ganze wurde zur Reinigung während einer Stunde mit einer 6-faltigen Menge Schwefelsäure auf 130°C erhitzt. Nach Abkühlung wurde der abgetrennte Stoff abgesogen, mit Wasser ausgewaschen und aus Benzol umkristallisiert. Das in dieser Weise erhaltene Produkt, das noch einigermassen gelb gefärbt war konnte in einer benzolischen Lösung mit Terrana völlig entfärbt werden. Nach dem Umkristallisieren aus Benzol zu einem konstanten Schmelzpunkt wurde ein Produkt mit Schmelzpunkt 67,5 - 67,8°C erhalten. (Krafft [1]) erwähnt 68,4°C).

SCHLUSSFOLGERUNGEN:

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

Hentriakonten kann man bereiten indem man Palmitolacetat in Vakuo destilliert.

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

---

[1]) Ber.1907, 40, 4779.

KODAK SAFETY F

001103

Juli 1943.

III. KONSTITUTION VON SCHMIERÖLEN.

(Dr.J.J.Leendertse)

UNTERSUCHUNGSTHEMA: UNTERSUCHUNGEN ÜBER UND ANALYSENMETHODEN FÜR SYNTHETISCHE SCHMIERÖLE.

Die Bestimmung des Chlorgehaltes in Syntheseölen.

EINLEITUNG:

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

ZUSAMMENFASSUNG DER UNTERSUCHUNG:

1. Mit Ausnahme einiger nebensächlicher Abänderungen folgten wir bei der Ausführung der Bestimmungen ganz der Rhenania Vorschrift. Die Abänderungen bezogen sich auf:

a. die Absorption der aus dem Reaktionsrohr tretenden Ammoniumchloridnebel. Dabei wurde keine gewöhnliche Waschflasche, wie die Rhenania Vorschrift angibt, benutzt, sondern eine mit einem Glasfilter versehene Absorptionsvorrichtung, wie bei der Schwefelbestimmung nach Heslinga-ter Meulen (S.A.M. Methode 39/38). In Anbetracht der schlechten Erfahrungen mit der vollständigen Absorption von Nebeln durch Flüssigkeiten in Waschflaschen (u.a. bei der Schwefel- und Chlorbestimmung) dürfte man von dieser Abänderung nur eine Verbesserung erwarten;

b. die Bereitung der Wasserstoff-Ammoniak-Mischung. Ebenso wie ter Meulen und Heslinga liessen wir den Wasserstoff einfach durch eine Waschflasche mit konzentriertem Ammoniak durchperlen. Dies macht den Gebrauch eines Gasometers überflüssig, der Wasserstoff kann während der Bestimmungen gleich einem Zylinder entnommen werden;

c. das Auskochen der Cyanverbindungen. Mit Rücksicht auf die grossen Mengen Cyanverbindungen, die sich bei diesen Bestimmungen bilden können, bevorzugten wir sicherheitshalber eine Verlängerung der Auskochzeit von 15 auf etwa 60 Minuten. Wie sich später herausstellen wird, ist es notwendig nach dem Kochen festzustellen, ob die Flüssigkeit genügend sauer geblieben ist;

d. die Rhenania Vorschrift gibt nicht an, wieviel Syntheseöl pro Analyse verarbeitet wird und wieviel Zeit für Verdampfung und Hydrierung dieser Ölmenge erforderlich ist. Um bei diesen niedrigen Chlorgehalten eine noch genügend zu titrierende Chlormenge zu erhalten, analysierten wir jedes Mal 1 g Öl, das in etwa 2 Stunden verdampft und hydriert wurde. (Die Vorschrift von ter Meulen-Heslinga erwähnt eine Verdampfungsgeschwindigkeit von 30-50 mg per ½ Stunde, so dass die von uns angewandte Geschwindigkeit vergleichsweise sehr hoch ist).

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

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

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

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

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

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

---

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

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

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

Die bei höheren Verdampfungsgeschwindigkeiten als die normalen (½ g/St.) erhaltenen Ergebnisse machen den Eindruck, dass diese Geschwindigkeitserhöhung vollkommen zulässig ist.

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

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

SCHLUSSFOLGERUNGEN:

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

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

GEPLANTE WEITERE UNTERSUCHUNG:

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

Tabelle 1.

Öl	Versuchs-bedingungen	% Cl nach Hydriermethode	% Cl Kalkmeth.	% Cl Natrium-meth.
Pr.3	normal	0,83[1])°)-0,00[1])°) -0,00[1])°)	0	0
Pr.3 + C_6Cl_6 (0,25% Cl)	"	0,57[1])°)	-	-
Pr.22 C	"	0,58°)-0,03	0,01	0,01
Pr.40 Br	"	0,04°)-0,00	0,00	0,01
	Verdampfungsgeschwindigkeit etwa 3 g/St.	0,05		
	Idem, etwa 1g/St.	0,03		
	Nur H_2 verwendet, kein NH_3	0,04		
Pr.42	normal	0,13[1])°)-0,03°)	0,13	0,08
	Verdampfungsgeschwindigkeit 2,5 g/St.	0,11		
Pr.42 + C_6Cl_6 (0,37% Cl)	normal	1,23°)		
Idem (0,48% Cl)	"	0,50		
Propenpolymer VP/HK	Verdampfungsgeschwindigkeit 1 g/St.	0,05	0,03	-
T_V hydriert und perkoliert (0% Cl)	normal	0,03[1])°)-0,02°)	-	-
	Verdampfungsgeschwindigkeit 1,5 g/St.	0,02	-	-

[1]) Analysen ausgeführt mit nicht genu reinem Nickel

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

Juli 1943.

V. PAPIERLEIMUNG.

(Drs. H.J.Tadema)

UNTERSUCHUNGSTHEMA: PAPIERLEIMUNG MIT LUBEX UND DARAUS ERHALTENEN PRODUKTEN.

ZUSAMMENFASSUNG DER UNTERSUCHUNG:

1. Maschinenversuche.

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

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

Leimung	Bruchlänge		Dehnung bei Bruch		Falzzahl		Wasserdurchlässigkeit	Leimfaktor
	L')	B'')	L	B	L	B	Sek.	
Ungeleimt	4,5	3,2	1,9	3,2	81	49	6	-
1% Kolophonium	5,1	3,4	2,0	3,7	98	47	59	78
1% Konzentrat	5,1	3,3	2,1	3,2	52	27	27	24
2% "	4,1	2,4	1,7	2,6	26	16	66	31
4% "	4,1	2,5	1,8	3,2	30	17	92	35

') in Längsrichtung
'') in der Breite

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

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

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

2. Emulgierungsversuche mit Firnagral-Destillationsrückstand.

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

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

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

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

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

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

') sedimentieren nicht.

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

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

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

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

S A F E T Y F I L M

SCHLUSSFOLGERUNGEN:

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

Emulgierungsversuche mit Firnagraldestillationsrückstand zeigten, dass eine gute Emulgierung

a. unabhängig ist vom gebrauchten Kolophonium,

b. einigermassen von der Temperatur beeinflusst wird,

c. sehr stark von der Laugenkonzentration abhängig ist; die brauchbaren Konzentrationen liegen bei 10% KOH oder höher,

d. von der Geschwindigkeit des Laugen- und Wasserzusatzes, und vom Temperaturverlauf während dieses Zusatzes beeinflusst wird.

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

GEPLANTE WEITERE UNTERSUCHUNG:

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

KODAK

Juli 1943.

VI. DIE KONTINUIERLICHE HERSTELLUNG VON KALKSEIFEN-FETTEN.

(Dipl.Ing.R.de Bruyn)

EINLEITUNG:

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

ZUSAMMENFASSUNG DER UNTERSUCHUNG:

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

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

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

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

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

SCHLUSSFOLGERUNG:

Bei den ersten Versuchen zeigten sich keine ernsten Konstruktionsfehler.

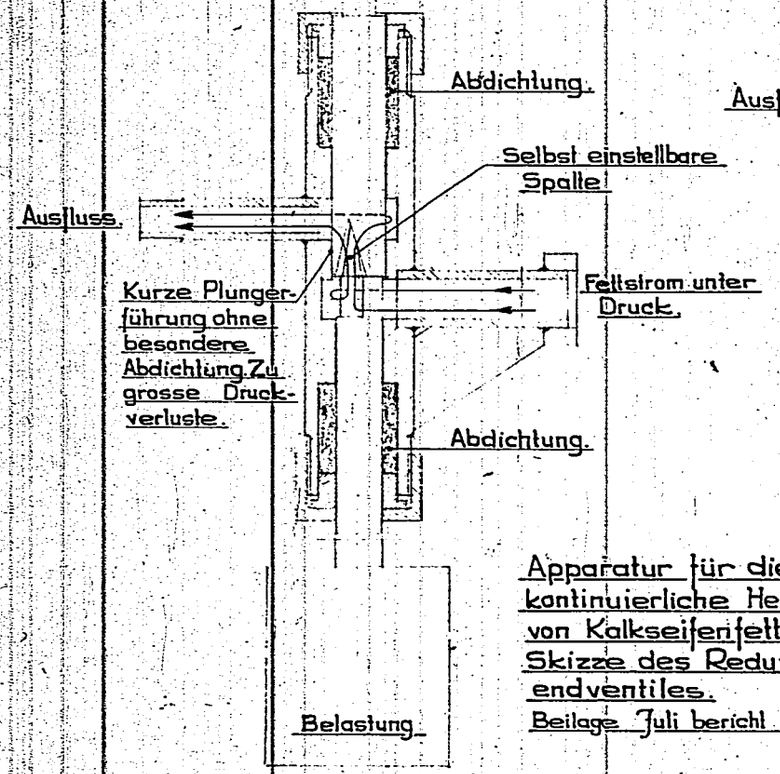
GEPLANTE WEITERE UNTERSUCHUNGEN:

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

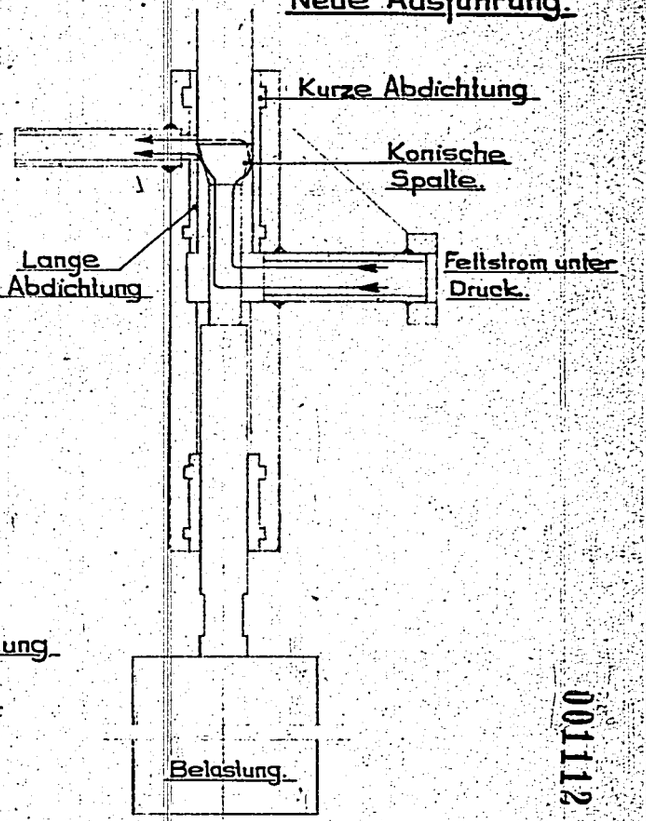
Während der Ferien soll die Apparatur angestrichen werden.

L.B.P.M.A. BENAMING: No 19666-A4

Alte Ausführung.



Neue Ausführung.



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

001112

001113

30/H86

#7

GEHEIM.

Amsterdamer Laboratorium der N.V. De Bataafsche Petroleum Maatschappij

Monatsbericht über August 1943

UNTERSUCHUNGEN ARBEITSPLAN RHENANIA OSSAG MINERALOELWERKE A.G.

001114

SCHLÜSSEL

			Seite
I	A	Analyse und Kennzeichnung von festen Paraffinkohlenwasserstoffen	
	B	Analyse von Spaltdestillaten, Trennung von α, β, γ [illegible]-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 Sopezusatz	
III		Konstitution von Schmierölen	140-145
IV		Voltolisierung	
V		Papierölung	67-76
VI		Die kontinuierliche Herstellung von Kalkseifenfetten	5-6
VII		SYNTHESE	1-3
	A	Analyse und Kennzeichnung der Grundstoffe für die Spaltung	1-6
		der Grundstoffe für die Polymerisation	7-9
		der Syntheseöle	
	B	Spalten.	
		Einfluss der Grundstoffe und der Spaltbedingungen auf die Zusammensetzung und Polymerisationseignung der Spaltdestillate	
	C	Polymerisieren.	
		Einfluss der Polymerisationsbedingungen und der Zusätze von flüssigem Kohlenwasserstoff- oder Nichtkohlenwasserstoffmaterial auf dem 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 $AlCl_3$

001116

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 Oel 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 Oels 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 Oel 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 Oel über den Schalenrand.

GEPLANTE WEITERE UNTERSUCHUNG:

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

AUSBREITUNG UEBER HEISSE METALLOBERFLAECHEN.

Bei den im vorigen Monatsbericht (Seite III-122) erwähnten Ausbreitungsversuchen stellte sich heraus, dass Glyzerin 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 Oelen ist der Randwinkel mit dem von uns verwendeten Gusseisen nahezu Null. Wir haben deshalb versucht die Befeuchtungseigenschaften von Glyzerin und Wasser zu verbessern durch Zusatz von 0.1 Gew.% Estersalze. Wir erhielten nun in der Tat einen bedeutend geringeren Randwinkel zwischen Glyzerin, bezw. Wasser und Gusseisen als ohne obengenannten Zusatz. Die sich in der Rille befindlichen Tröpfen 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 Glyzerin und Wasser unter Einfluss eines Temperaturgradienten die Folge einer ungenügenden Befeuchtung des Metalls ist, oder aber dass andere Faktore hier eine Rolle spielen.

Auch über die Triebkraft 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 Triebkraft bei der Ausbreitung viele Arbeit kosten, und dabei u.E von wenig praktischer Bedeutung sein würde, werden wir die Untersuchung was die Ausbreitung von Oelen auf heisse Metalloberflächen anbelangt, vorläufig einstellen.

001118

Korrosion.

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

	Korrosion in mgr nach einer Versuchsdauer von 3 Stunden.	
	Double Shell	Ditto + 1 % 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.~~8~~	10, 16
" 150°, " 5.5 "	0.3	19
" " " 17.5 "	0.1	13
" " " 37.5 "	0.6	27, 34

Aus diesen Versuchen geht hervor, dass Temperatur-Änderungen 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^2) 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. 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 Abweichungskrumme, 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 $C_{16}H_{34}$	$\log\eta = -2.0603 + \frac{758.26}{T}$
n $C_{24}H_{50}$	$\log\eta = -2.0316 + \frac{882.81}{T}$
n $C_{35}H_{72}$	$\log\eta = -1.9435 + \frac{971.95}{T}$
n $C_{43}H_{88}$	$\log\eta = -1.9063 + \frac{1026.46}{T}$

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 Abweichungskrummen wurden von $\log\eta$ und damit von η Werte für abgerundete Temperaturen berechnet.

TABELLE.

Temp. in °C	n.Hexadekan			n.Tetrakosan			n.Pentatriakontan			n.Tritotrakontan		
	log η	η in cp	$\frac{\eta}{d}$ in cS	log η	η in cp	$\frac{\eta}{d}$ in cS	log η	η in cp	$\frac{\eta}{d}$ in cS	log η	η 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	(5.26)	(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	5.52	7.15	0.9363	8.63	11.05
100	0.9540-1	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	1.389	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	0.994	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	(0.23)	(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 Graden, die übrigen Ziffern durch Interpolation erhalten. Im Diagramm 5826 - 3 - B 2 sind die Logarithmen der Viskositäten von n.Hexadekan, n.Tetrakosan, n.Pentatriakontan und n.Tritetrakontan gegen die Logarithmen der Molekulargewichte aufgetragen worden. Die Messpunkte bei gleicher Temperatur sind durch Geraden verbunden. Die im Handbuch von Engler und Höfer [1]) angegebenen und von Ubbelohde und Aghte herrührenden Viskositäten von n.Tetradekan und n.Oktadekan liegen nicht auf diesen Geraden, die viel rezenteren Messergebnisse von Evans [2]) 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

---

[1]) Engler-Höfer, Das Erdöl 1913, Vol. I, Seite 33.
[2]) 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:

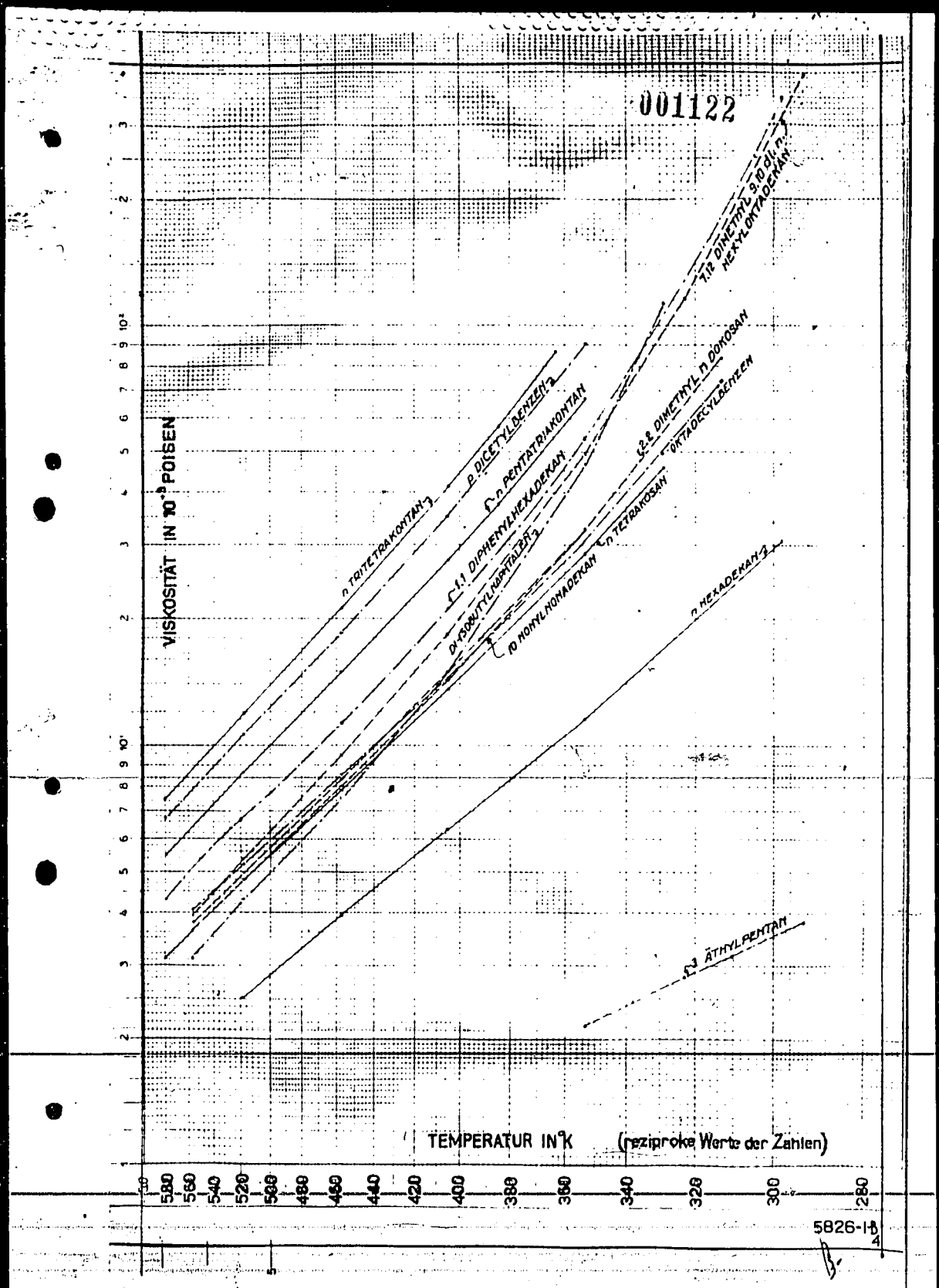
Für die normalen Paraffine vom Dodekan ab bis zum höchstuntersuchten Tritetrakontan besteht ein linearer Verband zwischen Viskosität und Molekulargewicht.

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} POISEN
n TRITETRAKONTAN
p DICETYLBENZEN
n PENTATRIAKONTAN
1,1 DIPHENYLHEXADEKAN
DI-ISOBUTYLNAPHTALIN
10 NONYLNONADEKAN
n TETRAKOSAN
2,2 DIMETHYL n DOKOSAN
OKTADECYLBENZEN
n HEXADEKAN
7,12 DIMETHYL 9,10 DI n HEXYLOKTADEKAN
3,3 ÄTHYLPENTAN
TEMPERATUR IN °K (reziproke Werte der Zahlen)
580 560 540 520 500 480 460 440 420 400 380 360 340 320 300 280
5826-18

001123

Unterschiede zwischen gemessenen Viskositäten und Viskositäten berechnet mit

$\log \eta = -2.0653 + \frac{758.26}{T}$ für $n\text{-}C_{16}H_{34}$

$\log \eta = -2.0316 + \frac{882.81}{T}$ für $n\text{-}C_{24}H_{50}$

$\log \eta = -1.9435 + \frac{971.95}{T}$ für $n\text{-}C_{35}H_{72}$

$\log \eta = -1.9063 + \frac{1026.46}{T}$ für $n\text{-}C_{43}H_{88}$

$\log 1.04$

$\Delta \log \eta$ = gem. $\log \eta$ − ber. $\log \eta$

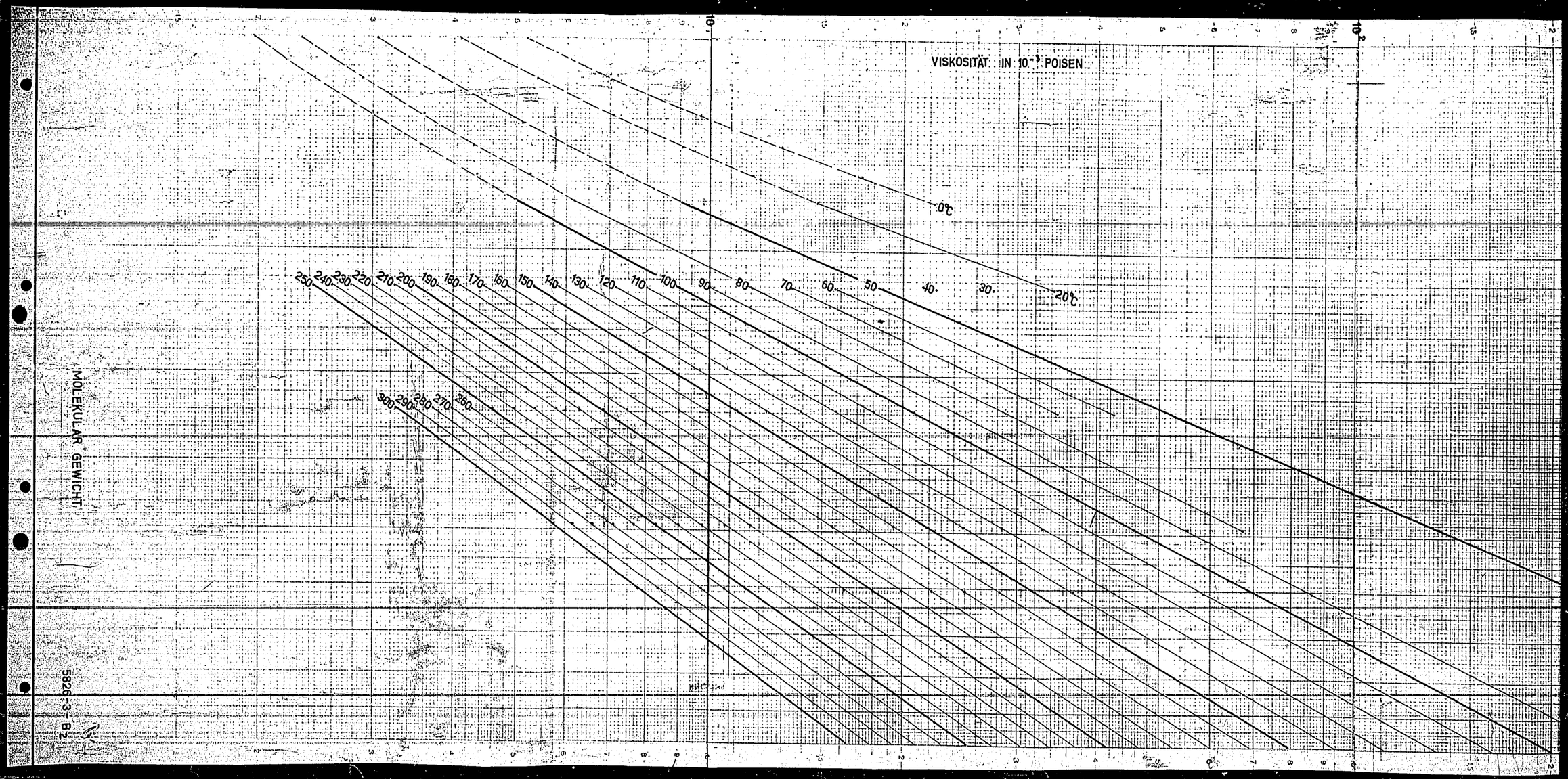
n-C16 H34
n-C24 H50
n-C35 H72
n-C43 H88

0.0200
0.0100
0
-0.0100
-0.0200

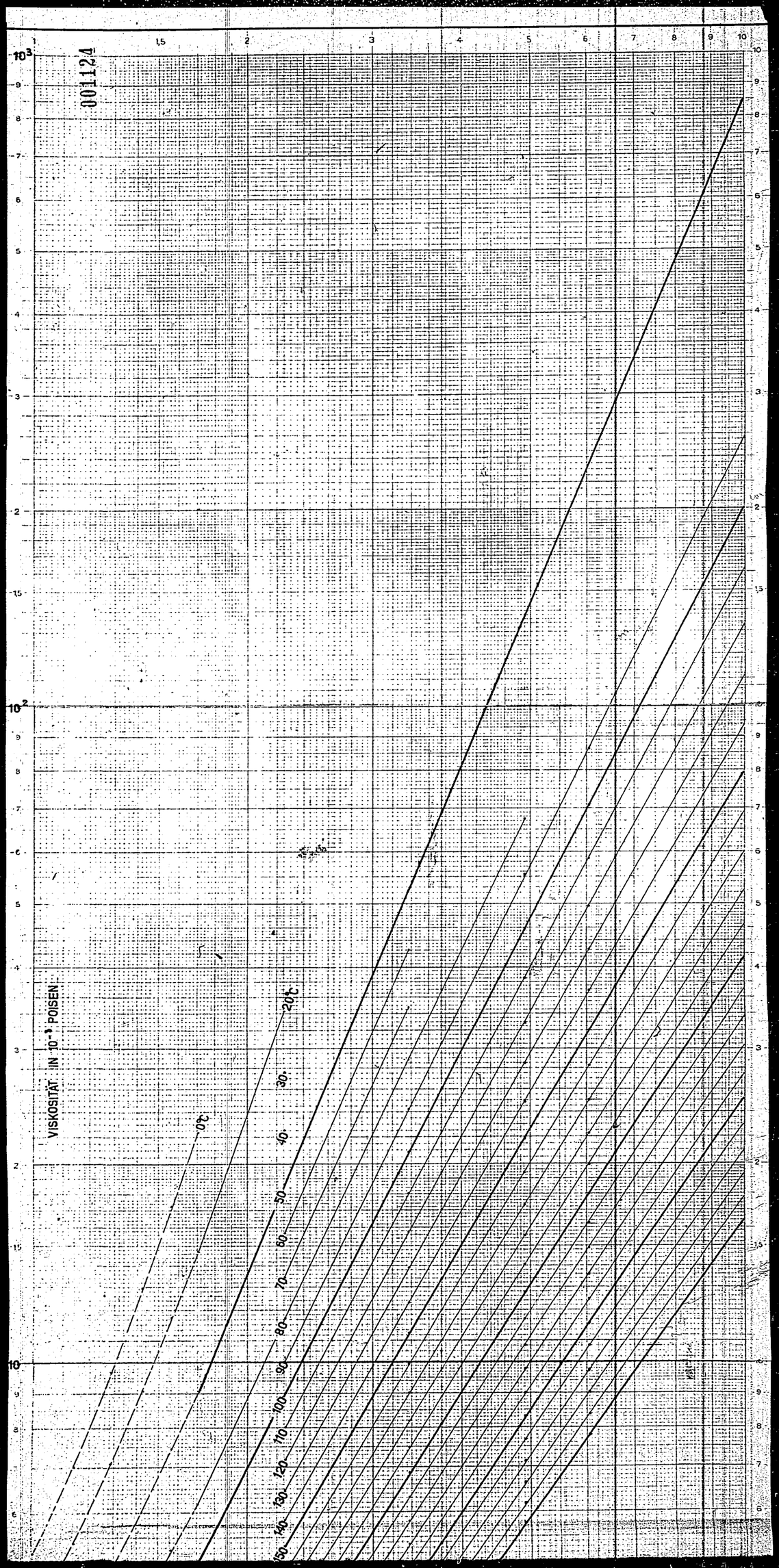
100
200
300

Temperatur in °C

5826 2-B A


VISKOSITÄT IN 10^{-1} POISEN
MOLEKULAR GEWICHT
20°C
30
40
50
60
70
80
90
100
110
120
130
140
150
160
170
180
190
200
210
220
230
240
250
260
270
280
290
300
5826-3-BZ

001124


VISKOSITÄT IN 10^{-3} POISEN
20°C
30°
40°
50
60
70
80
90
100
110
120
130
140
150

001125

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 Botanie 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 Uebersicht 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.

001126

TABELLE 1.

Prüfung auf Leimfestigkeit vor der Satinage.

Rolle Nr.	Leimung	Gewicht g/m2	Wasserdurchlässigkeit Sek.	Wasserdurchlässigkeit Auf 100 g/m2	Analyse %	Analyse Kontrolle	Leimfaktor
21	Kolophonium 1%	68	15	32	1.01	0.78	41
22-1	Lubex-Rückstand 1%	49	9	27	1.08	0.85	32)
22-2	" " "	124	53	35	1.21	0.98	36)
23	Kolophonium 1%	128	113	69	1.07	0.84	84
24-1	Lubex-Rückstand 1%	73	22	42	1.18	0.95	44)
24-2	" " "	84	29	42	1.14	0.91	46)

TABELLE 2.

Prüfung auf Leimfestigkeit nach der Satinage.

Rolle Nr.	Leimung	Gewicht g/m2	Wasserdurchlässigkeit Sek.	Wasserdurchlässigkeit Auf 100 g/m2	Analyse %	Analyse Kontrolle	Leimfaktor
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	78	69	1.00	0.77	83
24-1	Lubex-Rückstand 1%	76	38	52	1.15	0.92	51)
24-2	" " "	102	53	52	1.09	0.96	55)

001127

TABELLE 3.

Mechanische Prüfung nach der Satinage.

Rolle Nr.	Leimung	Bruchlänge (km)		Dehnung (%)		Falzzahl		Relative 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 x 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% Kolophonium eine Emulsion mit Teilchendurchmesser 68 mμ (10^{-6} mm) erhalten. Ein Versuch mit der halben Rührgeschwindigkeit ergab 140 mμ. Nun kann man im Emulgierverfahren 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 mμ. 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 mμ, 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.

001129

TABELLE 4.

Teilchengrösse in mμ (10^{-6}mm)

Temperatur 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 mμ (10^{-6}mm)

Temperatur 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 mμ).

c). Bei der üblichen Emulgiermethode haben 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 mμ Durchmesser, gegen 68 mμ 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 mμ.

d). Da die Emulgierung mit KOH nun solche gute Resultate ergab, haben wir auch noch einige Versuche mit NaOH angestellt. Mit 7 bzw. 14%-igem NaOH, einer Normalität von 10 und 20% KOH entsprechend, wurden Emulsionen mit einer Teilchengrösse von 120 mμ erhalten. Diese Emulsionen sind also doch wieder wesentlich gröber als die mit KOH bereiteten. Obwohl sie sich auf die Dauer wohl eher 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 Teilchengrösse, die sich als sehr stabil erwiesen.

Tabelle 7 stellt noch eine Uebersicht der obenerwähnten Emulgierversuche dar.

TABELLE 7.

Emulgierversuche mit Firnsgral-Destillationsrückstand + 20 % Kolophonium.

	Nr.	Einzelheiten	Teilchengrösse mμ (10^{-6} mm)
schnell gerührt	114	KOH 10%, 100% verseift, 60 und 40°C	68
	126	wie 114, jedoch mit halber Rührgeschwindigkeit	140
	127	wie 114, jedoch mit grosser Apparatur	130
	128	wie 114, jedoch 2e 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	Dito, Temperatur 80 und 40°C	125
	123	NaOH 7%, übrigens 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 verfügen, die sämtlich mit einer gleichen Portion Firnagral-Destillationsrückstand +20% Kolophonium, aber unter verschiedenen Bedingungen emulgiert waren und also eine sehr verschiedentliche 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.

Papiermarke	Zellulose	Leim	Teilchengrösse	Wasserdurchlässigkeit	Leimfaktor
AV	Kraft	Firnagral	130	181	260
AY	"	"	400	203	350
AW	Kraft	Firnagral-SO_2-Konz. (Kol.)	110	318	430
AX	"	"	330	270	460
GA	Kraft	Firnagral-Destillationsrückstand	75	168	390
GC	"	"	170	150	260
GB	"	"	370	160	290
GD	Sulfit-3	Firnagral-Destillationsrückstand	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 Sedimentierungsgeschwindigkeit von Teilchen in der Grössenordnung von 0.1 μ berechnet, so erweist diese sich als so gering, dass sie durch die Wärmebewegung praktisch ganz behoben werden soll. Auch Teilchen von 0.4 μ können sich höchstens einige mm pro Tag absetzen. Dass die Emulsionen sich tatsächlich [illegible] absetzen, wird also

darauf hin, dass die einzelnen Emulsionströpfchen zu Konglomeraten zusammenballen, die nach ihrer Sedimentationsgeschwindigkeit wenigstens einige μ Durchmesser haben und in denen schätzungsweise bis 10^3 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 2.10^{-5} bzw. 10^{-6}) ergaben wohl deutliches Auseinanderfallen der Zusammenballungen, aber gleichzeitig eine Absetzung eines Teils der Emulsion.

Besser eignete sich Borsäure (Diss. Konst. 6.10^{-10}). Bei Zusatz in Mengen, die etwa 1 % Mol. per g. Mol. KOH der Emulsion entsprachen, konnte sie in Emulsionen mit Teilchen bis etwa 0.2 μ 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. 3.10^{-7}) konnte der gleiche Effekt erreicht werden. CO_2, eingeführt bis zu einer Menge, die zur Bildung von Karbonat mit sämtlichem anwesenden KOH genügte, 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 Botanie in Delft stellte sich heraus, dass immer eine gute Leimung erzielt wurde, so wohl mit Kolophonium wie mit Lubex-Rückstand.

Die mitunter in Amsterdam auf der dort benutzten Rundsiebmaschine auftretenden dünnen 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 Oelemulsion 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 gröbere 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 Stärkeabbau eine sehr stabile Emulsion mit einer kleineren Teilchengrösse gibt

~~Aus Leimversuchen mit Emulsionen aus verschiedenen~~ Destillationsrückstand ergab sich, dass auseinandergehende Teilchengrösse (75 - 400 m μ) keinen Einfluss auf die Leimung ausübt.

Schliesslich wurde gefunden, dass die Abnahme der Emulsionenmicht 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 CO_2-Zusatz zur Stabilisierung.

2. Prüfen des Einflusses unvollständiger Verseifung auf Teilchengrösse und Stabilität.

001135

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 Heissölofens 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 Magnetkern von einem Kupferring versahen, wurde eine Phasenverschiebung im Kraftfelde 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

$$Q = \frac{p\Delta\, r^3 .2\pi r}{12\, l\eta}$$

KODAK SAFETY FILM

worin p = der Druck, Δr die Spaltbreite, l die Spaltlänge und η 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 Δr sich wesentlich ändert, wodurch weite Grenzen von η 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 Berichtzwecke 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 Syntheseöle. 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 den gebräuchlichen grundverschiedene 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.

001139

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 [1]) 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°

---

1) Öl und Kohle 1942, 38, 430.

(Pyknometer, Genauigkeit bis ... etwa ± 0 0002), der Brechungsindex sowie die Dispersion $n_F - n_C$ bei 70° C., die Viskosität bei 100° 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° C gewählt, obwohl Gross & Grodde die Werte bei 90° 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° C und d 90/4, der Asymmetriewert (A_W) aus Erstarrungspunkt (E_p) und Molekulargewicht und aus Viskosität 100° 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 Korrektion auf 20° C und unter Annahme, dass die Paraffinfraktionen aromatfrei 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 Analysenergebnisse 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 Refraktion-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.

SCHLUSSFOLGERUNGEN.

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	% Öl	% Hartparaffin	% Weichparaffin	% Verlust
Spindelölparaffin V 1207 - 1	5.5	23.7	68.7	2.1
- 3	7.5	21.1	69.3	2.1
Leichtes Maschinenölparaffin 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 Maschinenölparaffin V 1209 - 1	6.8	55.9	33.3	4.0

TABELLE II.

Untersuchtes Produkt		Erstarrungspunkt am rotierenden Thermometer °C	d 70/4	n_D^{70}	Viskosität 100° cS	Mol. gewicht	$(n_F-n_C)\times10^4$ (70° C)	$\frac{n_F-n_C}{d}\times10^4$ (70° C)	Spez. Refr. (korr. auf 20°C)
Spindelölparaffin V 1207	Hartparaff.								
	- 1	53	0.7706	1.43150	3.36	(	-	-	0.3350
	- 3	53	0.7708	1.4313	3.39	(353	-	-	0.3348
	Weichparaff.								
	- 1	41	0.7663	1.42864	2.60	(	75.6	98.7	0.3349
	- 3	41	0.7656	1.42822	2.58	(320	75.2	98.2	0.3350
Leichtes Maschinenölparaffin V 1208	Hartparaff.								
	- 1	59^5	0.7798	1.43536	4.38	(	76.7	98.4	0.3338
	- 2	59^5	0.7794	1.43530	(4.53)	(	76.6	98.3	0.3340
	- 3	61	0.7802	1.43531	(4.63)	(	76.8	98.4	0.3335
	- 4	60	0.7793	1.43533	4.60	(407	-	-	0.3339
	- 5	59	0.7785	1.43530	4.36	(	-	-	0.3342
	Weichparaff.								
	- 1	41^5	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	0.7841	1.43690	(3.96)	(	77.8	99.2	0.3329
	- 4	42^5	0.7848	1.43733	4.04	(392	77.4	98.6	0.3328
	- 5	41	0.7864	1.43796	4.03	(	-	-	0.33.
Schweres Maschinenölparaff. V 1209	Hartparaff.								
	- 1	65	0.7856 (80°C)	1.44130	6.32	493	-	-	0.3325
	Weichparaff.								
	- 1	39^5	0.8043	1.44719	(6.70)	475	81.2	100.9	0.3311

Eingeklammerte Worte sind weniger zuverlässig als die Übrigen.

TABELLE III.

Untersuchtes Produkt		Ringwert R_w		Asymmetriewert A_w		Summenwert S_w			Anzahl Ringe pro Mol.	
		aus d 90/4 und m	aus Visk. 100° und d 90/4	aus E_p und m	aus Visk. 100° und E_p	aus E_p und d 90/4	aus Visk. 100° E_p u. d 90/4	aus n_D^{90} und E_p	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 Maschinenölparaff. 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 Maschinenölparaffin 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 [1]) durch Reaktion von Oktadekanol-1 mit Benzoylchlorid; das benötigte Benzoylchlorid erhielten wir durch Einwirkung von Thionylchlorid auf Benzoesäure [2]).

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 5½ 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 [1]) 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

---

[1]) Meyer, Helv.Chim.Acta 1937, 20,(1179).
[2]) 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 Oktedecen-1 und Hexadecen-1 herzustellen durch Destillation unter erniedrigtem Druck von Oktadecylpalmitat bzw. Hexadecylstearat, wie bereits vor langer Zeit durch Krafft [1]) und vor kurzem durch Asinger und Eckoldt [2]) beschrieben.

Bereitung von Oktadecylpalmitat.

Die Bereitung wurde ausgeführt nach Krafft [1]) 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 palmitinsauren 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^3 Alkohol zugegeben und wurde das Ganze auf dem Dampfbad erwärmt; der palmitinsaure 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 [illegible]salz umsetzten. Da dies allerhand Schwierigkeiten mit sich brachte, haben wir eine Rektifikation angewandt. Von den dabei erhaltenen Fraktionen wurden die Mittelfraktionen mit einem nichtkorrigierten Siedepunkt von 139°/1 mm zusammengefügt; dieses Produkt hatte einen Erstarrungspunkt von 17.4° C und einen n_D^{20} von 1.4450.

---

[1]) Krafft, Ber. 1883, 16, 3018.
[2]) 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 [1]).

---

[1]) Niemann & Wagner, J.org.Chem. 1942, 7, 227; ref.Chem.Zentr.bl. 1943, I, 2581.

AUGUST 1943.

VII C. POLYMERISIEREN.

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

UNTERSUCHUNGSTHEMA : Herstellung synthetischer Schmiermittel, deren Molekülart 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 Molekülarten 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 Ringanalysemethode 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 andrerseits 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 α-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 dizyklischen Kohlenwasserstoffen gelangen müssen, d.h. der Ringgehalt wird mehr in Uebereinstimmung sein mit dem der Naturschmiermittel als mit dem der normalen synthetischen Oele. 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 Karex, Resex, Spinex einerseits und technischen Spaltfraktionen, andrerseits zu kommen. Zyklische Kohlenwasserstoffe naphthenischer 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.

Zusammonfassung 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 Oel, das jetzt näher geprüft und hydriert wird. Wir können jetzt schon mitteilen, dass die Viskosität (E_{50} = 19.7) und das durchschnittliche Molekulargewicht (± 700) von der erwünschten Grössenordnung sind, während die Hydrierung mit Nickelkatalysator unter Wasserstoffdruck schon bei 200°C einen glatten Verlauf hatte. Die Analyse des hydrierten Oeles wird ausweisen, ob es gelungen ist, eine völlig dizyklische Mischung herzustellen.

KODAK SAFETY

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.

· 00115230 / HBF
48

G E H E I M .

Amsterdamer Laboratorium der N.V. De Bataafsche
Petroleum Maatschappij

Monatsbericht über September 1943

UNTERSUCHUNGEN ARBEITSPLAN RHENANIA OSSAG
MINERALOELWERKE A.G.

001153

S C H L Ü S S E L

			Seite
I	A	Analyse und Kennzeichnung von festen Paraffinkohlenwasserstoffen	
	B	Analyse von Spaltdestillaten, Trennung von α, β, γ-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 Zusatz	
III		Konstitution von Schmierölen	146-158
IV		Voltolisierung	
V		Papierleimung	77-78
VI		Die kontinuierliche Herstellung von Kalkseifenfetten	7
VII		SYNTHESE.	
	A	Analyse und Kennzeichnung der Grundstoffe für die Spaltung der Grundstoffe für die Polymerisation der Syntheseöle	10-15
	B	Spalten. Einfluss der Grundstoffe und der Spaltbedingungen auf die Zusammensetzung und Polymerisationseignung der Spaltdestillate	
	C	Polymerisieren. Einfluss der Polymerisationsbedingungen und der Zusätze von flüssigem Kohlenwasserstoff- oder Nichtkohlenwasserstoffmaterial auf dem Polymerisationsvorgang und die Eigenschaften der Polymerisate	4-11

		Seite
D	Ausscheidung unerwünschter Komponenten aus den Grundstoffen der Spaltung oder Polymerisation	1-3
E	Gaspolymerisation	
F	Herstellung synthetischer Schmieröle auf anderem Wege als durch Spalten und Polymerisieren mit $AlCl_3$	

September 1943.

III. KONSTITUTION VON SCHMIERÖLEN.

(M.J.van der Zijden)

UNTERSUCHUNGSTHEMA: MESSVERFAHREN FÜR OXYDATIONSBESTÄNDIGKEIT UND KORROSION.

Oxydationsbeständigkeit.

Im vergangenen Monat wurden neue Aluminiumschalen mit einem hohen Rande angefertigt. Gleichzeitig wurde eine Anzahl Gusseisenschalen in ganz einheitlicher Form hergestellt. Es stellte sich heraus, dass der höhere Rand an den neuen Schalen das Überkriechen von Öl zur Genüge verhindert.

Wir prüften weiter den Zusammenhang zwischen der Viskosität des Öles und dem Durchmesser der Kugelbahn. Der Kugelbahndurchmesser war gleichfalls, wie zu erwarten war, von der Grösse der Füllung abhängig. Bei einer Füllung von über 10 cm3 war dieser Einfluss nur gering. Von einigen Ölen massen wir bei 25°C die nachfolgenden Durchmesser:

Öl	Durchmesser Kugelbahn
J 2	81 mm
Double Shell	71 mm
1 Tl. J 2 + 3 Tl.Synth.Br.Stock	51 mm
Synth.Bright Stock	27 mm

Wir müssen von diesen Ölen noch die Viskosität bei 25°C bestimmen.

Korrosion.

Wir untersuchten eine Anzahl Öle mit dem Lagerkorrosionsapparat (siehe Seite III-20) bei 1400 Touren, einer Belastung von 17,5 kg/ (etwa 4,4kg/cm²) und einer Temperatur von 130°C.

	Korrosion in mg/4cm²
Double Shell (Penna)	< 1, < 1
Penna Bright Stock	< 1, < 1
CY 2	< 1, < 1
BE3	< 1, < 1
Rectiflow heavy	< 1, < 1
B.Papan Öl E 50 = 10	< 1, < 1
Synth.Öl E 50 = 18	6, 6
Synth.Bright Stock	7,13
Weissöl P 36	100,83,77,79
Paraffin	35,60,35,57
Rizinusöl	100,70
Schmalzöl	175,100
88% Rectiflow Öl + 12% Voltol	2½,1,2,1

Es stellt sich heraus, dass fette Öle, stark ausraffinierte Öle und synthetische Öle unter den Versuchsbedingungen deutlich korrosiv auf Cd-Ni sind. Während einer dreistündigen Korrosionsprobe bei 130°C tritt auch eine ziemlich starke Alterung des Öles auf. Diejenigen Öle, welche korrosiv sind, hatten nach der Probe nämlich eine merkliche Säurezahl.

	Säurezahl nach der Probe
Weissöl P 36	8,5
Paraffin	5,3
Synth.Öl E 50 = 18	0,5
Synth.Bright Stock	0,5
Rizinusöl	5,2
88% Rectiflow Öl + 12% Voltol	0,5

GEPLANTE WEITERE UNTERSUCHUNG:

Wir können nunmehr die Stoffe, welche für den Schmierölunterzuchungsplan synthetisiert werden, auf Korrosion prüfen.

001157

September 1943.

III. KONSTITUTION VON SCHMIERÖLEN.

(Dr.G.F.Nederbragt)

UNTERSUCHUNGSTHEMA: DAS CHROMATOGRAPHIEREN VON MINERALÖLEN.

EINLEITUNG:

In früheren Versuchen wurde die Aktivität verschiedener Erden verglichen, indem geprüft wurde wieviel Oktadecylbenzen diese Erden aus einer Lösung in aromatfreiem Benzin adsorbieren. Dabei wurde immer von Lösungen mit 0,020 g Oktadecylbenzen per cm3 ausgegangen. Jetzt wurde für eine einzige Erde, nämlich Floridin, geprüft wie die Menge adsorbiertes Oktadecylbenzen mit der Konzentration dieses Stoffes in der Lösung zusammenhängt, d.h. es wurden einige Punkte der Adsorptionsisotherme von 20°C bestimmt. Vorher war jedoch das bei den früheren Versuchen verbrauchte Oktadecylbenzen aus den Erden zurückzugewinnen und zu reinigen.

ZUSAMMENFASSUNG DER UNTERSUCHUNG:

Durch Soxlet-Extraktion mit aromatfreiem Benzin wurde das Oktadecylbenzen einigermassen verunreinigt aus den Erden zurückgewonnen. Es ist nicht unmöglich, dass die Verunreinigungen durch Polymerisation entstanden sind. Durch wiederholte Umkristallisierung aus Benzol-Butanon bei etwa -30°C wurde ein gereinigtes Produkt erhalten. Damit wurden einige Punkte der Adsorptionsisotherme von 20°C bestimmt. Als Lösungsmittel wurde dabei Isooktan verwendet. Es wurden Lösungen mit den in der ersten Spalte von untenstehender Tabelle genannten Konzentrationen hergestellt. Von den beiden ersten Lösungen wurden 20 cm3 mit 5 g Erde, von den übrigen Lösungen 40 cm3 mit 10 g Erde geschüttelt. Die Erde war bei 300°C aktiviertes Floridin.

Von den Lösungen, die nach dem Schütteln der Erden abfiltriert werden konnten, wurden die Oktadecylbenzen-Konzentrationen durch Eindampfen und Wägen bestimmt.

Dass die auf diese Weise gefundenen Konzentrationen richtig sind, ging hervor aus der Untersuchung von zwei der Lösungen vor Erdebehandlung; für die Lösung mit 0,0400 g per cm3 wurde 0,0398 g per cm3 gefunden und für die Lösung mit 0,0050 g per cm3 gerade 0,0050 g per cm3.

001158

Oktadecylbenzen in Lösung vor Erdebehandlung g/cm3	Oktadecylbenzen in Lösung nach Erdebehandlung g/cm3	Oktadecylbenzen adsorbiert pro Gramm Erde
0,0800	0,0700	0,040
0,0400	0,0308	0,037
0,0200	0,0102	0,039
0,0100	0,0045	0,022
0,0050	0,0008	0,017

Aus den Konzentrationen der Lösungen vor und nach Erdebehandlung konnten die Mengen an der Erde adsorbiertes Oktadecylbenzen berechnet werden. Bei der Rückgewinnung des Oktadecylbenzens nach Ablauf dieser Versuche wurde die Ausbeute bestimmt. Lange nicht alles Oktadecylbenzen war zurückgewonnen, ein Teil scheint von der Erde hartnäckig festgehalten zu werden.

GEPLANTE WEITERE UNTERSUCHUNG:

Es soll näher geprüft werden in welchem Masse an einer aktiven Erde wie Floridin adsorbiertes Oktadecylbenzen Verwandlungen unterliegt.

September 1943.

III. KONSTITUTION VON SCHMIERÖLEN.

(Dr.G.W.Nederbragt)

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

EINLEITUNG:

Die Viskositäten einiger Ester von Stearinsäure und Palmitinsäure wurden bestimmt. Diese Ester waren durch Dr.Verberg durch Reaktion der reinen Säure mit den reinen Alkohol bereitet; die Reinigung erfolgte durch mehrmalige Umkristallisierung, wobei auch Spuren Alkohol durch Aufstellung über P_2O_5 bei einem Druck von 1 bis 2 cm Hg entfernt wurden. Der Methylester der auf diese Weise behandelten Stearinsäure schmolz bei 38,7 - 39,1°C.

Nach der Bestimmung der Viskositäten der Ester wurden die Molekulargewichte der gleich viskosen normalen Paraffine ermittelt. In derselben Weise wurden auch die Viskositäten der bereits früher untersuchten Äther und Kohlenwasserstoffe mit denen der normalen Paraffine verglichen.

ZUSAMMENFASSUNG DER UNTERSUCHUNG:

Die Dichten und Viskositäten von Äthylstearat, Methylstearat und Äthylpalmitat wurden gemessen. Die Dichten wurden mit Hilfe eines Pyknometers von etwa 1 cm3 mit langem kalibriertem Stiel bestimmt; die Viskositäten wurden mit dem Fallkörperviskosimeter gemessen. Als Eichkonstante wurde der Wert 0,00487 benutzt.

Dichte und Viskosität (Fallkörper) von Äthylstearat $C_{20}H_{40}O_2$

Temp.	Dichte	Dyn.Visk.	Kin.Visk.
39,9°C	0,8475 g/cm3	5,16 cp	6,09 cS
55,9 "	0,8337 "	3,59 "	4,30 "
79,9 "	0,8164 "	2,315"	2,84 "
131,3 "	0,7790 "	1,152"	1,478"
183,1 "	0,7408 "	0,693"	0,935"
244,0 "	0,6943 "	0,428"	0,616"
304,3 "	(0,643) "	0,278"	0,429"

Auf abgerundete Temperaturen umgerechnete Werte

Temp.	Dichte	Dyn.Visk.	Kin.Visk.
40,0°C	0,8474	5,15 cp	6,08 cS
56,0 "	0,8336	3,58 "	4,29 "
80,0 "	0,8163	2,31 "	2,83 "
132,0 "	0,7785	1,144 "	1,469 "
184,0 "	0,7401	0,687 "	0,928 "
245,0 "	0,6935	0,425 "	0,613 "
306,0 "	(0,646)	0,275 "	0,426 "

Dichte und Viskosität (Fallkörper) von Methylstearat $C_{19}H_{38}O_2$

Temp.	Dichte	Dyn.Visk.	Kin.Visk.
50,0°C	0,8431	3,90 cp	4,63 cS
55,0 "	0,8392	3,49 "	4,16 "
80,0 "	0,8210	2,21 "	2,692 "
130,0 "	0,7847	1,126 "	1,434 "
180,0 "	0,7475	0,682 "	0,912 "
240,0 "	0,7020	0,426 "	0,607 "
300,0 "	(0,652)	0,280 "	0,428 "

Dichte und Viskosität (Fallkörper) von Äthylpalmitat $C_{18}H_{36}O_2$

Temp.	Dichte	Dyn.Visk.	Kin.Visk.
25,0°C	0,8573	5,90 cp	6,89 cS
80,0 "	0,8162	1,918 "	2,35 "
80,3 "	0,8160	1,909 "	2,34 "
130,0 "	0,7737	0,996 "	1,280 "
180,0 "	0,7407	0,611 "	0,825
240,0 "	0,6934	0,381 "	0,550 "
300,0 "	0,644	0,249 "	0,387 "

Wie aus den Tabellen ersichtlich, wurden Methylstearat und Äthylpalmitat bei abgerundeten Temperaturen untersucht. Dies wurde erreicht indem wir die Flüssigkeiten im Dampfbad bei einem niedrigeren Druck als einer Atmosphäre sieden liessen und diesen Druck mit Hilfe eines elektromagnetisch arbeitenden, durch ein Quecksilbermanometer mit Kontakten regulierten Ventils konstant erhielten.

Zum Zwecke der Vergleichung mit den normalen Paraffinen war es erwünscht auch die Viskositäten von Äthylstearat bei den Temperaturen zu kennen, wobei Methylstearat und Äthylpalmitat untersucht wurden. Die Interpolation wurde auf die im vorigen Bericht für die normalen Paraffine beschriebene Weise ausgeführt. Die im Julibericht verzeichneten

Messungen von Dicetyläther wurden auf dieselbe Weise verarbeitet.

Mit der Methode der kleinsten Quadrate wurden für Äthylstearat und Dicetylbenzen die folgenden Viskositätsformeln berechnet:

$C_{20}H_{40}O_2$ $\qquad \log \eta = -2,0284 + \frac{851,27}{T}$

$C_{32}H_{66}O$ $\qquad \log \eta = -2,0004 + \frac{967,17}{T}$

Die Unterschiede zwischen den berechneten Werten von $\log \eta$ und den experimentellen Werten sind in Abb. 5841-1-B 4 gegen die Temperatur aufgetragen worden. Mit Hilfe der Formel und der zugehörigen Abweichungskurven wurden von $\log \eta$ und damit von η Werte für abgerundete Temperaturen berechnet.

Temp.	Dyn.Visk.von Äthylstearat	Dyn.Visk.von Dicetylbenzen
40,0°C	5,15 cp	
50,0	4,03	10,74 cp
80,0	2,21	5,33
130,0	1,171	2,35
180,0	0,712	1,317
240,0	0,441	0,777
300,0	0,287	

In Abb.5841-2-B 3 sind die Viskositäten der untersuchten Ester sowie die der normalen Paraffine dargestellt. Für n.Hexadekan und die höheren Paraffine wurden die Daten des Juliberichtes verwendet, für die niedrigeren Paraffine die von Evans tabellarisierten Viskositätswerte 1). Im Diagramm sind auch aufgenommen: die Viskositäten von Äthylacetat, Äthylpropionat und Äthylbutyrat, bestimmt von Timmermans und Hennaut-Roland 2,3), die Viskositäten von Äthylvalerat und Äthylheptylat, bestimmt durch Bingham und de Turck 4), die Viskositäten von Äthyloctylat, Äthylnonylat und Äthyldecylat, bestimmt durch Deffet 5) und schliesslich die Viskosität von Hexadecylacetat, bestimmt durch Bingham und Stephens 6).

Eine eingehendere Vergleichung des Viskositätsverlaufs der Ester mit dem Viskositätsverlauf der normalen Paraffine ist möglich mit Hilfe von Abb.5826-3-B2/ Dieses /(Siehe Aug. Ber. Seite III-145) Diagramm macht es möglich für jede Temperatur zu bestimmen

1) Evans, J.Inst.Petr.Techn.1938, 24, 33.
2) J.Timmermans und Hennaut-Roland, Journ.chim.phys.1930, 27, 401.
3) " " " " , " " " 1932, 29, 529.
4) E.C.Bingham und H.L.de Turck, Journ.Rheology 1932, 2, 479.
5) L.Deffet, Bull.Soc.chim.Belg. 1931, 40, 385.
6) E.C.Bingham und R.A.Stephens, Physics 1933, 4, 206.

wie gross das Molekulargewicht ist des normalen Paraffins mit derselben Viskosität wie der Ester. Diese Molekulargewichte sind untenstehend erwähnt für die drei untersuchten Ester sowie für den b[illegible] früher untersuchten Dicetyläther und sind als paraffinöses Äquivalent bezeichnet.

Ester oder Äther Molekulargewicht	Äthylstearat 312,3	Methylstearat 298,3	Äthylpalmitat 284,3	Dicetyläther 466,5
Par.Äquiv.bei 50°C	306	300		445
80 "	306	300	282	444
130 "	309	303	284	444
180 "	309	304	285	446
240 "	314	307	286	443
300 "	315	304	282	

Äthylstearat und Äthylpalmitat haben die gleiche Viscosität wie ein Paraffin von ungefähr gleichem Molekulargewicht, Methylstearat wie ein Paraffin von etwas höherem, Dicetyläther wie ein Paraffin von niedrigerem Molekulargewicht. Die Temperaturabhängigkeit von der Viskosität dieser Ester und Äther weicht wenig von der der normalen Paraffine ab, die Zahlen scheinen sogar auf einen etwas flacheren Verlauf hinzuweisen.

Auch für die Kohlenwasserstoffe, deren Daten im Julibericht gesammelt wurden, haben wir das Molekulargewicht der gleich viskosen normalen Paraffine bestimmt. Dazu wurden in Abb.5326-3-B2 Kurven für 132, 184, 245 und 306°C eingezeichnet.

Kohlenwasserstoff Molekulargewicht	10 Nonylnonadekan 394,5	7,12 Dimethyl 9,10 di n.Hexyloktadekan 450,5	2,2 Dimethyldokosan 338,4
Par.Äquiv.bei 50°C		459	
80 "	356	427	357
132 "	343	398	3[illegible]
184 "	341	377	3[illegible]
245 "	339	364	343
306 "			

Kohlenwasserst. Molekulargew.	p.Dicetylbenzen 526,5	Oktadecylbenzen 330,3	1,1 Diphenylhexadekan 378,3	Diisobutylnaphthalin 240,2
Par.Äq.bei 80°C	559	346	447	418
132 "	556	350	423	358
184 "	559	357	420	331
245 "	561	353	418	317
306 "	564		417	

Die obenstehenden Kohlenwasserstoffe haben eine grössere Viskosität-Temperatur Abhängigkeit als die Paraffine; eine Ausnahmestellung wird eingenommen durch p.Dicetylbenzen und Oktadecylbenzen, die in dieser Hinsicht den Paraffinen gleichwertig, wenn nicht überlegen sind.

Schliesslich wurden aus Daten von Dr.J.J.Loendertse betr. Penna und Miri Fraktionen Viskositäten bei 50 und 100°C berechnet und danach Molekulargewichte der gleich viskosen Paraffine ermittelt.

Öl Molekulargewicht	Penna 297	Penna 348	Penna 423
Kin.Visk.bei 50°C	7,18 cS	12,19 cS	26,1 cS
100 "	2,58 "	3,73 "	6,34 "
Dyn.Visk. " 50°C	5,91 cp	10,16 cp	22,1 cp
100 "	2,04 "	2,99 "	5,19 "
Par.Äquiv." 50°C	353	436	590
100 "	335	401	521

Öl Molekulargewicht	Miri 250	Miri 261	Miri 279	Miri 305	Miri 343
Kin.V.bei 50°C (cS)	8,98	13,63	26,3	82,8	757
100 " (")	2,61	3,29	4,67	8,20	21,8
Dyn.V. " 50°C (cp)	8,29	12,73	25,1	79,8	739
100 " (")	2,32	2,97	4,29	7,65	20,6
Par.Äq." 50°C	403	477	620	975	2300
100 "	355	400	476	628	1010

SCHLUSSFOLGERUNGEN:

Bei langen unverzweigten Estern und Äthern ändert sich die Viskosität mit der Temperatur gleich langsam wie bei den normalen Paraffinen, wenn nicht langsamer.

001164

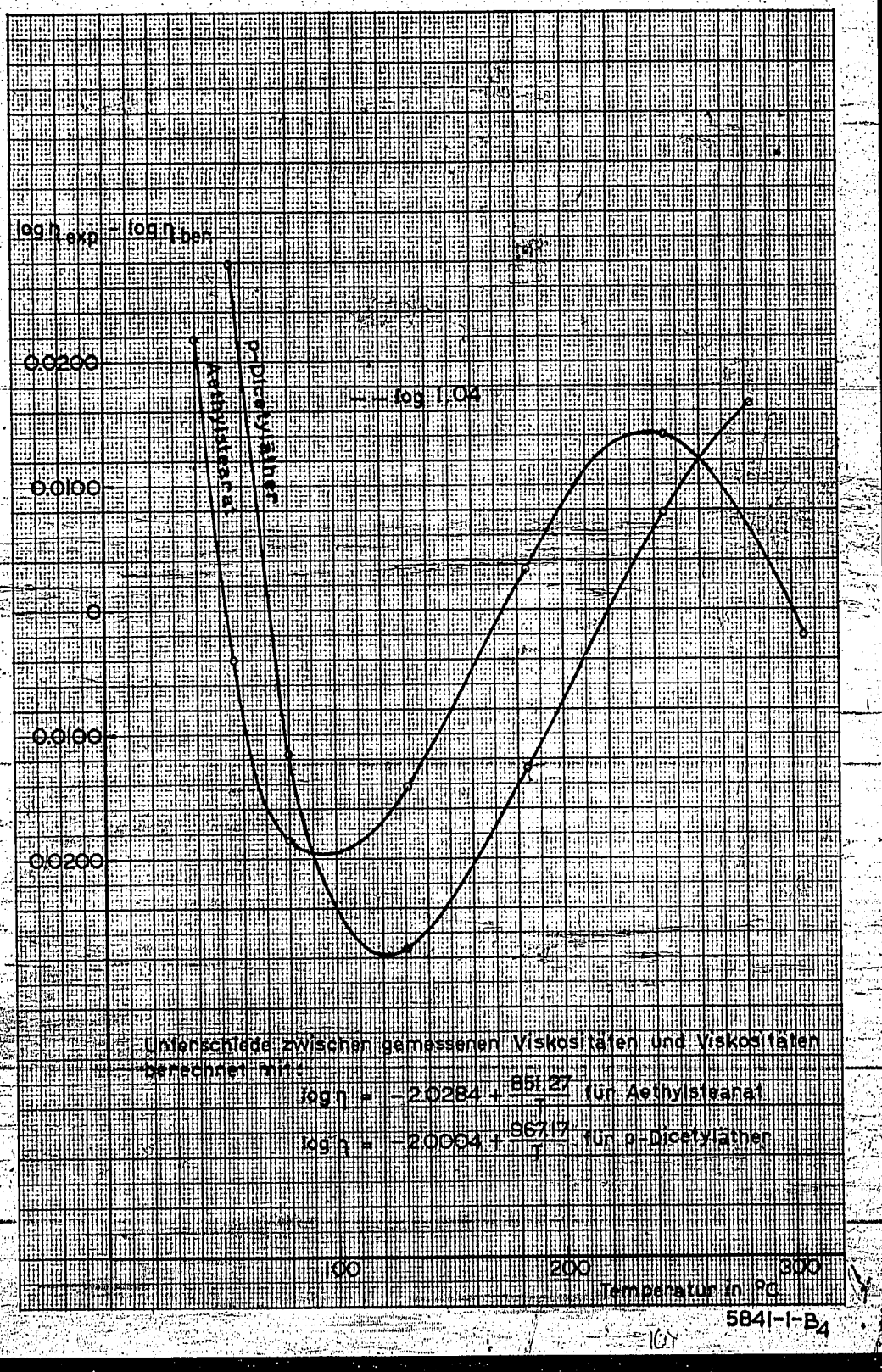
Dasselbe gilt für Kohlenwasserstoffe, bestehend aus einem Benzolkern mit langer paraffinischer Kette, oder mit zwei langen Ketten in der para-Lage.

GEPLANTE WEITERE UNTERSUCHUNG:

Die Untersuchung nach den Dampfspannungen der genannten Ester und Äther ist beinahe fertig.

Die Messung der Viskositäten reiner Stoffe wird fortgesetzt.

001165



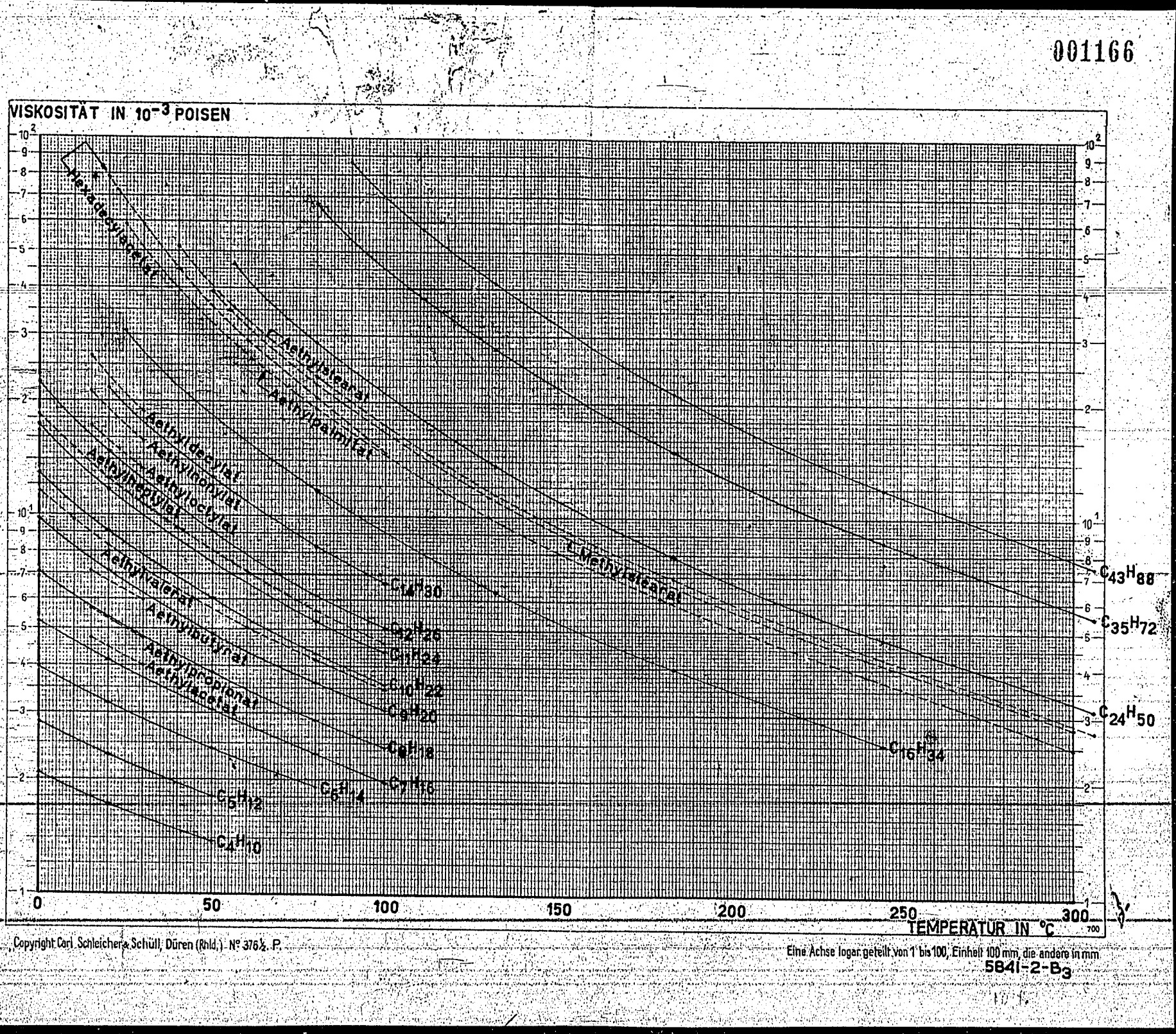
Unterschiede zwischen gemessenen Viskositäten und Viskositäten berechnen mit:

$$\log \eta = -2.0284 + \frac{851.27}{T}$$ für Aethylstearat

$$\log \eta = -2.0054 + \frac{967.17}{T}$$ für p-Diacetyläther

5841-I-B4

K O D A K S A F E T



Copyright Carl Schleicher & Schüll, Düren (Rhld.) Nº 376½. P.

Eine Achse logar. geteilt von 1 bis 100, Einheit 100 mm, die andere in mm

5841-2-B3

September 1943.

III. KONSTITUTION VON SCHMIERÖLEN.

(Dr.G.Verberg)

UNTERSUCHUNGSTHEMA: SYNTHESE VON REINEN KOHLENWASSERSTOFFEN.

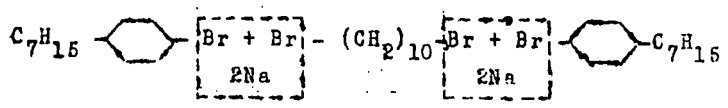
Bereitung von 1-10-Di(p.heptylphenyl)dekan.

EINLEITUNG:

Im Bericht über Dezember 1942 (Seite III 44 ff) wurde der Anfang beschrieben der Bereitung des gemischt aliphatisch-aromatischen Kohlenwasserstoffes 1-10-Di(p.(p.heptylphenyl)dekan, die nach dem Reaktionsschema auf Seite III-14 auszuführen wäre. Seitdem sind wir zur Erkenntnis gekommen, dass statt dieses ziemlich verwickelten Schemas eine einfachere Bereitungsweise möglich sein könnte. Wir beabsichtigen also dem ursprünglichen Schema, wenigstens vorläufig, nicht zu folgen, sondern zunächst die folgende Bereitungsweise zu prüfen:

$$COOH(CH_2)_8COOH \longrightarrow HO(CH_2)_{10}OH \longrightarrow Br(CH_2)_{10}Br$$

Sebacinsäure — Dekandiol-1,10 — 1,10-Dibromdekan

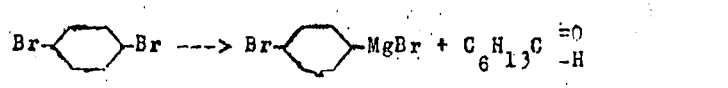


p.Bromheptylbenzen — 1,10-Dibromdekan

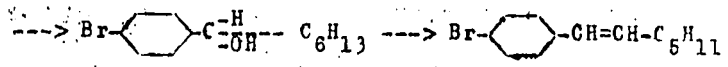


1,10-Di(p.heptylphenyl)dekan

Das benötigte p.Bromheptylbenzen kann wie folgt bereitet werden:



p.Dibrombenzen — p.Bromphenylmagnesiumbromid — Oenanthol

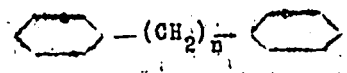


1-(p.Bromphenyl)-Heptanol-1 — 1-(p.Bromphenyl)-hepten-1



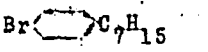
p.Bromphenylheptan

Obiges Schema dankt seine Entstehung einer Veröffentlichung von v.Alphen [1]), in der die Bereitung einer Anzahl α, ω-Diphenylparaffine



aus α, ω-Dibromparaffinen und Brombenzol mit Hilfe von Natrium beschrieben wird.

Eine offene Frage ist jedoch, ob die α, ω-Dibromparaffine mit substituiertem Brombenzol, in unserem Fall p.Bromheptylbenzen



auch günstig reagieren.

Wir beabsichtigen nun die folgenden orientierenden Versuche auszuführen:

1) Reaktion eines α, ω-Dibromparaffins mit Brombenzol mit Hilfe von Natrium.

2) Reaktion desselben Dibromparaffins mit p.Bromtoluol mit Hilfe von Natrium.

Der erste Versuch hat zum Zweck: zu prüfen ob das α, ω-Dibromparaffin mit angemessener Ausbeute mit Brombenzol reagiert. Der zweite Versuch bezweckt die Prüfung ob dasselbe α, ω-Dibromparaffin auch gehörig mit einem para-substituiertem Brombenzol reagiert.

ZUSAMMENFASSUNG DER UNTERSUCHUNG:

Da wir noch nicht über Sebacinsäure verfügen, wollen wir zunächst folgenden Versuch mit Adipinsäure ausführen:

1. Adipinsäure ---> Hexandiol-1,6 ---> 1,6-Dibromhexan.

   1,6-Dibromhexan + Brombenzol + Natrium ---> 1,6-Diphenylhexan.

2. 1,6-Dibromhexan + p.Bromtoluol + Na ---> 1,6-Di-(p.Methylphenyl)hexan.

Bereitung von Hexandiol-1.6.

Die Bereitung dieses Stoffes kann erfolgen durch Hydrierung des adipinsauren Äthylesters, der erhalten werden kann nach dem in Organic Syntheses 17, 32 beschriebenen Verfahren. Wir haben diese Bereitungsweise mit einer kleinen Abänderung wie folgt durchgeführt:

438 g Adipinsäure (3 Mol) destillierten wir mit 1200 g 96%-igem Alkohol (mit Methyläthylketon denaturiert) und 70 ml starke Schwefelsäure während 5 Stunden unter Rückfluss. Nach zweistündigem Erwärmen war die Säure

---

[1]) v.Alphen, Rec.1940, 59, 680.

völlig gelöst. Darauf wurde die Flüssigkeit in Wasser ausgegossen, der Ester abgeschieden und die Wasserschicht mit Äther extrahiert. Der ätherische Extrakt wurde mit der Esterschicht vereinigt, erst mit Wasser ausgewaschen, dann drei Male mit Bikarbonatlösung und darauf nochmals mit Wasser, und schliesslich über Natriumsulfat getrocknet. Nach Abdestillieren des Äthers bei gewöhnlichem Druck wurde der Ester in Vakuum abdestilliert. Siedepunkt$_{14}$ = 121-122°C. Siedepunkt$_{26}$ = 142°C. Die Ausbeute betrug 454 g (75%).

Die Hydrierung (siehe Organic Syntheses 18, 48) wurde ausgeführt durch Zusatz von 20 g Adkins Katalysator zu 235 g Diäthyladipat und Erwärmen dieses Ganzen während 14 Stunden in einem Autoklaven mit Wasserstoff auf 250°C.

Das Reaktionsprodukt wurde nach Filtrieren zur Entfernung des Katalysators in Vakuum destilliert. Siedepunkt$_{13}$ = 144°C. Siedepunkt$_{6}$ = 124°C. Ausbeute: 178 g (75%).

Vom Destillat wurde eine Verseifungszahl bestimmt zur Prüfung wieviel unveränderter Ester anwesend war. Dieser betrug 2,7%, wobei angenommen wurde, dass der verseifbare Teil aus dem Diäthylester von Adipinsäure besteht und nicht aus dem Äthylester des einseitig hydrierten Produktes, nämlich $HO-(CH_2)_5-COOC_2H_5$.

Das Reaktionsprodukt wurde darauf rektifiziert. Es enthielt nur einen kleinen Vorlauf, nämlich 25 ml. Vorlauf und 338 g reines Hexandiol-1,6. Ausbeute: 73%.

Bereitung von 1.6-Dibromhexan.

Nach dem Schrifttum[1])kann 1.6-Dibromhexan bereitet werden durch Einwirkung von gasförmigem HBr auf Hexandiol, oder durch Reaktion von 48% HBr mit dem Diol, in Gegenwart von Schwefelsäure. Wir haben den Versuch ausgeführt durch Erhitzung von Hexandiol in einem offenen Rundbodenkolben und Einführung von gasförmigem HBr. Erst wurde bei 130°C gearbeitet. Als sich dabei ergab, dass ziemlich viel gebildetes Dibromid durch Verdampfen verschwand, haben wir bei einem zweiten Versuch eine Temperatur von 110°C eingehalten, wobei weiter HBr eingeführt wurde bis ein konstantes Gewicht erreicht worden war.

Für die Reinigung des Rohproduktes haben wir eine einfachere Methode angewandt als im Schrifttum[1]) angegeben, und zwar durch Abscheidung der Wasserschicht in einem Scheidetrichter und Destillation der Oberschicht in Vakuum. Dabei wurde eine nahezu farblose Flüssigkeit mit einem Siedepunkt$_{16}$ =116°C in einer Ausbeute von 77% erhalten.

---

[1]) Müller und Sauerwald, Monatshefte 1927, 48, 624.
v.Braun, Ber.1937, 70, 1698.
Stone, J.Am.Chem.Soc.1936, 58, 488.

GEPLANTE WEITERE UNTERSUCHUNG:

Wir werden das erhaltene 1.6-Dibromhexan in 1.6-Diphenylhexan bezw. 1.6-Di(p.methylphenyl)hexan umzusetsen versuchen.

September 1943.

V. PAPIERLEIMUNG.

(Drs. H.J. Tademan)

UNTERSUCHUNGSTHEMA: PAPIERLEIMUNG MIT LUBEX UND DARAUS ERHALTENEN PRODUKTEN.

ZUSAMMENFASSUNG DER UNTERSUCHUNG:

1. Emulgierung.

Wie im vorigen Bericht erwähnt, ist der p_H der Emulsionen von grossem Einfluss auf die Stabilität. Nun wird der p_H nach der Herstellung zunächst durch die bei der Verseifung benutzte Alkalimenge beherrscht. Wir bereiteten deshalb eine Anzahl Emulsionen, wieder ausgehend von einer Mischung mit 20% Kolophonium und 80% Firnagral-Destillationsrückstand, jedoch mit KOH-Mengen (10%-ig), die zwischen 25 bis 200% des anwesenden Harzes variieren. Die Resultate werden in Tabelle 1 zusammengefasst:

Tabelle 1.

Einfluss der Alkalimenge

Emulsion Nr.	KOH, bezogen auf Kolophonium	Teilchengrösse ∅ in µ	p_H der Emulsion
138	25 %	870	9,6
137	50 %	108	9,7
114	100 %	68	9,9
142	110 %	115	12,0
141	140 %	129	12,2
139	200 %	108	12,2

Falls mehr KOH benutzt wird als der Säurezahl des Harzes entspricht, nimmt die Emulsion also schliesslich eine stark alkalische dem Übermass Alkali entsprechende Reaktion an und sind auch die Teilchen grösser als bei unvollständiger Verseifung. Es empfiehlt sich bei technischer Herstellung nicht mehr KOH zu benutzen als mit 90% des Kolophoniums übereinstimmt, damit man bei eventuellen kleinen Schwankungen in Säurezahl, Laugengehalt oder abgemessenen Mengen doch die vollständige Verseifung nicht überschreitet.

A K S A F E T Y A F I L M A A

2. Einstellung des p_H nach der Herstellung.

Einführung von gasförmigem CO_2 bewährte sich zur Einstellung des p_H auf einen verlangten (weniger alkalischen) Wert, ohne dass dabei Ausflockung auftritt. Zwischen dem Gehalt an CO_2 der Emulsion und dem p_H wurde die folgende Beziehung gefunden (20%-ige Emulsionen mit 118 mmol. KOH per 1000 g und vollständige Verseifung):

CO_2 (mmol. per 1000 g):	16	21	45	55	67
p_H :	9,9	9,7	9,4	8,5	6,9

/bei 20°C

Bei etwa 70 mmol. war die Emulsion mit CO_2/gesättigt. Zur genügenden Verhinderung der Zusammenballung der Teilchen waren etwa 50 mmol. benötigt. Offenbar soll der p_H dazu unter 8,5 liegen, am besten zwischen 8 und 9. Wird er niedriger als 7, so flockt die Emulsion auf die Dauer infolge der zu sauren Reaktion aus (vollkommene Präzipitation bei p_H = 5 oder niedriger).

Diese CO_2-Menge ist etwas geringer als zur vollständigen Umsetzung von allem KOH in K_2CO_3 benötigt. Falls man jedoch mit Hilfe des CO_2-H_2CO_3-HCO_3^--CO_3^{--}-Gleichgewicht berechnet in welcher Form das CO_2 bei diesem p_H von 8 - 9 anwesend ist, so kommt man auf 95 - 97% HCO_3^-. Demgegenüber steht also nur die Hälfte des K als Ion in der Lösung. Der Rest muss auf irgendwelcher Weise mit den Emulsionsteilchen zusammenhängen. Man kann also schliessen, dass etwa die Hälfte des Kolophoniums in diesen Emulsionen als Resinat an der Emulgierung mitwirkt. Dementsprechend könnte geringere als mit dem Harz äquivalente KOH-Mengen doch noch sehr gute Emulsionen ergeben (bis etwa 50% Verseifung).

SCHLUSSFOLGERUNGEN.

Falls mehr KOH benutzt wird als dem Kolophonium aus dem zu emulgierenden Harz-Lubex-Gemisch entspricht, ergibt sich eine gröbere Emulsion als bei unvollständiger Verseifung. Ausserdem ist die Emulsion im ersteren Fall weniger stabil wegen des zu hohen p_H.

Es empfiehlt sich bei technischer Herstellung nur 90% zu verseifen. Man kann durch Einführung von gasförmigem CO_2 den p_H auf 8 - 9 einstellen und so eine erhöhte Stabilität erzielen. Dazu hat man etwas weniger CO_2 nötig als die welche zur vollständigen Umsetzung von allem KOH in K_2CO_3 benötigt wäre.

Hiermit werden die Arbeiten für diesen Auftrag beendet. Eine Zusammenfassung der erhaltenen Resultate wird als Sonderbericht abgefasst werden.

001173

September 1943.

VI. DIE KONTINUIERLICHE HERSTELLUNG VON KALKSEIFENFETTEN.

(Dipl.Ing.R.de Bruyn).

Wegen Krankheit des Herrn Dipl.Ing.R.de Bruyn wird die Berichterstattung über die kontinuierliche Herstellung von Kalkseifenfetten dieses Monats in den folgenden Bericht aufgenommen werden.

==========

September 1963.

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

(Dr.J.J.Leendertse)

UNTERSUCHUNGSTHEMA: ANALYSE UND KENNZEICHNUNG EINIGER RHENANIA PARAFFINE.
(Fortsetzung von Seite VII-A-6)

EINLEITUNG:

Im vorigen Monatsbericht beschrieben wir die Untersuchung der Rhenania Paraffine V 1207, V 1208 und V 1209 mit Hilfe der Methode von Gross und Grodde. Es wurden deutliche Unterschiede zwischen diesen Paraffinen unter einander festgestellt. Die Untersuchung ergab auch einen günstigen Eindruck der Brauchbarkeit der Analysenmethode von Gross und Grodde.

Es lag nun auf der Hand die Untersuchung der unterschiedlichen Paraffinfraktionen, welche durch die Trennung nach Gross und Grodde abgesondert worden waren, weiter auszudehnen, zunächst durch Feststellung des Zusammenhanges zwischen den Ergebnissen nach Gross und Grodde und der wirklichen Zusammensetzung. Daneben eignoten diese Paraffinfraktionen sich in diesem Zusammenhang auch vorzüglich zur näheren Überprüfung und eventuellen Revision der Waterman-Analyse.

ZUSAMMENFASSUNG DER UNTERSUCHUNG:

1. Die genaue Gruppenanalyse und Waterman-Analyse der Paraffinfraktionen.

Im vorigen Bericht wurde mitgeteilt, dass für das Paraffin V 1207 die Untersuchung nach Gross und Grodde ganz zweifach erfolgte, für V 1208 sogar fünffach. Die Differenz zwischen den dabei erhaltenen entsprechenden Produkten war so gering, dass es keinen Zweck hatte alle einzeln in die weitere Untersuchung aufzunehmen. Sowohl für V 1207 wie für V 1208 wurden deshalb die zu einander gehörigen Fraktionen zu einem Hartparaffin, einem Weichparaffin und einem Öl vereinigt.

Die zweite Stufe bei der weiteren Untersuchung war die Entfernung kleiner Mengen Aromat, die, in Anbetracht der im vorigen Bericht beschriebenen Resultate, möglicherweise in einigen der Paraffinfraktionen anwesend waren. Dazu wurden Hydrierungen ausgeführt in der üblichen Weise mit 25% Nickel-auf Kieselgur als Katalysator bei einer maximalen Temperatur von etwa 275°C (worauf 1½ Stunden erhitzt wurde) und einem Arbeitsdruck von etwa 170 kg/cm2. Im Verunreinigungen mittels der Autoklavwand ganz

auszuschliessen, befanden Paraffin und Katalysator sich während der Hydrierungen immer in einem gläsernen Gefäss im Autoklav.

Da sich früher ergeben hatte, dass letzte Spuren Aromat sich meistens sehr schwierig durch Hydrieren beseitigen lassen, wurde zur Kontrolle das Weichparaffin von V 1208 nach der Hydrierung noch sulfoniert (diese Sulfonierung wurde ausgeführt nach Lösen des Paraffins in aromatfreiem Benzin (1 : 30) und mit 98%-iger Schwefelsäure; Arbeiten mit 100%-iger Säure ist bei diesen Produkten zu vermeiden).

Der nächste Schritt ist die Analyse der bei den Hydrierungen (bzw. bei der Sulfonierung) erhaltenen Produkte. Sowohl die für die genaue Gruppenanalyse benötigte Elementarzusammensetzung und das Molekulargewicht, erweitert mit dem für die Waterman-Analyse erforderlichen Brechungsindex, Dichte und Anilinpunkt, wie die Dispersion und spezifische Dispersion, die Oberflächenspannung, der spezifische Parachor und der Erstarrungspunkt wurden bestimmt. Die Untersuchung ist noch nicht für alle Fraktionen beendet, sodass wir bevorzugen die Besprechung der Resultate für alle Fraktionen zugleich im nächsten Bericht vorzunehmen.

Um einen vorläufigen Eindruck zu geben, erwähnen wir hier jedoch bereits die für die Weichparaffinfraktion aus V 1208 erhaltenen Analysenergebnisse, zusammen mit denen für das daraus hergeleitete Hydrierungs- und Sulfonierungsprodukt (siehe Tabelle 1). Aus den Zahlen geht u.a. hervor, dass während der Hydrierung tatsächlich eine geringe Veränderung im Produkt aufgetreten ist; diese ist für den Ringwert und den Asymmetriewert von untergeordneter Bedeutung, doch nicht für die genaue Gruppenanalyse des Produktes (u.a. hat der Wasserstoffgehalt um etwa 0,08% zugenommen). Die auftretende Veränderung ist zweifellos nicht nur auf Aromatentfernung zurückzuführen; vielmehr lässt die relativ niedrige Summe der Werte für den C- und H-Gehalt vor Hydrieren und ihre Zunahme während der Hydrierung erwarten, dass fremde Elemente (wie z.B. Sauerstoff) eine Rolle gespielt haben.

Der Zusammenhang zwischen Wasserstoffgehalt und spezifischer Refraktion weicht für das hydrierte (bzw. sulfonierte) Produkt deutlich von dem nach Eisenlohr ab, m.a.W. wir bekommen hier wieder eine neue Andeutung, dass Revision der Waterman-Analyse in dieser Hinsicht erforderlich ist. (Aus den auf die Eisenlohr'schen Atominkremente gegründeten Diagrammen würde für die gefundene spezifische Refraktion ein Wasserstoffgehalt von 14,75% folgen, während wir 14,65% fanden. Die Differenz entspricht etwa 4% der C-Atome in Naphthenstruktur). Die Anzahl Ringe pro Molekül, berechnet aus dem Ringwert, ist in guter Übereinstimmung mit der wirklichen Anzahl Ringe, abgeleitet aus dem Wasserstoffprozentsatz.

Der spezifische Parachor weist auf ein praktisch unverzweigtes Produkt hin. Dies entspricht völlig der geringen Differenz zwischen Ringwert und Asymmetriewert.

2. Der Zusammenhang zwischen Ringwert und zyklischem Charakter.

Die empirischen Konstanten nach Gross und Grodde würden zweifellos ihren Nutzen noch wesentlich steigern, wenn sie in direkt nachweisbaren Zusammenhang mit der chemischen Zusammensetzung der untersuchten Produkte zu bringen wären, also der Ringwert mit dem zyklischen Charakter und der Asymmetriewert mit dem zyklischen Charakter + dem Verzweigungsgrad.

Gross und Grodde gaben bereits einen Zusammenhang zwischen Ringwert, Anzahl Ringe pro Molekül und Molekulargewicht:

$$\text{Anzahl Ringe pro Mol.} = 0{,}7 \frac{\text{Rw.}}{100} \cdot \frac{\text{Mol.Gewicht}}{84}$$

Obwohl dieser Zusammenhang an erster Stelle den wenig zyklischen Paraffinfraktionen galt, überprüften wir inwiefern er von allgemeinerer Geltung wäre. Für eine Anzahl enge Erdölfraktionen verschiedener Herkunft, die durch Hydrieren und Sulfonieren vollkommen aromatfrei gemacht worden waren, ist in Tabelle 2 die wirkliche Anzahl Ringe pro Molekül (aus dem gefundenen Wasserstoffprozentsatz bei genauer Elementaranalyse abgeleitet) mit der aus Rw und Molekulargewicht berechneten verglichen. Tatsächlich stellt sich heraus, dass selbst auch für diese teilweise stark zyklischen Öle angemessener Zusammenhang zwischen Rw, Anzahl Ringe pro Molekül und Molekulargewicht besteht; für diese Produkte beträgt die grösste Abweichung 0,3 Ring pro Molekül, während nahezu immer die wirkliche Anzahl Ringe etwa 0,2 höher ist als die berechnete.

Ein noch deutlicheres Bild des Einflusses des zyklischen Charakters auf den Ringwert gibt Abb.5841-3-B4, worin sich aus dem Ringwert und dem Molekulargewicht direkt der Prozentsatz der in Naphthenstruktur befindlichen C-Atome ableiten lässt. (Letzterer ist noch mit Hilfe der Waterman-Diagramme aus der spezifischen Refraktion und dem Molekulargewicht abgeleitet). Die Abbildung gründet sich auf Werte der in Tabelle 2 aufgenommenen gesättigten Öle; durch Interpolation und Extrapolation sind die Linien bei gleichem Naphthengehalt (10, 20, 30% usw.) abgeleitet. Inwiefern bei diesen Ausgangsölen der Naphthengehalt aus spez. Refraktion und Molekulargewicht mit dem aus Ringwert und Molekulargewicht nach unserem Diagramm übereinstimmt, ist aus Tabelle 2 ersichtlich. Die grösste Abweichung beträgt 2%. Es ist natürlich noch fraglich ob Produkte von ganz abweichendem Typus, wie z.B. gewisse hydrierte Synthesenöle, diesem Diagramm völlig genügen werden. Einige Kontrolle wäre auf diesem Punkt noch nötig.

Das Diagramm lehrt, dass bei den wenig zyklischen Produkten wie die Paraffine eine Zunahme von 1% C in Naphthenstruktur einer Zunahme im Ringwert von etwa 1,5 entspricht. Falls man also bei der Methode von Gross und Grodda mit Beobachtungs- und Reproduzierbarkeitsfehlern bis etwa 3 für den Ringwert rechnet, bedeutet dies etwa 2% C in Naphthenstruktur.

Es sei bemerkt, dass für die obenerwähnten hydrierten Erdölfraktionen der Ringwert aus Molekulargewicht und Dichte benutzt wurde; der aus Viskosität und spez.Gewicht berechnete Ringwert liegt, wie aus Tabelle 2 ersichtlich, viel zu niedrig.

Auch kann noch hingewiesen werden auf die Spalte in Tabelle 2, in der die Anzahl Ringe nach den Waterman Diagrammen angegeben ist. Vergleichung der wirklichen Anzahl Ringe lässt die Revision, welche die Waterman Analyse auch für Öle erfahren muss, einleuchten.

SCHLUSSFOLGERUNGEN:

Die im vorigen Monatsbericht beschriebene Untersuchung der Paraffine V 1207, V 1208 und V 1209 wurde in der Richtung der genauen Gruppenanalyse und der Waterman-Analyse der Produkte fortgesetzt. Diese Untersuchung ist noch nicht beendet, aber die ersten Resultate wiesen u.s. wieder nach, dass die Waterman-Analyse einer Revision bedarf, will sie für genaue Paraffinuntersuchung anwendbar sein. Nähere Daten folgen im nächsten Bericht.

Es konnte eine gute Einsicht erhalten werden in den Zusammenhang zwischen Ringwert und zyklischem Charakter für gesättigte Produkte:

Der Ringwert stand, wie sich ergab, bei einer Anzahl teilweise stark zyklischer, völlig gesättigter Erdölfraktionen in deutlich nachweisbarem Zusammenhang mit der Anzahl Ringe pro Molekül und dem Prozentsatz der C-Atome in Naphthenstruktur (siehe Tabelle 2 und Abb.5841-3-B4). Bei den wenig zyklischen Paraffinen entspricht eine Veränderung im Prozentsatz C-Atome in Naphthenstruktur von 1% einer Veränderung im Ringwert von etwa 1,5.

GEPLANTE WEITERE UNTERSUCHUNG:

Weitere Analyse der Paraffinfraktionen vor und nach Hydrieren.

001178

Tabelle 1.

Produkt	n_D^{70}	d_4^{70}	Anilinpunkt °C	Mol.-Gew.	Elementarzusammensetzung % H	% C	Dispersion $\times 10^4$ $n_F - n_C$	$\frac{n_F - n_C}{d}$	Oberflächenspann. dynes/cm	Spez. Parachor (20°) +)	Spez. Refr. (20°)	Erstarrungspunkt °C	Ringwert aus d und n	Asymmetriewert aus Ep und n	Anzahl Ringe pro Mol. aus % H	aus Ringwert	aus Watermann-Diagr.	aus spez. Parachor	Anzahl tert. C-Atome
V 1208 Weichparaff. vor Hydr.	1,4373	0,7855	117,9°	392	14,58	85,17	77,3	98,6	27,02	2,892	0,3316	42°	11	13	–	–	–	–	–
nach Hydr.	1,4369	0,7845	119,9°	383	14,64	85,28	76,5	97,5	–	–	0,3327	–	12	13	$0,3^8$	$0,3^8$	$0,1^5$	–	–
nach Hydr. und Sulf.	1,4368	0,7842	(118,9°) !)	380	14,65	85,27	77,0	98,2	26,94	2,895	0,3328	42°	12	13	$0,3^6$	$0,3^8$	$0,1^5$	$0,3^3$	0

!) Nicht sehr genau bekannt.

+) $\frac{dp}{dt} = 2 \times 10^{-4}$ pro °C. Dieser Wert wurde für einige Paraffine bestimmt; früher (siehe Sopt.-Bericht 1942, Seite I A-76) wurde für Hexadekanen etwa $1,5 \times 10^{-4}$/°C gefunden.

001179

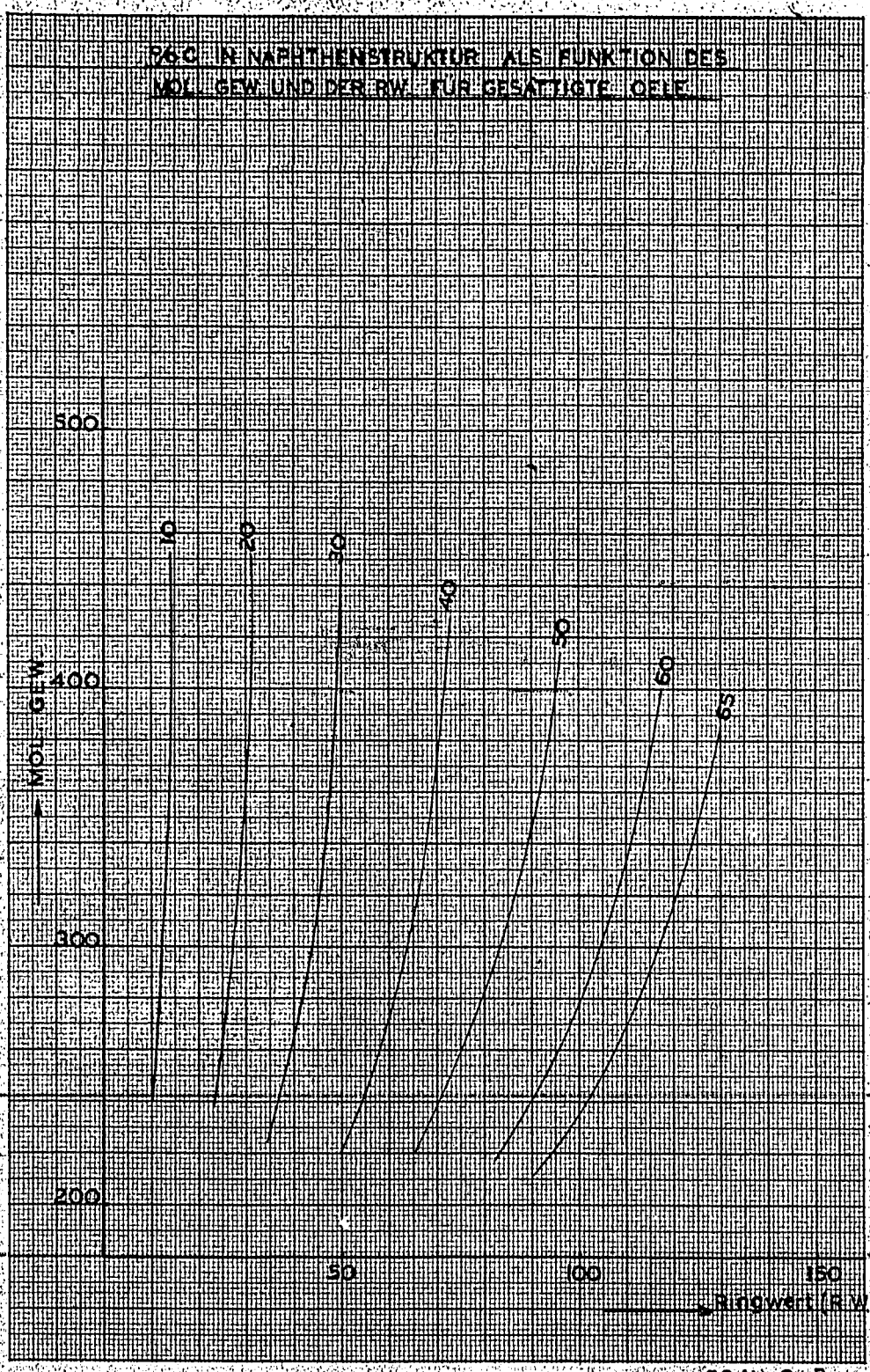
Tabelle 2.

Öl Nr.	Umschreibung	Mol. Gew.	Rw aus d und n	Rw aus d und Visk.	Anzahl Ringe pro Mol. aus: % H	Rr (d und n)	Spez. Refr. u. Mol. Gew.[1])	% C in Naphthenstr. aus: Spez. Refr. u. Mol. Gew.[1])	Rw und Mol.G. (Abb. 1)
1	Terakan Fraktion T I hydr. sulf.	233	99	-	2,28	1,9	2,3	65	65
2	" II " "	250	109	64	2,67	$2,2^5$	2,6	67	67
3	" III " "	268	115	-	2,88	$2,5^5$	$2,8^5$	68	68
4	" IV " "	284	117	-	3,04	$2,7^5$	$2,9^5$	67	67
5	" V " "	305	118	65	3,25	3,0	$3,1^5$	66	65
6	" VI " "	339	122	-	3,55	$3,4^5$	$3,5^5$	65	64
7	" VII " "	368	126	-	3,77	$3,8^5$	3,8	64	64
8	" VIII " "	381	127	63	3,93	$4,0^5$	$3,9^5$	64	64
9	Penna Fraktion P I " "	194	26	-	-	0,4	0,6	27	-
10	" II " "	230	33	2	0,78	$0,6^5$	$0,7^5$	28	29
11	" III " "	266	36	-	0,96	0,8	$0,8^5$	27	27
12	" IV " "	297	39	6	1,14	$0,9^5$	1,..	28	27
13	" V " "	346	43	-	-	$1,2^5$	$1,2^5$	28	28
14	" VI " "	421	45	11	1,73	1,6	$1,6^5$	28	27
15	Southern Fraktion S I " "	223	71	-	1,64	1,5	$1,5^5$	52	55
16	" II " "	246	75	36	1,83	$1,5^5$	$1,7^5$	51	52
17	" III " "	272	76	-	1,99	1,7	1,9	49	49
18	" IV " "	299	79	-	2,14	$1,9^5$	2,1	48	48
19	" V " "	340	80	36	2,47	$2,2^5$	2,4	47	46
20	" VI " "	362	84	-	2,66	$2,5^5$	$2,6^5$	48	46
21	" VII " "	387	83	37	2,85	2,7	2,8	46	45
22	" VIII " "	392	78	-	2,70	$2,5^5$	2,6	43	43
23	Bilik Fraktion B I " "	202	41	-	0,97	0,7	0,9	37	-
24	" II " "	238	39	7	-	$0,7^5$	0,9	32	33
-	" III " "	261	44	-	1,17	$0,9^5$	1,1	33	32
26	" IV " "	296	54	18	1,57	$1,3^5$	$1,4^5$	36	35
27	" V " "	350	60	-	-	$1,7^5$	$1,8^5$	37	36
28	" VI " "	411	70	-	-	2,4	$2,4^5$	40	39
29	Oklahoma Fraktion O I " "	248	53	-	-	1,1	1,3	40	38
30	" II " "	278	63	30	1,70	$1,4^5$	1,6	42	41
31	" III " "	326	65	-	-	$1,7^5$	1,9	41	39
32	" IV " "	401	73	-	-	$2,4^5$	2,5	41	40
33	" V " "	470	75	31	3,13	$2,9^5$	3,-	41	-

1) Waterman Diagramm.

001180

% C_N NAPHTHENSTRUKTUR ALS FUNKTION DES MOL. GEW. UND DER RW. FÜR GESÄTTIGTE ÖLE



5841-3-B4.

September 1943.

VII - C. POLYMERISIEREN.

(Dr.Ir.H.A.van Westen)
(Drs.H.J.Tadema)

UNTERSUCHUNGSTHEMA: HERSTELLUNG SYNTHETISCHER SCHMIERMITTEL, DEREN MOLEKÜLART IM GROSSEN GANZEN BEKANNT IST.

EINLEITUNG:

Wie im vorigen Bericht (Seite VII-C-1) angekündigt, haben wir Polymerisationen ausgeführt mit Mischungen von Olefinen und Naphthalin. Wir verfügten über verschiedene Destillatfraktionen aus Spaltdestillaten von reinem Paraffin, wovon bekannt ist, dass sie praktisch völlig aus normalen Olefinen bestehen. Hiervon haben wir benutzt die Fraktionen siedend von 75-130°C, 200-250°C und 270-300°C, welche den C_6-C_8-, bzw. den C_{12}-C_{14}- und den C_{15}-C_{18}-Olefinen entsprechen.

Ausserdem verfügten wir noch über eine Anzahl Öle, die früher durch Polymerisation einiger dieser Fraktionen zusammen mit Naphthalin hergestellt waren, jedoch in einem anderen Verhältnis Olefin : Naphthalin als jetzt. Zwei dieser Öle wurden gleichfalls in die Untersuchung nach Zusammensetzung und Eigenschaften eingeschaltet.

Die bei der jetzigen Untersuchung erhaltenen Öle werden teilweise in die allgemeine Schmierölunterschung, die im Rhenania-Bericht unter III behandelt wird, hineingezogen werden.

ZUSAMMENFASSUNG DER UNTERSUCHUNG:

Zur Gewinnung einer Einsicht in Zusammensetzung und Struktur der erhaltenen Produkte wurde nach dem nachstehenden Schema gearbeitet:

1. Fraktion Spaltdestillat:

Rektifizieren und Auffangen der Fraktionen mit dem erforderlichen Siedebereich, Bestimmung einiger charakteristischer Eigenschaften. Aus dem Siedebereich kann die durchschnittliche Anzahl C-Atome per Olefinmolekül berechnet werden; dieser Wert folgt auch aus dem bestimmten durchschnittlichen Molekulargewicht. Die Bromzahl, bezogen auf das Molekulargewicht, gibt ein Mass für die Reinheit der Fraktionen.

2. Polymerisation:

Die Olefine wurden derart mit Naphthalin gemischt, dass eine Mischung mit 20 Gew.% Naphthalin entstand. Ursprünglich hatten wir geplant die Polymerisation bei 20°C auszuführen, aber es stellte sich heraus, dass die Löslichkeit von Naphthalin in Olefinen dann zu gering ist um 20% lösen zu können. Deshalb wurde die Temperatur auf 40°C gebracht, wobei das Naphthalin sich in sämtlichen drei untersuchten Fraktionen genügend löste.

Die Polymerisation wurde weiter auf die für Spaltdestillate normalisierte Weise ausgeführt, die schon früher in diesen Berichten beschrieben worden ist. Die Reaktionsoberschicht wurde mit Lauge behandelt und durch Dampfdestillation (Konzentrierung) auf den verlangten Flammpunkt gebracht. Die Konzentrierung wurde in Gegenwart von 4 Gew.% Terrana ausgeführt. Dabei ging in vielen Fällen unverändertes Naphthalin über. Der ganze Verlauf dieser Destillation wurde einer genauen Prüfung unterworfen, da sich daraus wichtige Andeutungen betreffend den Reaktionsverlauf folgern lassen.

In manchen Fällen wurde der Reaktionsschlamm gleichfalls weiter aufgearbeitet, besonders mit dem Zweck etwas über den Reaktionsmechanismus zu erfahren.

3. Schmieröle:

Das bei der Konzentrierung erhaltene synthetische Schmieröl wurde auf die üblichen charakteristischen Eigenschaften untersucht. Wenn der Flammpunkt unter 230°C blieb, wurde die Konzentrierung bei höherer Temperatur (ohne Terrana) wiederholt, bis der Flammpunkt genügend gesteigert war.

Durch Ausführung einer Ringanalyse versuchten wir uns eine Vorstellung von der Struktur des Öles zu machen. Falls man die übliche Methode ohne weiteres auf diese Öle anwendet, bekommt man infolge des ausserordentlich hohen Aromatgehaltes keine zuverlässigen Werte für Naphthen- und Paraffin-Gehalt. Insbesondere für den Naphthengehalt findet man stark negative Werte. Es stellte sich heraus, dass der Aromatgehalt wohl als ein erster Annäherungswert betrachtet werden darf, unter der Voraussetzung, dass bei der Berechnung aus der Anilinpunktsdifferenz ein niedrigerer Faktor [1]) benutzt wird.

Zur Ermittlung eines genaueren Wertes wurde das Öl wiederholt hydriert, bis die Eigenschaften sich nicht mehr änderten. Führt man danach eine Ringanalyse aus, so findet man sämtlichen C in Ringstruktur als Naphthenring zurück; diese Analyse darf als zuverlässig angesehen werden. Diese Hydrierungen sind noch im Gange, sodass wir darüber später zusammenfassend berichten werden.

Vorläufig haben wir die Aromatgehalte der erhaltenen Öle aus den Anilinpunkten berechnet unter Anwendung eines Faktors 0,59 (statt 0,90 x 0,85 = 0,63). Dieser Wert wird mit dem aus dem Verhältnis Olefin : Naphthalin berechneten verglichen, in der Annahme, dass beide Bestandteile in diesem gleichen Verhältnis in das Öl gelangt sind.

[1]) Dieser Faktor wird berechnet aus der Ringanalyse analoger Produkte nach dem Hydrieren.

Ausserdem wurde aus dem zugesetzten Verhältnis die Anzahl Olefinketten berechnet, die sich an einem Naphthalinkern heften könnte. Dies wurde mit der Anzahl durchschnittlich im Öl anwesenden Seitenketten verglichen, die aus dem Molekulargewicht des Öles berechnet waren, in der Annahme, dass pro Molekül ein Naphthalinkern anwesend sein würde.

4. Vorlauf:

In den meisten Fällen schied sich beim Konzentrieren der Reaktionsoberschicht eine Naphthalinmenge im Kühler und Empfänger ab. Diese wurde gesammelt und gewogen. Ein Teil blieb im Vorlauf gelöst und wurde durch Abkühlung bis -15°C und Filtrieren abgetrennt. Die Löslichkeit von Naphthalin wurde bei dieser Temperatur als genügend niedrig betrachtet um den in Lösung gebliebenen Teil vernachlässigen zu dürfen.

Aus der Bromzahl des Vorlaufrestes wurde der Gehalt an unveränderten Olefinen berechnet.

Aus der Ringanalyse des Vorlaufs folgte, dass dieser einen noch höheren Prozentsatz C in Aromatring enthält als das entsprechende Schmieröl. Angenommen wird, dass er hauptsächlich aus Naphthalin mit einer auf den Olefinen stammenden Seitenkette besteht. Aus dem Aromatgehalt wurde der Gehalt an dieser Verbindung (n_1) berechnet. Auch diese Vorläufe werden augenblicklich völlig hydriert zur näheren Feststellung der Struktur. Mit einem endgültigen Urteil über den Verlauf der Polymerisation werden wir also gleichfalls zurückhalten bis alle Daten der hydrierten Produkte bekannt sind.

5. Schlamm:

Durch Behandlung mit Alkali wird das $AlCl_3$ aus dem Schlamm zersetzt und das darin vorhandene Öl zurückgewonnen. Wir werden versuchen diese ausserordentlich dunklen Produkte näher zu analysieren. Insbesondere interessiert es uns zu wissen, ob darin das Verhältnis Olefin : Naphthalin andere ist als in der Ausgangsmischung.

An Hand von Tabelle 1 werden wir die bisherigen Daten besprechen:

1) Grundstoff:

Angestellt wurden 5 Polymerisationsversuche, numeriert 71 A und B, 73 A und B und 74. Die Versuche 301 und 302 beziehen sich auf die bereits früher hergestellten Öle.

Eigenschaften Grundstoff: Hinter den für jede Fraktion bestimmten Eigenschaften ist der aus dem Siedebereich der Fraktionen berechnete Wert eingeklammert. Versuch 71 A weist grössere Abweichungen auf. Diese Polymerisation wurde ausgeführt mit einer nicht kurz vorher rektifizierten Fraktion, während ausserdem im Anfang die Temperatur nur 20°C betrug. Der Versuch wurde später unter

Nr.71 B wiederholt. Bei Versuch 73 A nahm die Temperatur infolge der heftigen Reaktion zeitweilig bis 90°C zu. Diese Polymerisation wurde unter den nötigen Vorsorgen unter Nr.73 B wiederholt.

Von den Eigenschaften der Fraktionen kann gesagt werden, dass sie gut mit den aus den Siedegrenzen berechneten übereinstimmen. Die Bromzahl entspricht ausserdem genau der aus dem gemessenen Molekulargewicht berechneten. Die benutzten Fraktionen waren also angemessen rein. Für Versuch 71 A ist eine Ausnahme zu machen. Wenn übrigens für Berechnungen das Molekulargewicht oder die Anzahl C-Atome der Olefine benutzt werden müssten, haben wir immer das wirklich bestimmte Molekulargewicht bevorzugt vor dem aus den Siedegrenzen berechneten.

2) Polymerisation:

Wie aus Tabelle ersichtlich, war eine sehr verschiedene Menge $AlCl_3$ benötigt zur völligen Abpolymerisierung des Reaktionsgemisches. Wenn wir Versuch 71 A wegen dessen abweichenden Grundstoffes wieder ausser Betracht lassen, finden wir die Reihenfolge:

Fraktion	75-130°	200-250°	270-300°C
$AlCl_3$ Gew.%	4.8	4.4	1.6
Dauer in St.	5½	3	2 und 8½

Nun war die kurze Reaktionsdauer von 73 A wohl teilweise auf die zeitweilig zu hohe Temperatur bei diesem Versuch zurückzuführen. Man bekommt den Eindruck, dass die höheren Fraktionen weniger $AlCl_3$ benötigen. Im Mol.% der vorhandenen Menge Olefine ausgedrückt, bleibt diese Differenz bestehen, wenn auch weniger ausgesprochen. Diese Mol.% sind 4.6, bzw. 4.0 und 3.5. Nun hat der letzte Versuch (73 B) etwas zu langsam reagiert, sodass dabei etwas mehr $AlCl_3$ zuzusetzen gewesen wäre. Ausserdem war die Endbromzahl noch nicht niedrig genug, was gleichfalls auf ungenügendes Reagieren hindeutet. Der letztgenannte Prozentsatz soll also bestimmt höher sein. Wir möchten also schliessen, dass für die hier ausgeführten Mischpolymerisationen immer etwa ein gleicher Mol.Prozentsatz an $AlCl_3$ benötigt ist und zwar 4 - 5% (g mol. $AlCl_3$ auf 100 g mol.Olefin).

Die Ölausbeuten sind ziemlich unregelmässig, aber im grossen ganzen nicht ungünstig. Besonders das Produkt von Versuch 73 A, wobei die Temperatur zeitweilig 90°C war, scheint gut polymerisiert zu sein.

3) Eigenschaften des Öls:

Es fällt gleich auf, dass die Versuche 71 A und B sowie 73 A und B, die je einen sehr unterschiedlichen Reaktionsverlauf und eine verschiedene Ausbeute hatten, doch Öle mit nahezu denselben Eigenschaften ergeben. Offenbar werden diese hauptsächlich bedingt durch das Verhältnis Olefin : Naphthalin und durch die Länge der Olefinkette. Man unterscheidet folgende Regelmässigkeit:

Die Viskosität nimmt ab je nachdem längere Seitenketten eingeführt werden (da das Molekulargewicht immer ungefähr gleich ist, auch weniger Seitenketten). In Gegenwart von längeren Seitenketten, wenn ihre Anzahl auch weniger sei, bekommt das Öl einen paraffinischeren Charakter. Dies wird durch die anderen Eigenschaften bestätigt:

Der V.I. wird bei längeren Seitenketten grösser. Auch wird er grösser wenn mehrere gleiche Ketten eingeführt werden (301 und 302 gegen 71 A und B). Bei früher durchgeführten Polymerisationen derselben Fraktionen ohne Naphthalin wurde ein V.I. von 110, bzw. 121 und 128 gefunden. Der Rückgang des V.I. durch Einpolymerisieren von Naphthalin ist also bei der niedrigsten Fraktion am grössten.

Der Conradson Carbon Rückstand ist bei den kurzen Ketten (74) sehr gross. Dies ist auf die verhältnismässig grosse Anzahl dann im Molekül vorkommenden Verzweigungen zurückzuführen. Wenn weniger, aber längere Ketten eingeführt werden, wird der Conradson Carbon Rückstand viel besser, bleibt trotzdem noch ziemlich hoch.

Polymerisiert ohne Naphthalin ergeben diese Fraktionen einen C.C.R. von nur 0,1 - 0,15.

Ringanalyse des Öles.

Der vorläufig aus dem Anilinpunkt des nichthydrierten Öles abgeleitete Aromatgehalt stimmt im grossen ganzen ziemlich gut mit dem Verhältnis im Reaktionsgemisch überein. Bei den Ölen 301 und 302 (hergestellt mit 10% Naphthalin) ist er viel höher als aus völliger Umsetzung folgen würde. Wir wollen jedoch die Resultate der Hydrierversuche abwarten, bevor wir ein endgültiges Urteil fällen.

Die Anzahl aus dem Molekulargewicht des Öles berechneten Seitenketten ist bei den nun ausgeführten Versuchen nahezu dieselbe wie die für völlige Anlagerung aller Olefine an das Naphthalin berechnete. Bei den Ölen 301 und 302 ist sie niedriger, in Übereinstimmung mit dem oben besprochenen höheren Prozentsatz C in Aromatring.

4) Vorlauf:

Auffallend ist, dass oft ein ziemlich grosser Prozentsatz an Naphthalin im Vorlauf zurückgefunden wird. Dieser scheint für die Fraktionen mit längeren Ketten grösser zu sein. Dabei ist auch das molekulare Verhältnis Olefin : Naphthalin am kleinsten. In Tabelle 3 haben wir die Naphthalinmenge noch einmal auf die ursprünglich vorhandene Menge berechnet, also unabhängig von der Ausbeute an Vorlauf. Auch hierbei zeigte sich, dass nur bei der leichtesten Fraktion (Versuch 74), in der das Olefin in reichlichem Übermass anwesend ist, alles Naphthalin reagiert hat. Bei Versuch 73 B ist sehr viel Naphthalin übrig geblieben, aber auch ziemlich viel Olefin. Hätte dies jedoch im gleichen Verhältnis reagiert wie der Rest, so wäre doch bei weitem nicht alles Naphthalin umgesetzt worden.

Wie bei der Besprechung des Untersuchungsschemas bereits erwähnt, haben wir angenommen, dass im Vorlauf wohl die Verbindung von 1 Naphthalin- mit 1 Olefin-Molekül (hier n_1 genannt) anwesend sein würde. Falls man den ganzen Gehalt an Aromat-Gehalt des Vorlaufs auf diese Verbindung zurückführt, findet man die in Tabelle 1 genannten Gehalte an n_1. Bei den Versuchen 71 und 73 ergibt dies einen plausibelen Wert. Bei Versuch 74 ist die Ausbeute an n_1, berechnet auf die zugesetzte Naphthalinmenge, wohl etwas hoch (letzte Zeile Tabelle 1), gerade weil hier alles Naphthalin umgesetzt war und wir also annehmen durften, dass die Anlagerung der Olefine an den Naphthalinkern nicht bei dieser ersten Stufe stecken geblieben ist. Es ist möglich, dass entweder noch eine merkliche Menge Naphthalin sich gelöst im untersuchten Vorlauf befindet, oder wesentliche Mengen der Verbindungen mit 2 oder 3 Seitenketten am Naphthalinkern (n_2, n_3) überdestilliert sind. Da gerade Versuch 74 mit den kürzesten Olefinketten ausgeführt wurde ($C_{7,3}$) ist es sehr gut möglich, dass auch n_2 und n_3 noch eine genügende Flüchtigkeit besitzen um beim Konzentrieren wenigstens teilweise überdestillieren zu können.

Wir gewannen den Eindruck, dass bei den obenerwähnten Versuchen keine eigentliche Polymerisation aufgetreten ist (von Olefinen unter einander), sondern nur Alkylierung des Naphthalins. Dabei erfolgt diese Alkylierung wahrscheinlich stufenweise, d.h. dass erst 1 Seitenkette angelagert wird, dass danach auch diese Verbindung n_1 weiter mit noch unumgesetztem Olefin reagiert zu n_2, usw. Man würde erwarten, dass auf diese Weise höchstens 8 Alkylgruppen eingeführt werden könnten. Es ist jedoch denkbar, dass die letzten Stufen dieser Alkylierung sehr schwierig verlaufen, sodass man in der Praxis nicht so weit kommen kann. Ein Hinweis hierfür könnte man sehen in den Versuchen 301 und 302, wobei genügend Olefin zugesetzt wurde um mehr als 7 Seitenketten zu bilden. Es wurden im Öl durchschnittlich nur 4,6 bzw. 5,7 gefunden.

Ausser der Tatsache, dass die letzten Alkylierungsstufen schwierig verlaufen könnten, soll man auch die Möglichkeit berücksichtigen, dass gegenseitige Polymerisation auftritt wenn ein grosses Übermass Olefin verwendet wird. Wir werden dies näher prüfen mittels eines Polymerisationsversuches mit viel niedrig-molekularem Olefin mit nachträglicher Extraktion des erhaltenen Öls, um eventuell (paraffinisches) Polymerisat von (aromatischem) Alkylierungsprodukt zu trennen.

SCHLUSSFOLGERUNG:

Bei Mischpolymerisationen von Olefinfraktionen mit Naphthalin entstehen synthetische Öle in guter Ausbeute. Die Polymerisation verläuft glatt; benötigt sind 4-5 Mol. $AlCl_3$ pro 100 Mol. Olefin.

Bei dieser Mischpolymerisation wird Alkylierung des Naphthalins bewerkstelligt. Wenn man bei gleichbleibendem Molekulargewicht [illegible] einführt (also weniger in Anzahl) bekommt das Öl einen paraffinischeren Charakter mit z.B. niedrigerer Viskosität, höherem V.I., niedrigerer Conradson Zahl, niedrigerer Dichte, höherem Anilinpunt.

Tabelle 1.

MISCHPOLYMERISATIONEN VON OLEFINEN MIT NAPHTHALIN.

Versuch Nr.	74	302	301	71 A	71 B	73 A	73 B
1) Grundstof, Fraktion °C aus Spaltdest. VII 39A und VII 34A	75-130	160-250	200-250	200-250	200-250	270-300	270-300
Eigenschaften Grundstoffs							
Mol.Gew.(Benzol,kryosk.)	102(104)	(168)	(178)	188(178)	179	231(225)	"73A
Bromzahl (Mc Ilhiney)	157(154)	-	-	84(99)	86	69(71)	"
Anilinpunkt	25(29)	-	-	52(57)	56	71(70)	"
d_4^{20}	0,713 (706)	-	-	0,781 (764)	0,769	0,785 (783)	"
Anzahl C-Atome in Olefin	7,3 (7,4)	(12,0)	(12,7)	13,4 (12,7)	12,8	16,5 (16,1)	"
2) Polymerisation:							
Naphthalin, Gew.%	20	10	10	20	20	20	20
$AlCl_3$ (Pernis), Gew.%	4,8	4	4	6,4	2,4	1,6	1,6
Reaktionstemp. °C	40	20	20	40	40	40-90	40
Reaktionsdauer, St.	5½	4	4	16½	3	2	8½
Endbromzahl	2,0	-	-	1,0	1,2	0,6	4,0
Ausbeuten an Öl:							
Oberschicht auf Grundstoff 1) Gew.%	86	-	-	75	89	97	95
Konz.auf gelaugter Oberschicht, Gew.%	74	-	-	86	87	87	72
Idem auf Reaktionsoberschicht, Gew.%	73	-	-	78	84	86	71
Idem auf Grundst.1)	64	-	-	62	77	84	68
1) Grundst.=Olefin + Naphthalin							
Eigenschaften Öl:							
E 50	30	35	70	20	19	17	16
V_k 100°F, cS	482	526	1084	289	278	245	217
V_k 210°F, "	26,8	38,6	73,2	24,4	24,6	23,5	21,7
V.I.	85	113	118	111	115	118	120
Flammpunkt, PM geschl. °C	235	260	218	232	238	232	263
Farbe Union	2½	2-	2½+	4½+	1½	3	3½
Conradson Carbon R.	2,54	0,39	0,72	0,81	0,65	0,65	0,60
Asche, Gew.%	0,006	0	0	0,010	0	0	0,0004
d_4^{20}	0,892	0,881	0,877	0,890	0,887	0,885	0,884

Versuch Nr.	74	302	301	71 A	71 B	73 A	73 B
Analyse Öl:							
Mol.Gew. (Naphth.)	605	909	1206	696	595	693	748
Anilinpunkt	95,0	125,6	129,9	102,3	107,1	111,0	111,4
n_D^{20}	1,5080	1,4982	1,4942	1,5089	1,5055	1,5049	1,5031
d_4^{20}	0,8917	0,8810	0,8767	0,8904	0,8869	0,8854	0,8836
r^{20}	0,3343	0,3328	0,3322	0,3353	0,3347	0,3349	0,3346
Zugesetzter C in Aromat, %	21,5	10,8	10,8	21,5	21,5	21,5	21,5
Gefundener C in Id. %	21	18	13	23	15	16	20
Anzahl Seitenketten zugesetzt	4,9	7,6	7,2	2,9	2,9	2,3	2,3
Anzahl Seitenketten nach Molekulargew.	4,7	4,6	5,7	3,0	2,6	2,5	2,7
1) Vorlauf:							
Ausbeute, %	15	-	-	6,6	12	5,2	21
Naphth.% in Vorlauf	0	-	-	7,3	33	60	39
Eigenschaften:							
Bromzahl	-	-	-	11,0	14,7	0,0	29,0
Mol.gew. (Benzol)	287	-	-	231	210	283	269
Anilinpunkt	22,8	-	-	43,5	47,4	70,5	63,8
n_D^{20}	1,5210	-	-	1,4855	1,4722	1,4720	1,4687
d_4^{20}	0,8991	-	-	0,8423	0,8283	0,8258	0,8236
r^{20}	0,3387	-	-	0,3406	0,3382	0,3399	0,3379
C in Aromatring, %	46	-	-	31	25	21	22
Olefingehalt, %	-	-	-	13	18	0	42
Gehalt n_1, %	80	-	-	73	59	56	58
Auf Grundst.bezogen:							
Naphth. in Vorlauf 1), %	0	-	-	2,4	20	16	40
Olefin " " 2), %	-	-	-	1,1	2,7	0	11
Verbindung n_1 in Vorl.3) %	54	-	-	9	10	2,1	13

1) berechnet auf ursprünglich im Reaktionsgemisch anwesendes Naphthalin.
2) " " " " " anwesende Olefine.
3) " " " die max. aus der verwendeten Menge Naphthalin zu erhaltene Menge Verbindung n_1.

September 1943.

VII-D. AUSSCHEIDUNG UNERWÜNSCHTER KOMPONENTEN AUS DEN GRUNDSTOFFEN DER SPALTUNG ODER POLYMERISATION.

(Dr.Ir.H.A.van Westen)
(Drs.H.J.Tedema)

UNTERSUCHUNGSTHEMA: UNTERSUCHUNG VON SPALTDESTILLAT UND DARAUS ENTNOMMENEN FRAKTIONEN.

EINLEITUNG:

Frühere Untersuchungen (I-D-47) stellten heraus, dass die Stoffe, welche die Polymerisation von Rhenania Spaltdestillat V 1194 verzögern, hauptsächlich in dessen niederen Fraktionen vorkommen. Besonders die Fraktion 100/160°C polymerisierte sehr schlecht. Wir untersuchten nun inwiefern eine Behandlung mit Schwefelsäure dies zu verbessern vermochte. Wenn die verzögernde Wirkung durch besonders reaktive Olefine (β- und γ-Olefine, cyclische Olefine, usw.) verursacht wird, so könnte eine selektive Extraktion mit Schwefelsäure diese Komponenten entfernen und die Polymerisierbarkeit des Destillates verbessern.

ZUSAMMENFASSUNG DER UNTERSUCHUNG:

Bei einigen orientierenden Versuchen ergab sich, dass nur eine sehr bestimmte Konzentration der Schwefelsäure verwendbar ist. Wenn man 70%-ige oder stärkere benutzt, lösen sich alle Olefine. Beträgt die Konzentration 60% oder weniger, so wird nur ein geringer Prozentsatz der Olefine extrahiert. Wir haben deshalb Schwefelsäure von 65% Konzentration benutzt.

Vor den Polymerisationsversuchen wurden das Spaltdestillat an sich und die Fraktion 100/160°C mit 10 Vol.% 65%-iger H_2SO_4 extrahiert. Nach Abscheidung des Säureharzes wurden die Produkte wiederholt mit Sodalösung gewaschen und destilliert. Die Eigenschaften der Ausgangsstoffe und der extrahierten Produkte sind in Tabelle 1 zusammengestellt:

Tabelle 1.

	ganzes Spaltdest. V 1194		Fraktion 100/160°C von V 1194	
	vor Extr.	nach Extr.	vor Extr.	nach Extr.
Gew.% extrah.	-	3,7	-	4,3
d_4^{20}	0,765	0,763	0,740	0,738
n_D^{20}	1,4419	1,4403	-	-
Bromzahl (Mc Ilhiney)	105	106	138	142
Anilinpunkt, °C	40,0	41,7	23,7	25,0

Man würde erwarten, dass das spez.Gewicht zurückgehen würde, da die (schwereren) β-Olefine, usw. entfernt werden. Beim Gesamtspaltdestillat ist es jedoch gestiegen. Dies könnte auf eine relativ starke Aufnahme der leichtesten Olefine in die Schwefelsäure zurückgeführt werden. Der Brechungsindex hat jedoch normal zugenommen. Bromzahl und Anilinpunkt haben zugenommen, was eher auf eine Extraktion der höchstmolekularen Olefine hindeuten würde.

Die Daten der Polymerisationsversuche mit den extrahierten Produkten sind in Tabelle 2 mit denen der Ausgangsstoffe an sich zusammengestellt.

Tabelle 2.
Polymerisationsversuche mit wohl oder nicht mit H_2SO_4 xtrahierten Spaltdestillaten.

Versuch Nr.	33, 34 und 59	72	70	75
Grundstoff	Spalt-destill. V 1194 ganz	Spalt-destill. extrah.	V 1194 Fraktion 100-160 °C	V 1194 Fraktion 100-160 °C extrah.
Polymerisation				
Menge Grundstoff, g	1000	450	390	300
" $AlCl_3$ (Pernis),g	60	36	31	30
Gew.% $AlCl_3$	6	8	8	10
Reaktionstemperatur,°C	20	20	20	20
Reaktionszeit,-St.	10½	12	13	9
Endbromzahl	1,7	1,0	1,4	1,8
Ausbeuten				
Oberschicht auf Grundst. Gew.%	83	80	77	75
2.Konz.auf gelaugter Oberschicht, Gew.%	76	77	77	80
Idem auf Reaktions-oberschicht, Gew.%	72	71	73	74
Idem auf Grundstoff Gew.%	63	62	60	60
Eigenschaften 2.Konz.				
E 50	64	56	52	54
V_k 100°F, cS	1062	898	846	895
V^k 210°F, "	56,3	53,6	47,0	50,3
V.I.	105	105	104	106
Flammpunkt,PM geschl. °C	259	264	270	262
Farbe Union	3+	3½	1½-	1½
Conradson-Carbon	0,41	0,24	0,38	0,04
Asche, Gew.%	0	0,01	0	0
d_4^{20}	0,879	0,874	0,871	0,868

Zu dieser Tabelle ist folgendes zu bemerken:

a. Für die Daten des Gesamtspaltdestillates vor der Extraktion wurde der Mittelwert der vergleichbaren Versuche Nr.33, 34 und 59 genommen.

b. Polymerisation: Beim extrahierten Gesamtspaltdestillat war mehr $AlCl_3$ nötig und auch eine längere Reaktionsdauer. Bei der Fraktion 100-160 war nach der Extraktion mehr $AlCl_3$ benötigt bei einer etwas kürzeren Reaktionsdauer. Die Polymerisation wird deshalb durch Schwefelsäureextraktion bestimmt nicht besser, eher schlechter.

c. Ausbeuten: Die verschiedenen Zahlen der Ausbeuten zeigen nur kleine Differenzen vor und nach der Extraktion. Diese Differenzen sind bald positiv, bald negativ. Im grossen ganzen darf man wohl sagen, dass die Extraktion die Ausbeute der Polymerisation nicht beeinflusst. Man soll dabei jedoch wohl berücksichtigen, dass dies nur gilt für die auf die Menge Ausgangsstoff der Polymerisation berechneten Ausbeuten. Die Extraktion selbst vermindert die Ausbeute noch um 4 - 9% (siehe Tabelle 1). Bezogen auf das Spaltdestillat an sich oder auf die 100-160° Fraktion ist also die Gesamtausbeute nach der Extraktion bestimmt schlechter.

d. Eigenschaften: Wie aus Tabelle 2 ersichtlich, sind die Unterschiede in Eigenschaften vor und nach der Extraktion klein. Eine Ausnahme bildet nur der Conradson Carbon Rückstand, der durch die Extraktion bis auf die Hälfte reduziert wird. Von den anderen Eigenschaften fällt noch auf, dass das spez. Gewicht nach der Extraktion in beiden Fällen deutlich niedriger geworden ist. Dies kann ebenso wie die niedrige C.C.R.-Zahl einem weniger starken Verzweigungsgrad des Polymerisats nach der Raffinierung zuzuschreiben sein.

SCHLUSSFOLGERUNGEN:

Aus den obenerwähnten Versuchen lässt sich schliessen, dass durch Extraktion mit 65%-iger Schwefelsäure die Polymerisierbarkeit von Spaltdestillat V 1194 und von der Fraktion 100-160°C nicht verbessert wird. Die Ausbeute der Polymerisation selbst bleibt nach Extraktion dieselbe, aber die Extraktion gibt 4 - 9% Verlust. Der Conradson Carbon Rückstand des Polymerisates war nach der Extraktion bis zur Hälfte reduziert, die Dichte der erhaltenen Öle hatte etwas abgenommen. Die anderen Eigenschaften wiesen praktisch keine Veränderung auf.

001192 30/HBG
49

G E H E I M .

Amsterdemer Laboratorium der N.V. De Bataafsche
Petroleum Maatschappij

Monatsbericht über Oktober 1943

UNTERSUCHUNGEN ARBEITSPLAN RHENANIA OSSAG
MINERALOELWERKE A.G.

001193

SCHLÜSSEL

			Seite
I	A	Analyse und Kennzeichnung von festen Paraffinkohlenwasserstoffen	
	B	Analyse von Spaltdestillaten, Trennung von α, β, γ [illegible]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 Seifenzusatz	
III		Konstitution von Schmierölen	160-167
IV		Voltolisierung	
V		Papierleimung	
VI		Die kontinuierliche Herstellung von Kalkseifenfetten	8-10
VII		SYNTHESE.	
	A	Analyse und Kennzeichnung der Grundstoffe für die Spaltung der Grundstoffe für die Polymerisation der Syntheseöle	 16-22 23-25
	B	Spalten.	
		Einfluss der Grundstoffe und der Spaltbedingungen auf die Zusammensetzung und Polymerisationseignung der Spaltdestillate	XXXXX
	C	Polymerisieren.	
		Einfluss der Polymerisationsbedingungen und der Zusätze von flüssigem Kohlenwasserstoff- oder Nichtkohlenwasserstoffmaterial auf dem Polymerisationsvorgang und die Eigenschaften der Polymerisate	12-28

		Seite
D	Ausscheidung unerwünschter Komponenten aus den Grundstoffen der Spaltung oder Polymerisation	4-12
E	Gaspolymerisation	
F	Herstellung synthetischer Schmieröle auf anderem Wege als durch Spalten und Polymerisieren mit $AlCl_3$	

Oktober 1943.

001195

III. KONSTITUTION VON SCHMIERÖLEN.

(Dr.G.Verberg)

UNTERSUCHUNGSTHEMA: SYNTHESE VON REINEN KOHLENWASSERSTOFFEN.

Bereitung von 1-10-Di (p.heptylphenyl)dekan.

EINLEITUNG:

Das durch uns erhaltene 1.6-Dibromhexan (siehe Seite III-158) haben wir zur Bereitung von 1.6-Diphenylhexan bzw. 1.6-Di(p.methylphenyl)hexan nach der Reaktion von Fittig reagieren lassen mit Brombenzen bzw. p.Bromtoluen.

ZUSAMMENFASSUNG DER UNTERSUCHUNG:

Bereitung von 1.6-Diphenylhexan.

Diese Bereitung wurde ausgeführt nach dem Verfahren von van Alphen [1]), indem wir einer Mischung von 120 g Brombenzen, 90 g 1.6-Dibromhexan und 225 ml auf Natriumfaden getrocknetem Äther eine Menge von 40 g Natrium zusetzten. Nach Zusatz des Natriums setzte eine sehr heftige Reaktion ein, so dass der Kolben mit Eiswasser gekühlt werden musste. Darauf wurde der Kolben in ein Ölbad gestellt und langsam während 3½ Stunden erwärmt. Das Natrium ging dabei in eine hellblaue Masse über. Nach Abkühlung wurde die obere Flüssigkeitsschicht abgegossen, die blaue Masse wiederholt mit trocknem Äther gewaschen und sodann den vereinigten ätherischen Flüssigkeiten eine neue Menge Natrium in Scheiben zugesetzt. Darauf wurde noch 2 Stunden unter Rückfluss destilliert und filtriert. Von der wasserklaren Flüssigkeit wurde der Äther abdestilliert und dann der restliche Teil in Vakuum. Es destillierten 54 g (60%) farblose Flüssigkeit über; Siedepunkt$_{15}$ = 193-199°C; im Destillierkolben blieben 7 g gelbgefärbte Flüssigkeit zurück. Van Alphen erwähnt als Siedepunkt von 1.6-Diphenylhexan : Siedepunkt$_{14}$ = 197°C.

Wir dürfen annehmen, dass bei dieser Reaktion auch noch wohl andere Produkte entstanden sind, z.B. aus 1 Mol. Dibromhexan und Natrium : das Cyclohexan; und aus 2 Mol. Dibrombenzen : das Diphenyl.

Da wir den obigen Versuch nur als Vorversuch für die Bereitung von 1.6-Di(p.methylphenyl)hexan ausführten, haben wir das erhaltene Produkt nicht einer Rektifizierung unterworfen.

Bereitung von 1.6-Di(p.methylphenyl)hexan.

Diese Bereitung, die in der Literatur nicht beschrieben wird, wurde auf ähnliche Weise ausgeführt wie die oben angegebene Umsetzung, nämlich durch Zusatz einer Mischung von 80 g 1.6-Dibromhexan, 115 g p.Bromtoluen und 225 g getrocknetem Äther zu einer Menge von 40 g Natrium.

---

1) van Alphen, Rec.Trav.Chim.1940, 59, 580.

Gleich nach Zugabe des Natriums setzte eine sehr heftige Reaktion ein. Durch Kühlen mit Eis wurde die Reaktion im Zaum gehalten. Während einiger Stunden reagierte die Reaktionsmischung aus sichselbst weiter, und danach wurde noch eine Stunde unter Rückfluss destilliert. Der Kolbeninhalt war dunkelblau gefärbt.

Das Gemisch wurde wie folgt aufgearbeitet:

Der Kolbeninhalt wurde filtriert; der ungelöste Stoff wurde wiederholt mit Äther ausgewaschen. Nach Abdestillieren des Äthers wurde in Vakuum destilliert.

Wir erhielten: einen farblosen Vorlauf von 18 g, Siedepunkt$_{19}$ = 80-122°C und ein farbloses, blau fluoreszierendes Destillat Siedepunkt$_{7}$ = 180-194°C, das im Empfänger fest wurde. Weiter blieben im Destillierkolben 8 g flüssiger, viskoser, hellgelb gefärbter Rückstand zurück.

Das festgewordene Destillat wurde einige Male aus in Eis gekühltem Pentan umkristallisiert, bis ein Produkt, bestehend aus farblosen Nadeln, mit einem konstanten Schmelzpunkt (53.8 - 54.1°C) erhalten war (Ausbeute 26%).

Eine Elementaranalyse ergab die nachfolgenden Zahlen: C 89,92 bzw. 90,09% (ber.90,16%); H 9,87 bzw. 9,82% (ber.9,84%).

Es ist nicht deutlich, welche Produkte der Vorlauf und der Rückstand enthalten. Zwar erwähnt die Literatur, dass bei Einwirkung von Natrium auf p.Bromtoluen das p.p.-Ditolyl, ein fester Stoff mit einem Schmelzpunkt von 125°C, entsteht, aber wir haben dies nicht gefunden. Weiter kann bei dieser Reaktion erwartet werden, dass aus 1.6-Dibromhexan und Natrium Cyclohexan gebildet wird; danach haben wir jedoch nicht gesucht.

SCHLUSSFOLGERUNG:

Da die Umsetzung von 1.6-Dibromhexan mit p.Bromtoluen in einer schlechten Ausbeute verläuft, kommt es uns vor, dass das auf Seite III-156 beantragte Reaktionsschema auch für die Bereitung von 1.10-Di(p.heptylphenyl)-dekan keinen Erfolg haben wird. Wir werden deshalb eine ~~andere Methode zur Bereitung von 1.10-Di(p.heptylphenyl)~~ dekan ausprobieren.

001197

Oktober 1943.

III. KONSTITUTION VON SCHMIERÖLEN.

(Dr.G.W.Nederbragt)

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

EINLEITUNG:

Die Dampfspannungen von Dicetyläther, Äthylstearat, Methylstearat, Äthylpalmitat und Stearinsäure wurden bestimmt.

ZUSAMMENFASSUNG DER UNTERSUCHUNG:

Für die Bestimmung der Dampfspannungen der obengenannten Stoffe wurde der von Dr.Mazee in Bericht 8975 erwähnte Siedekolben mit langem, doppelwandigem Hals für das Thermometer benutzt. Nach Evakuieren mit einer Quecksilberdiffusionspumpe wurden durch Einlassen von Stickstoff, niedrige Drucke eingestellt, die in bezug auf das Vakuum der Diffusionspumpe mit einem Ölmanometer gemessen wurden. Der Siedekolben wurde in einem Metallbad derart erhitzt, dass der kondensierende Dampf das obere Ende des Thermometers erreichte.

Dampfspannung Dicetyläther

		$\frac{1}{T}$ =
248,5°C	0,00138 Ata	0,001917
262,5	0,00247	0,001867
278,6	0,00480	0,001813
298,0	0,01043	0,001751

Dampfspannung Äthylstearat

		$\frac{1}{T}$ =
150,1°C	0,00069 Ata	0,002363
163,9	0,00142	0,002288
179,0	0,00294	0,002212
192,8	0,00572	0,002146
201,3	0,00834	0,002108

Dampfspannung Methylstearat

		$\frac{1}{T}$ =
157,1°C	0,00126 Ata	0,002325
163,0	0,00228	0,002267
180,0	0,00421	0,002207
192,5	0,00752	0,002148
202,5	0,01164	0,002103

Dampfspannung Äthylpalmitat.

144,9°C	0,00143 Ata	$\frac{1}{T}$ = 0,002392
167,3	0,00448	0,002271
179,5	0,00799	0,002209
187,2	0,01144	0,002172
194,3	0,01573	0,002139

Dampfspannung Stearinsäure.

187,3°C	0,00162 Ata	$\frac{1}{T}$ = 0,002172
191,0	0,00204	0,002155
202,1	0,00381	0,002104
202,3	0,00381	0,002103
212,0	0,00614	0,002061
213,1	0,00841	0,002036
228,3	0,01312	0,001994
251,7	0,0343	0,001905

In Abb. 5876-1-B3 sind die Logarithmen der Dampfspannungen gegen die reziproken Werte der absoluten Temperaturen aufgetragen. Die Dampfspannungslinien in dieser Abbildung sind gerade oder nahezu gerade.

Stearinsäure hat dieselbe Bruttoformel wie Äthylpalmitat, doch die Dampfspannung beträgt durch weitgehende Assoziation zu Doppelmolekulen nur einen geringen Teil von der des Esters, z.B. bei 200°C nur 16,6%.

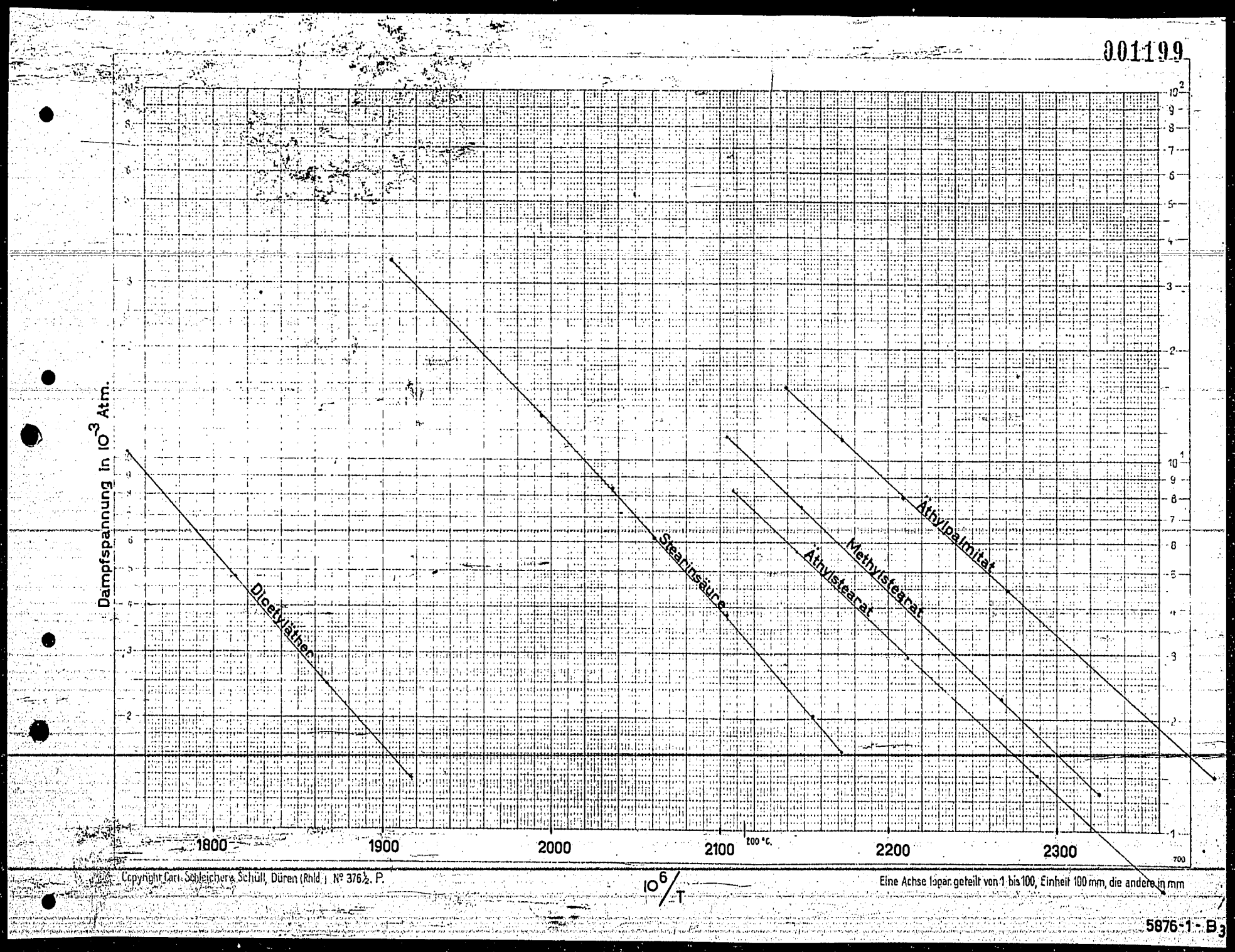
Äthylstearat hat eine Bruttoformel, die gerade zwischen der von Äthylstearat und Äthylpalmitat liegt; die Dampfspannungslinie liegt zwar zwischen der der beiden Äthylester, aber der von Äthylstearat ziemlich nahe. Im vorigen Bericht wurde für die Viskositäten die gleiche Beobachtung erwähnt.

Aus der Abbildung wurden Dampfspannungen abgeleitet für einige abgerundete Temperaturen, wobei auch Viskositäten bekannt waren:

	Temperatur	Dampf-spann.	Kin. Visk.
Dicetyläther	245°C	0,00116 A.	1,093 cS
	283	0,00578	0,864
Äthylstearat	180	0,00312	0,958
Methylstearat	180	0,00416	0,912
Äthylpalmitat	180	0,00824	0,825
Stearinsäure	200	0,00333	1,42

Die Viskositäten wurden früheren Berichten entnommen, mit Ausnahme von der Viskosität von Stearinsäure. Die dynamische Viskosität von Stearinsäure ist durch Bingham & Fornwalt auf 1,09 cp bei 200°C bestimmt worden. Durch Extrapolation von Daten aus Beilstein II, Seite 377, wurde die Dichte bei 200°C auf 0,77 g/cm3 geschätzt, wonach die kinematische Viskosität berechnet werden konnte. Die Daten

001199



Copyright Carl Schleicher & Schüll, Düren (Rhld.) № 376½. P.

Eine Achse logar. geteilt von 1 bis 100, Einheit 100 mm, die andere in mm

5876-1 - B_3

der Tabelle sind in Abb. 5876-2-B3 verarbeitet. Die aus dem Aprilbericht entnommene Linie stellt den Zusammenhang zwischen Dampfspannung und Viskosität für die sämtlichen normalen Paraffine dar. Die Punkte für den Äther und die Ester liegen dicht bei dieser Linie; für Stearinsäure ist die Abweichung jedoch gross. Die Viskosität von Stearinsäure bei einer gegebenen Dampfspannung ist höher als von einem normalen Paraffin. Da Stearinsäure ein Gemisch von Einzel- und Doppelmolekülen ist, sei bemerkt, dass auch ein Gemisch von normalen Paraffinen bei gegebener Dampfspannung eine grössere Viskosität hat als ein einziges Normalparaffin.

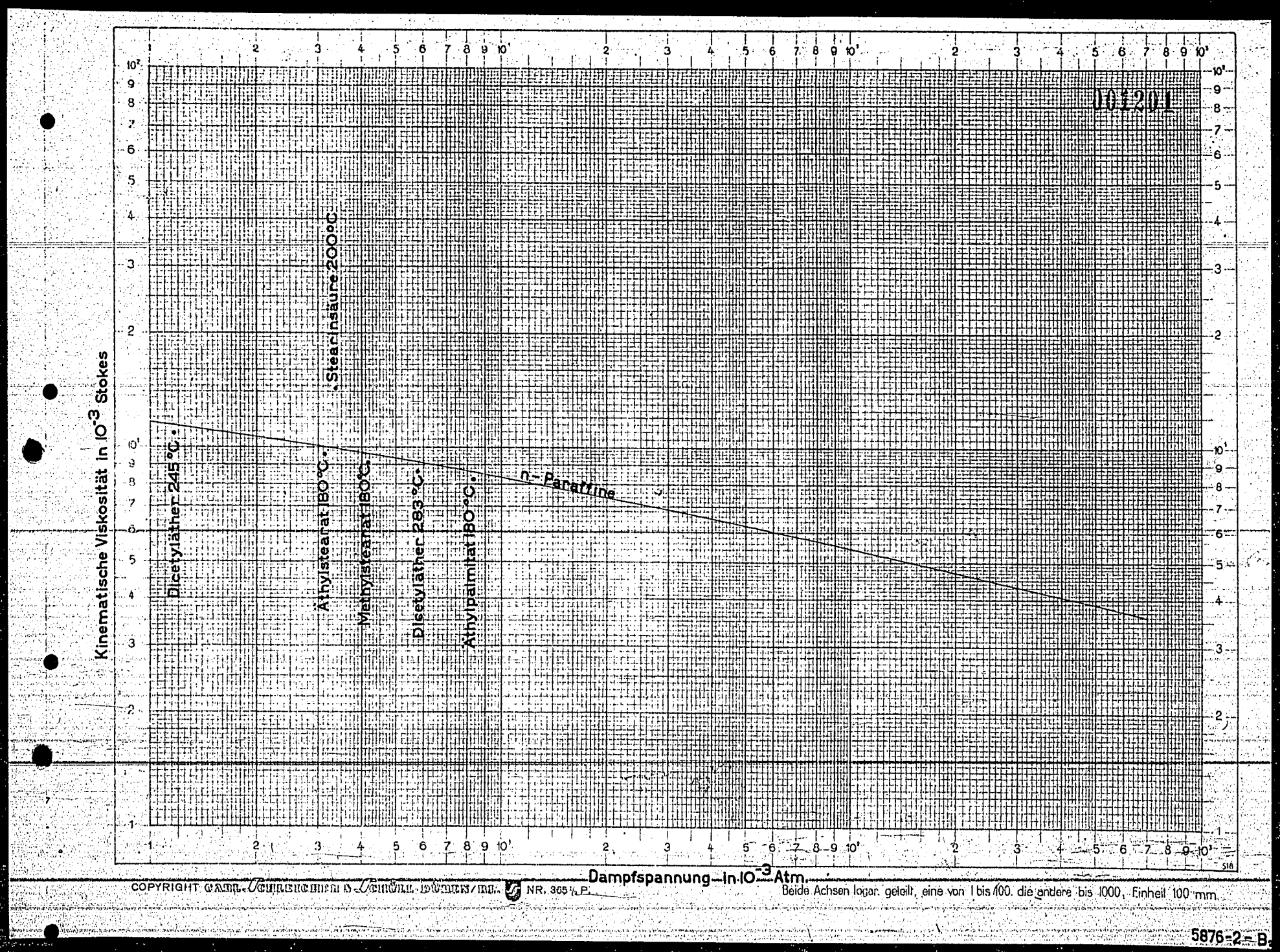
SCHLUSSFOLGERUNG:

Die untersuchten Äther und Ester sind, was Zusammenhang zwischen Dampfspannung und Viskosität betrifft, gleichwertig mit den normalen Paraffinen. Wie aus dem vorigen Bericht hervorgeht, stimmt auch der Viskositätsverlauf mit der Temperatur überein. Wenn Untersuchung von Oxydationsstabilität, Korrosivität, usw. keine unangenehmen Eigenschaften ans Licht bringt, könnten unverzweigte Äther und Ester sehr gute Schmiermittel sein.

GEPLANTE WEITERE UNTERSUCHUNG:

Der Viskositätsverlauf organischer Säuren wird studiert werden.

KODAK SAFETY FILM



COPYRIGHT CARL SCHLEICHER & SCHÜLL DÜREN/RHL. NR. 365 1/2 P.

Beide Achsen logar. geteilt, eine von 1 bis 100, die andere bis 1000. Einheit 100 mm.

5876-2-B

Oktober 943.

III. KONSTITUTION VON SCHMIERÖLEN.

(M.J.van der Zijden)

UNTERSUCHUNGSTHEMA: MESSVERFAHREN FÜR OXYDATIONSBESTÄNDIGKEIT UND KORROSION.

OXYDATIONSBESTÄNDIGKEIT.

Mit einem Penna Bright Stock und einem synthetischen Bright Stock (Viskosität E 50 etwa 33 bzw. etwa 47) führten wir einige Versuche mit der Oxydationsapparatur aus.

Bei jedem Versuch wurden zwei Aluminiumschalen und zwei guszeiserne Schalen mit 15 cc Penna bzw. synthetischem Bright Stock gefüllt. Die Versuche erfolgten an der Luft bei 300°C. Sobald das Öl, infolge Verdampfung und Oxydation, so stark eingedickt war, dass die Drehkugel fast in der Mitte der Schale liegen blieb, wurde der Versuch mit der betreffenden Schale beendet und diese entfernt. Es stellte sich heraus, dass die Viskosität dieser Öle bei 300°C sich lange Zeit nur wenig änderte (die Kugelbahn behielt nahezu den ursprünglichen Durchmesser), wonach eine ziemlich plötzliche Verdickung auftrat und der Versuch nach etwa einer halben Stunde beendet werden musste.

Als der Versuch zu Ende war, bestimmten wir von den gealterten Ölen den Verdampfungsverlust. Zu gleicher Zeit versuchten wir die Säurezahl, die Verseifungszahl und den Prozentsatz unlösliche Teile in aromatfreiem Benzin 60/80 zu bestimmen. Diese letztgenannten Bestimmungen stossen auf die Schwierigkeit, dass die gealterten Öle bei Zimmertemperatur eine etwas gummiartige Konsistenz zeigten und sich sehr schwer in ein Lösungsmittel wie Alkohol/Benzol oder Benzin 60/80 in feinen Teilen verteilen liessen.

Die Säure- und Verseifungszahlen müssen denn auch derart betrachtet werden, dass sie nur die Grössenordnung angeben.

Die Bestimmungen des Prozentsatzes unlösliche Bestandteile in aromatfreiem Benzin 60/80 waren nicht durchführbar. Wenn das oxydierte Öl in Benzin gebracht wird, quillt das Produkt gelatinartig. Bei kochen an einem Rückflusskühler löst sich zwar ein Teil auf, aber es bleiben schleimige Teilchen zurück, die sowohl einen Papier- wie einen Asbestfilter gleich verstopfen.

Die Versuchsresultate waren wie folgt:

Penna Bright Stock TMC 1257

	Versuch beendet nach		Verdampfungsverlust	
	Versuch 1 St.	Versuch 2 St.	Versuch 1 Gew.%	Versuch 2 Gew.%
Al-Schale (Nr. 5)	$25\frac{2}{3}$	$24\frac{1}{3}$	33.6	34.3
" " (" 7)	30	$29\frac{1}{3}$	31.6	33.6
Fe- " (" 6)	$19\frac{2}{3}$	$19\frac{1}{3}$	34.0	34.3
" " (" 8)	$24\frac{1}{3}$	$25\frac{1}{3}$	30.3	31.3

Synth. [redacted] Bright Stock TMC 9702

Al-Schale (Nr. 1)	26	23	24.0	26.3
" " (" 3)	$27\frac{3}{4}$	27	23.7	24.7
Fe- " (" 2)	27	$26\frac{1}{2}$	23.0	23.3
" " (" 4)	$26\frac{1}{4}$	$25\frac{2}{3}$	23.0	23.0

Bei der Beurteilung der Duplizierbarkeit soll man die nicht vollkommene Temperaturgleichheit der verschiedenen Schalen berücksichtigen. Die durchschnittlichen Temperaturen während obenerwähnter Versuchen waren wie folgt:

Schale Nr.	1	2	3	4	5	6	7	8
Temperatur, °C.	300	297	294	300	300	310	288	300

Es ist klar, dass die Schalen, deren Temperatur merklich von 300°C abweicht (nämlich Nr. 6 und 7) auch abweichende Versuchszeiten aufweisen. Die Zeiten, wonach wir einen Versuch als beendet betrachten können, sind weiter ziemlich gut duplizierbar. Dies ist auch bei dem Verdampfungsverlust der Fall. Weiter stellten wir fest, dass es, wenigstens für diese Öle, keinen Unterschied zwischen Aluminium- und guszeisernen Schalen gibt.

Die von den Mustern aus Versuch 1 bestimmten Säure- und Verseifungszahlen, waren wie folgt:

Penna Bright Stock

	Säurezahl	Verseifungszahl
Al-Schale (Nr. 5)	8	58
" " (" 7)	9	55
Fe- " (" 6)	7	57
" " (" 8)	8	57

Synth. Bright Stock

	Säurezahl	Verseifungszahl
Al-Schale (Nr. 1)	9	51
" " (" 3)	7	47
Fe- " (" 2)	9	43
" " (" 4)	7	48

Auch bei den Säure- und Verseifungszahlen besteht kein wesentlicher Unterschied zwischen Aluminium- und guszeisernen Schalen.

SCHLUSSFOLGERUNG:

Die entwickelte Oxydationsapparatur gibt, wenn die Temperatur der Schalen gleich ist, bei den von uns gewählten Kriterien genügend duplizierbare Werte.

Bei einigen Versuchen wurden zwischen Penna Bright Stock und synthetischem Bright Stock weder in der Oxydationszeit, nach der starke Verdickung auftrat, noch in der Säure- und Verseifungszahl der gebildeten Produkte Unterschiede gefunden. Wohl wurde eine Differenz in Verdampfungsverlust festgestellt, was auf Grund des Unterschiedes in gesamter Flüchtigkeit zu erwarten war.

Weiter zeigte das Oxydationsprodukt von synthetischem Bright Stock bei Zimmertemperatur mehr gummiartige elastische Eigenschaften als das Oxydationsprodukt von P. Bright Stock, das eine härtere Konsistenz hatte. Doch war das erste Produkt weniger klebrig als das oxydierte Penna Bright Stock.

GEPLANTE WEITERE UNTERSUCHUNG:

Wir werden versuchen die noch bestehenden Temperaturunterschiede zwischen Schale 6 und 7 zu beseitigen. Weiter werden wir noch einige andere Mineralöle untersuchen.

KORROSION.

Wegen einiger kleinerer Abänderungen und Reparaturen an den Heizelementen wurden diesen Monat keine Versuche ausgeführt.

Oktober 1943.

VI. DIE KONTINUIERLICHE HERSTELLUNG VON KALKSEIFENFETTEN.

(Dipl.Ing.R.de Bruyn)

EINLEITUNG:

Die im Augustbericht angegebenen geplanten Arbeiten wurden ausgeführt.

Es wurde ein 15% Fett mit 2 Molen Wasser pro Mol. Seife gemacht, das, soweit Analysendaten vorliegen, gute Eigenschaften hat. Damit ist jedenfalls bewiesen, dass das gewählte Prinzip der kontinuierlichen Herstellung ausführbar ist.

ZUSAMMENFASSUNG DER UNTERSUCHUNG:

Beim Ausprobieren der Kühlung in den Rührwerken, worin das Fett zustandekommt und wobei nur Öl durchgepumpt wurde, zeigte sich, dass die Wärmeverluste viel grösser waren als wir berechnet hatten, dass sogar Wärme zugeführt werden musste um eine Ablasstemperatur von 80°C zu erhalten, obschon die Höchsttemperatur von den Kühlern nahezu 200°C betrug.

Damit hatten die Thermostaten, in denen das Zirkulationsöl der Kühler durch eine kochende Flüssigkeit auf Temperatur gehalten werden sollte, ihren Sinn verloren.

Da nun ausserdem diese Art der Temperaturreglung sich als sehr träge erwies, wurde beschlossen zur einfachen Zirkulation mit heissem Öl überzugehen, was durch eine geringe Änderung der Thermostaten möglich ist. Es werden dazu die Ölspiralen aus den Gehäusern entfernt, während die Rückflusskühler und die Barostaten zu Aufrechterhaltung der Dampfspannung, bei denen die Flüssigkeiten bei den erwünschten Temperaturen kochen, in Wegfall kommen.

Es bedeutet dies in der Bedienung eine starke Vereinfachung.

Es zeigte sich weiter, dass die Temperatur des ~~Verdünnungsöls, welches im Wartetank bis zu 200°C erhitzt~~ werden kann, bis zum ersten Kühler, worin Stammfett und Verdünnungsöl gemischt werden, durch Leitungsverluste auf 100°C herabsinkt, wodurch die durchschnittliche Temperatur in genanntem Kühler zu niedrig wird.

Wir wollen nun einen Teil der elektrischen ~~Dich-~~ ~~tungen~~ von dem Wartetank auf die Leitung überbringen.

Bevor wir diese Änderungen anbringen liessen wollten wir aber versuchen zuerst ein 15% unverdünntes Fett mit dem vollen Verseifungswasser herzustellen um dabei sich zeigende etwaige sonstige Fehler in der Apparatur zugleich mitbeheben zu können.

Wir dürften dabei erwarten die erwünschten Temperaturen in den Kühlern erreichen zu können, weil ein Fett eine sehr schlechte Wärmeleitfähigkeit hat.

Diese Annahme hat sich vollends bestätigt. Zwar traten beim ersten Versuch einige Störungen auf. Unter andern frass das Endventil sich zweimal fest und brach zweimal eine Drucksicherheit, wodurch die ganze Apparatur sich entleerte, aber später wurde ein gutes Fett erhalten.

Beim zweiten und dritten Versuch lief die Apparatur nach der Einstellung etwa 5 Stunden einwandfrei. Die Analysendaten des Musters sind noch nicht vollständig. Folgende Ergebnisse wurden aber schon erhalten:

2. Versuch.

Zeit des Musterziehens	Säuregrad	Penetration Unworked	Worked
13 Uhr	0,12	233	252
14 "	0,19	251	259
15 "	0,23	237	250
16 "	0,09	246	272
17 "	0,00	222	247

3. Versuch.

13 Uhr	0,26	209	238
14 "	0,28	209	244
15 "	0,30	237	256
16 "	0,37	242	261
17 "	0,34	250	266

Es zeigte sich also, dass der Säuregrad innerhalb der zulässigen Grenzen blieb, was unsere Befürchtungen, dass man eine Kalk-Ölmischung schwerlich genau dosiert verpumpen kann, vorläufig weggenommen hat.

Die Schwankungen in der Penetration sind zu gross. Die in Spezifikationen zulässigen Schwankungen werden meistens in der Höhe von 20 Punkten angegeben. Wir sollten uns aber nicht eher zufrieden geben, bis wir die Unterschiede in der Penetration worked auf 10 Punkte herunter gedrückt haben und der Unterschied in Penetration worked und unworked nahezu verschwunden ist.

Wenn man die erhaltenen Analysendaten besieht, erscheint das nicht unmöglich, wenn wir die Temperatur des Kühlwerks besser konstant halten können.

Ein diesbezüglich geprüftes Muster enthielt keinen freien Kalk. Farbe und Glanz des Fettes waren sehr gut. Die Transparenz des Musters war für ein Fett mit zwei Molen Wasser pro Mol. Seife auffallend gut.

Die Wassergehalte der Muster sind noch nicht ermittelt.

Nach dem dritten Versuch wollten wir ein 15% unverdünntes Fett kochen unter einschalten des Trockners um zu versuchen ein völlig transparentes Fett herzustellen.

Dieser Versuch musste leider abgebrochen werden. Der Antrieb der Zirkulationspumpe, die das Öl zur Erwärmung der Apparatur rundpumpt versagte, wodurch eine Überhitzung des Ofens und damit ein Durchschmelzen der elektrischen Wicklungen auftrat.

Es wurde nun beschlossen sämtliche geplante Änderungen zugleich mit der jetzt nötigen Reparatur ausführen zu lassen.

SCHLUSSFOLGERUNG:

1. Die Versuche haben uns gelehrt, dass es möglich ist sowohl zu verseifen als zu hydratieren unter einem höheren Druck als die auftretende Wasserdampfspannung.
2. Es sieht danach aus, dass es möglich sein wird, eine Kalk-Öl Mischung und Fettsäure mit so gleichmässigem Verhältnis unter Gegendruck zu verpumpen, dass ein genügend konstanter Säuregrad erreicht wird.

GEPLANTE WEITERE UNTERSUCHUNG:

Die Monostaten der Kühler sollen in einfachen Ölöfen verwandelt werden. Die Leitung des Verdünnungsöls ~~muss gewickelt werden und der defekte Ofen reoeriert~~ werden. Die Stopfbüchsen der Kühler sollen mit einer besseren Packung versehen werden.

Dann wollen wir die gemachten Versuche wiederholen um zu einer konstanten Penetration zu kommen.

Schliesslich soll der Trockner eingeschaltet werden um ein völlig transparentes Fett herzustellen.

Die bereits erhaltenen Muster sollen noch auf Stabilität untersucht werden.

KODAK SAFETY FILM

Oktober 1943.

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

(Dr. J. J. Loendertse)

UNTERSUCHUNGSTHEMA: ANALYSE UND KENNZEICHNUNG EINIGER RHENANIA PARAFFINE.
(Fortsetzung von Seite VII-A-15).

EINLEITUNG:

Im Augustbericht (Seite VII-A-1 ff.) wurde die Untersuchung der Rhenania Paraffine V 1207, V 1208 und V 1209 nach der Methode von Gross & Grodde besprochen, wobei festgestellt wurde, dass die erhaltenen Hart- und Weichparaffinfraktionen deutliche Unterschiede sowohl in Molekulargewicht wie in zyklischen Charakter aufwiesen. Gleichzeitig wiesen wir darauf hin, dass die Paraffinuntersuchung (wenigstens zu unserem Zweck) nicht vollständig war, wenn nicht gleichzeitig die Eigenschaften der bei der Scheidung nach Gross & Grodde erhaltenen "Öle" bestimmt würden. Die Analyse der "Öle" aus V 1207, V 1208 und V 1209 ist nunmehr vorgenommen und nachstehend beschrieben.

Im Septemberbericht (Seite VII-A-10 ff.) wurde die Erweiterung der Untersuchung der Hart- und Weichparaffinfraktionen aus V 1207, V 1208 und V 1209 in der Richtung der genauen Gruppenanalyse und der Waterman-Analyse erwähnt. Dabei lag die Absicht vor einerseits eine klare Einsicht in die Bedeutung der für diese Produkte gefundenen Zahlen für Ringwert und Asymmetriewert zu gewinnen, anderseits Material zur Kontrolle und Revision der Waterman Analyse zu sammeln. Diese Untersuchung ist beendet und das Ergebnis nachstehend beschrieben.

Ausser durch Analyse der Paraffinfraktion versuchten wir auch eine Einsicht in die Bedeutung der Ringwertzahlen zu erhalten durch Vergleich des Ringwertes mit dem zyklischen Charakter einer grossen Anzahl vollständig hydrierter Erdölfraktionen (der zyklische Charakter wurde in diesem Falle bestimmt durch genaue Elementaranalyse und Molekulargewichtsbestimmung). Es konnte ein deutlicher Zusammenhang zwischen Ringwert und Anzahl Ringe pro Molekül bzw. Prozentsatz der C-Atome in Naphthenstruktur festgestellt werden. Nachstehend wird hierauf weiter eingegangen und gleichzeitig geprüft in welchem Masse der Ringwert durch einen eventuellen Aromatgehalt der Produkte beeinflusst wird.

ZUSAMMENFASSUNG DER UNTERSUCHUNG:

1. Mit Rücksicht auf die geringen Mengen Produkt, die für die Untersuchung der Öle aus V 1207, V 1208 und V 1209 zur Verfügung standen, begnügten wir uns mit der Anwendung der Waterman-Analyse in der Ausführung der "Sundry Methods Book" Methode Z 18. Um daneben ausser dem Ringwert auch noch den Asymmetriewert berechnen zu können, wurde ausserdem der Erstarrungspunkt bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Wie zu erwarten war, hatten die Öle unter einander ziemlich stark auseinandergehende Molekulargewichte; die Unterschiede in zyklischem Charakter dagegen sind nicht besonders gross. Die Öle besitzen noch einen ausgesprochen paraffinischen Charakter.

Tabelle 1.

Öl aus	n_D^{20}	d 20/4	Spez. Refr. 20°C.	Anil. punkt °C.	Mol. Gew. m	Erst. punkt Ep °C	E 18; % der C-Atome in			Ringwert aus d und m	Asymmetriewert aus Ep und m
							Paraff. Strukt.	Naphth. Strukt.	Aromat Strukt.		
Spindelölparaff., V 1207	1,4726	0,8499	0,3290	90,2	350	10-12	68	25	7	58	23
Leichtes Maschinölparaff. V 1208	1,4913	0,8868	0,3268	95,6	386	4-5	63	28	9	83	41
Schweres idem V 1209	1,4955	0,8960	0,3257	101,4	460	5-6	63	28	9	84	49

2. Die Hydrierung und die Analyse der Hart- und Weichparaffinfraktionen aus V 1207, V 1208 und V 1209 ist in genau derselben Weise fortgesetzt wie im vorigen Monatsbericht beschrieben.

Die Ergebnisse der Analyse und der Berechnung von Ringwert, Asymmetriewert, Anzahl Ringe pro Molekül und Anzahl Verzweigungen sind in Tabelle 2 zusammengestellt. Dabei ist zu bemerken, dass wir die Daten für die hydrierte Weichfraktion aus V 1209 von geringer Bedeutung erachten: während der Hydrierung ist das Glasgefäss im Autoklav gesprungen, wodurch höchstwahrscheinlich Verunreinigung des Produktes aufgetreten ist.

Bei den übrigen Produkten wurde nach der Hydrierung (bzw. Sulfonierung) immer mit Hilfe der früher erwähnten Reaktion mit Formaldehyd und Schwefelsäure die Anwesenheit von Aromaten kontrolliert; die Reaktion war immer negativ.

Aus dem gesammelten Material lässt sich folgendes schliessen:

a) Die Hydrierung (bzw. Sulfonierung) hat die untersuchten Produkte was ihren Ringwert und Asymmetriewert anbelangt, nicht nennenswert geändert. Die nach Gross & Grodde erhaltenen Hart- und Weichparaffinfraktionen sind also, wenn auch nicht immer ganz aromatfrei, doch bei der Scheidung insofern von Aromaten (und etwaigen störenden fremden Elementen) befreit, dass R_w und A_w davon praktisch keinen Einfluss mehr erfahren.

b) Der aus den Diagrammen der Waterman-Analyse gefundene zyklische Charakter der hydrierten Paraffinfraktionen weicht merklich vom wirklichen (aus dem Wasserstoffgehalt abgeleiteter) zyklischen Charakter ab; m.s.W. der Zusammenhang zwischen Wasserstoffgehalt und spezifischer Refraktion, der den Waterman-Diagrammen zu grunde liegt, ist für diese Paraffinfraktionen nicht befriedigend. Ein deutliches Bild der Grösse dieser Abweichung gibt Abb. 5876-3-A4; bei Anwendung der Waterman-Analyse auf Paraffine findet man einen Prozentsatz Kohlenstoffatome in Naphthenstruktur, der 5 bis 6% zu niedrig ist, das heisst also dass man Paraffine die 5-6% Kohlenstoffatome in Naphthenstruktur enthalten nach den Waterman-Diagrammen ringenfrei findet.

Eine Revision der Waterman-Diagramme für gesättigte Fraktionen im allgemeinen folgt binnen kurzem.

Die Übereinstimmung zwischen der aus dem Ringwert - mittels unserer Diagramme - abgeleiteten und der wirkliche Anzahl Ringe pro Molekül ist zufriedenstellend.

c) Ebenso wie die Asymmetriewerte lässt die Vergleichung der Anzahl Ringe pro Molekül nach dem spezifischen Parachor mit der wirklichen Ringenanzahl einen sehr niedrigen Verzweigungsgrad der Produkte erwarten. Die negativen Werte für die Anzahl tertiärer C-Atome pro Molekül deuten darauf hin, dass gleichzeitig mit der Revision der Diagramme betr. den Zusammenhang zwischen spezifischer Refraktion, Molekülargewicht und Anzahl Ringe pro Molekül auch die entsprechenden spezifischen Parachor-Diagramme zu revidieren sind.

d) Schliesslich kann noch bemerkt werden, dass die spezifische Dispersion der Paraffinfraktionen auch nach vollständiger Sättigung noch 98-99 beträgt, während diese für gesättigte Öle unserer Erfahrung gemäss meistens 96-97 ist. Dies kann von Bedeutung sein für die richtige Beurteilung des Sättigungsgrades von nahezu gesättigten Erdölprodukten auf Grund von Dispersionsdaten.

001211

3. Der im Septemberbericht (Seite VII-A-12) angegebene Zusammenhang zwischen Ringwert, Molekulargewicht und Prozentsatz C-Atome in Naphthenstruktur konnte näher bestätigt werden an Hand einiger Daten für hydrierte Erdölfraktionen, die dem bekannten Werk des "Bureau of Standards" in Washington betreffend die Untersuchung eines Midcontinent Öles entnommen wurden +).

Die Prozentsätze C-Atome in Naphthenstruktur aus der spezifischen Refraktion und dem Molekulargewicht (Waterman-Diagramm) sowie diejenigen aus dem Ringwert und Molekulargewicht sind neben einander in Tabelle 3 aufgenommen; sie stimmen auch hier innerhalb 1-2% überein.

In Tabelle 4 ist für einige aromathaltigen Öle die Veränderung angegeben, welche der Ringwert bei Hydrieren erfährt. Das Zahlenmaterial betrifft sowohl Öle von verschiedenem Typus aus unserer eigenen Sammlung wie Literaturdaten +). Die Veränderung ist ausgedrückt pro % C in Aromatstruktur.

Aus Tabelle 4 ist ersichtlich, dass das "Inkrement" von 1% C in Aromatstruktur zum Ringwert nicht konstant ist und in unserem Fall zwischen 1,4 und 2,1 schwankt.

SCHLUSSFOLGERUNG:

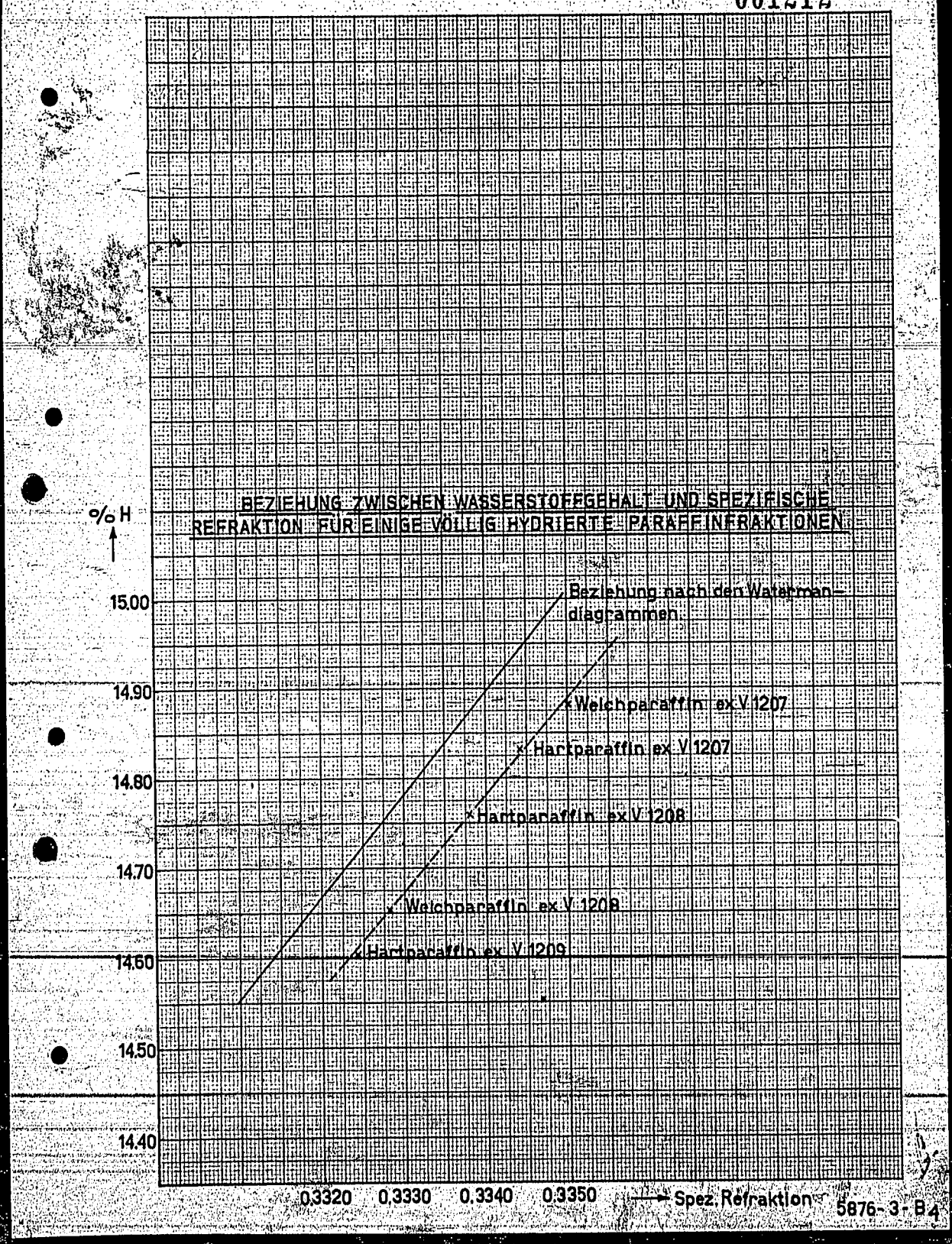
Die Untersuchung der bei der Scheidung nach Gross und Groddè aus den Rhenania Paraffinen V 1207, V 1208 und V 1209 erhaltenen Öle wies nach, dass diese wohl erheblich in Molekulargewicht, doch nicht wesentlich in chemischer Zusammensetzung differierten.

Eine eingehende Untersuchung der Hart- und Weichparaffinfraktionen aus V 1207, V 1208 und V 1209 ergab, dass die Scheidung nach Gross & Groddo Produkte lieferte, die genügend aromatfrei sind für eine richtige Beurteilung auf Grund von Ringwert- und Asymmetriewertergebnissen. Die Untersuchung lehrte auch, dass Anwendung der Waterman-Analyse auf Paraffine einen Wert für den Prozentsatz der C-Atome in Naphthenstruktur gibt, der 5 bis 6% zu niedrig ist. Die Paraffinfraktionen waren nicht oder praktisch nicht verzweigt. Hydrierung von aromathaltigen Produkten senkt den Ringwert um 1,4 bis 2,1 pro % C in Aromatstruktur.

+) B.J.Mair und C.B.Willingham, J.Res.Nat.Bureau of Standards 1938, 21, 573.

001212

BEZIEHUNG ZWISCHEN WASSERSTOFFGEHALT UND SPEZIFISCHE REFRAKTION FÜR EINIGE VÖLLIG HYDRIERTE PARAFFINFRAKTIONEN



GEPLANTE WEITERE UNTERSUCHUNG:

Prüfung des Einflusses der Versuchsbedingungen auf die Ergebnisse der Scheidung nach Gross & Groddo.

Revision der Waterman-Diagramme für gesättigte Produkte; Vermehrung des Zahlenmaterials mit Daten von einigen Paraffinen anderer Herkunft.

Sammeln von Zahlenmaterial zur Feststellung welchen Anteil der zyklische Charakter an den Ergebnissen für den Asymmetriewert hat; Prüfung des Einflusses des Verzweigungsgrades an sich auf den Asymmetriewert.

Anpassung der Parachormethode zur Bestimmung des Verzweigungsgrades an die abgeänderten Waterman-Diagramme für gesättigte Produkte.

Mit Tabellen.

001214

Tabelle 2.

Produkt	n_D^{70}	d 70/4	Anilin-punkt °C	Mol. Gew.	Elem. Zusamm. % H	Elem. Zusamm. % C	Dispers. x10⁴ $n_F - n_a$	Dispers. x10⁴ $\frac{n_F - n_a}{d}$	Oberfl.-spann. Dynes/cm (70°C)	Spez. Parachor $(20°)_4$	Spez. Refr. (20°)	Erstarr.-punkt °C	Ring-wort aus d & n	Asymm.-wort aus E und m^P	Anzahl Ringe pro Mol. aus % H.	aus Ring-wort	aus Water-man-D.	aus spez. Para-chor	Anzahl tert. C-Atome pro Mol.
Spindelölparaff. V 1207																			
Hartfraktion vor Hydrierung	1.43133	0.7717	117.9	353	–	–	–	–	–	–	0.3345	53	3	1	–	0.09	0.00	–	–
Hartfraktion nach "	1.43162	0.7723	118.2	362	14.83	85.10	76.0	98.4	26.27	2.921	0.3344	53	3	1	0.02	0.09	0.00	0.01	0
Weichfraktion vor Hydrierung	1.42841	0.7661	111.5	320	14.85	85.08	75.4	98.4	–	–	0.3349	41	2	4	0.10	0.05	0.00	–	–
Weichfraktion nach "	1.42822	0.7657	111.8	314	14.88	85.06	75.5	98.6	25.71	2.931	0.3350	41	3	3	0.16	0.08	0.00	0.02	0.4
Leichtes Masch.-Ölparaff. V 1208																			
Hartfraktion vor Hydrierung	1.43532	0.7798	123.0	407	14.76	85.13	76.7	98.4	–	–	0.3336	(60)*)	4	2	0.06	0.14	0.00	–	–
Hartfraktion nach "	1.43527	0.7794	123.8	407	14.76	85.12	77.0	98.8	27.20	2.92[illegible]	0.3338	59	4	2	0.06	0.14	0.00	0.07	0
Weichfraktion vor Hydrierung	1.4373	0.7855	117.9	392	14.58	85.17	77.3	98.6	27.02	2.892	0.3325	42	12	13	–	–	–	–	–
Weichfraktion nach "	1.43690	0.7845	119.9	383	14.64	85.28	76.5	97.5	–	–	0.3327	–	12	13	0.38	0.38	0.15	–	–
Weichfraktion nach Hydr. + Sulf.	1.43688	0.7842	(118.9)*)	380	14.65	85.27	77.0	98.2	26.94	2.895	0.3328	42	12	13	0.36	0.38	0.15	0.33	0
Schweres Masch.-Ölparaff. V 1209																			
Hartfraktion vor Hydrierung	1.44139	0.7856 (80°)	129.1	493	–	–	–	–	–	–	0.3325	65	8	7	–	0.33	0.00	–	–
Hartfraktion nach "	1.44092	0.7914	129.2	495	14.60	85.30	78.3	98.9	28.17	2.901	0.3324	65	7	7	0.31	0.29	0.00	0.02	0.3
Weichfraktion vor Hydrierung	1.44719	0.8043	122.8	475	–	–	81.2	100.9	–	–	0.3311	395	22	24	–	0.85	0.45	–	–
Weichfraktion nach "	1.44725	0.8041	(128.9)*)	–	14.34	85.45	78.0	97.0	27.50	2.840	0.3312	385	–	–	–	–	–	–	–

+) $dp/dt = 2 \times 10^{-4}$ pro °C (siehe auch Note in Tabelle 1 September [illegible]).

*) nicht sehr genau bekannt.

001215

Tabelle 3.

Hydr.Öl +)	Mol.Gew.	% C-Atome in Naphthenstruktur	
		nach Waterman-Diagr.	aus R_w und Mol.Gew.
B-19-H	329	67	etwa 69
C-20-H	353	66	67
C-(26+27)-H	376	59	59
C-30-H	384	55	54
C-33-H	393	49	49
C-35-H	396	45	44
C-37-H	402	39	40
C-24-H	417	30	31
E-25-H	455	49	etwa 50

+) B.J.Mair & C.B.Willingham, J.Res.Nat.Bureau of Standards 1938, 21, 573.

Tabelle 4.

Öl	Mol.Gew.	% C in Aromatstruktur	Rückgang in R_w bei Hydr. pro % C in Arom.strukt.
Tarakan I	305	36	1,7
vorhydriert	309	32^5	1,7
Id. 1/3 hydr.	305	22	1,8
" 2/3 "	302	13	2,0
Tarakan II	248	28	1,6
Penna IV	297	9	1,4
Penna VI	428	9	1,6
Southern V	343	24	2,1
Bilik IV	299	10	1,4
Bilik VII	480	13	1,9
Oklahoma V	474	14^5	1,8

Oktober 1943.

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

(Ir.J.Verheus)

UNTERSUCHUNGSTHEMA: UNTERSUCHUNG DER STRUKTUR DER IN SPALTDESTILLATEN VORKOMMENDEN UNGESÄTTIGTEN VERBINDUNGEN.

Analyse von Fraktionen von Rhenania und Balik Papan Spaltdestillaten mittels des Raman-Spektrums (Dr.J.Beintema).

EINLEITUNG:

Bei der vergleichenden Untersuchung von Plateau- und Übergangsfraktionen aus einem "guten" und einem "schlechten" Spaltdestillat sind bis heute keine deutlichen Unterschiede hervorgetreten. Sowohl was die Oxydationsgeschwindigkeit mit Peressigsäure betrifft wie in bezug auf die Lage der physikalischen Konstanten wie Brechungsindex, Dichte u.dgl. weisen übereinstimmende Fraktionen grosse Ähnlichkeit auf. Weiter wiesen die Eigenschaften der Plateaufraktionen darauf hin, dass diese hauptsächlich aus unverzweigten α-Alkenen bestehen. Die Struktur des Kohlenstoffskeletts wurde durch Vergleichung der physikalischen Konstanten der hydrierten Plateaufraktionen mit denen der betreffenden n.Alkane bestätigt. Es lag in der Absicht mit Hilfe des Raman-Spektrums einiger Plateaufraktionen (auch nach Hydrierung) diesen Resultaten, wenn möglich, neuen Anhalt zu geben und gleichzeitig zu prüfen, ob auf diesem Wege vielleicht Differenzen zwischen dem guten und dem schlechten Spaltdestillat hervortreten würden.

ZUSAMMENFASSUNG DER UNTERSUCHUNG:

Der benutzte Spektrograph war ein Zeiss Qu 24 Quarzspektrograph. Als Lichtquelle diente eine Quecksilberlampe; zur Erregung des Raman Spektrums wurde die blaue Linie (4358 Å) angewandt.

Die zu untersuchende Flüssigkeit wurde in eine Raman Küvette eingebracht, bestehend aus einem Glasrohr (Länge 18 cm, inn. ∅ 0,7 cm), das in die optische Achse des Spektrographen gestellt war. Das nach dem Spektrographen gewendete Ende war durch eine planparallele Glasscheibe abgeschlossen, das andere war schwarz gelackt, konisch verengt und umgebogen. An letzterem Ende war ein kleiner Destillierapparat angeschmolzen, bestehend aus zwei Gefässen, wovon das am nächsten zum Raman-Rohr befindliche als Empfänger diente. Die Flüssigkeit wurde, nach Evakuierung des Apparates, quantitativ in den Emp-

fänger destilliert und nach Homogenisierung durch Schütteln in das Raman-Rohr übergebracht. Auf diese Weise erreicht man, dass die Flüssigkeit von festen oder höhermolekularen flüssigen Verunreinigungen befreit wird, die durch Reflektion oder Fluorescenz stören würden, während übrigens die Zusammensetzung des Musters unverändert bleibt. Vor der Beleuchtung wurde wieder ein wenig Luft zugelassen um zu verhindern, dass die Flüssigkeit während der Beleuchtung zurückdestilliert.

Lichtquelle und Raman-Rohr befanden sich in den beiden Brennlinien eines elliptisch zylindrischen Reflektors um möglichst viel Licht in das Raman-Rohr zu werfen. Um das Raman-Rohr herum befindet sich ein Kühlmantel, wodurch eine gesättigte Lösung von Natriumnitrit strömt um einerseits die Wärmestrahlung, anderseits die ultraviolette und violette Strahlung der Quecksilberlampe zu absorbieren. Die Nitritlösung gibt die absorbierte Wärme wieder in einer wasserumströmten Kühlspirale ab.

Bei dabei aufgenommenen Spektrogrammen galten folgende Bedingungen:

Expositionszeit	16 St.
Spaltweite Spektrograph	0,02 mm
Öffnungsverhältnis der Kamera	1:10

Es wurden Aufnahmen gemacht von C_7-Plateaufraktionen eines "guten" Rhenania Spaltdestillats (V 1191), eines "schlechten" Rhenania Spaltdestillats (V 1190) und eines Balik Papan Spaltdestillats (TMC 8130). Zum Vergleich wurde auch das Raman-Spektrum von n.Hepten-1 aufgenommen. Weiter wurden von denselben Fraktionen nach Hydrierung Spektrogramme gemacht, wobei n.Heptan als Vergleichssubstanz diente. (Siehe A-955).

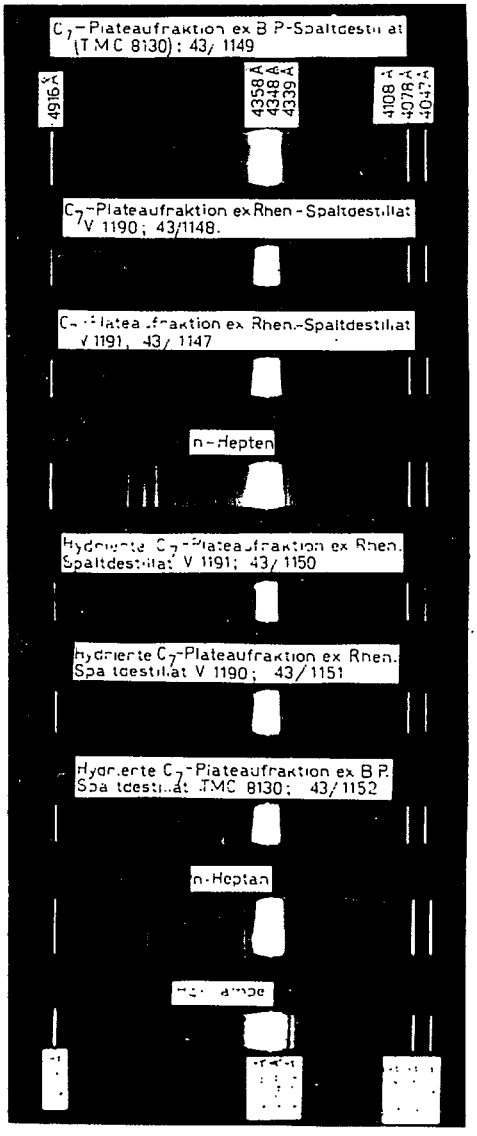
Bei Betrachtung der Reproduktionen der Spektrogramme ist folgendes zu bemerken:

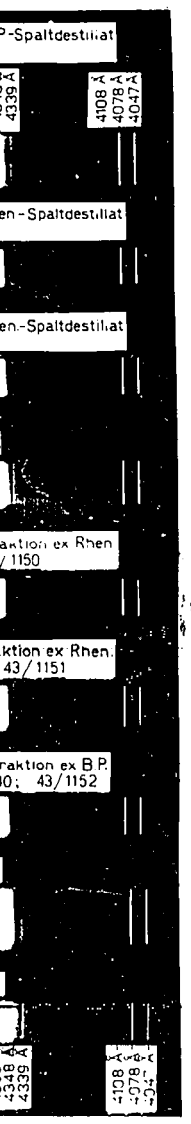
1. Es gibt keine kennzeichnenden Unterschiede zwischen den Spektren der Fraktion aus V 1190 und der aus V 1191; beide weisen grösste Ähnlichkeit mit dem von n.Hepten-1 auf, was auch vom Spektrum der Fraktion aus dem B.P. Produkt gesagt werden kann.

2. Die Spektren der drei hydrierten Fraktionen sind nahezu identisch und entsprechen ganz dem von n.Heptan.

SCHLUSSFOLGERUNG:

Die Raman-Spektren von C_7-Plateaufraktionen aus einem guten und einem schlechten Rhenania Spaltdestillat bringen keine kennzeichnenden Differenzen ans Licht. Die Fraktionen geben, ebenso wie eine solche Fraktion aus einem B.P.Spaltdestillat, praktisch ein ähnliches Spektrum wie n.Hepten-1.


C7-Plateaufraktion ex B.P.-Spaltdestillat (T.M.C. 8130): 43/ 1149
4916 Å
4358 Å
4348 Å
4339 Å
4108 Å
4078 Å
4047 Å
C7-Plateaufraktion ex Rhen-Spaltdestillat V 1190; 43/1148.
C7-Plateaufraktion ex Rhen.-Spaltdestillat V 1191; 43/ 1147
n-Heptan
Hydrierte C7-Plateaufraktion ex Rhen. Spaltdestillat V 1191; 43/ 1150
Hydrierte C7-Plateaufraktion ex Rhen. Spaltdestillat V 1190; 43/1151
Hydrierte C7-Plateaufraktion ex B.P. Spaltdestillat T.M.C. 8130; 43/1152
n-Heptan



Die Raman-Spektren obengenannter Fraktionen nach Hydrierung geben ebensowenig Anhaltspunkte für eine Erklärung des verschiedenen Verhaltens bei der Polymerisation. Wie zu erwarten war, weisen die Spektren eine grosse Ähnlichkeit mit dem von n.Heptan auf.

GEPLANTE WEITERE UNTERSUCHUNG:

Die Aufnahmen werden teilweise noch wiederholt werden, nachdem einige Verbesserungen in der Apparatur angebracht worden sind, wodurch die Intensität der Ramanlinien gesteigert, doch die des kontinuierlichen Hintergrundes geschwächt werden wird. Weiter liegt es in der Absicht auch einige Übergangsfraktionen von guten und schlechten Spaltdestillaten mittels des Raman Spektrums gegenseitig zu vergleichen.

VII-C. POLYMERISIEREN.

(Dr.Ir.H.A.van Westen)
(Drs.H.J.Tadema)

UNTERSUCHUNGSTHEMA: EINFLUSS VON ZUSÄTZEN FLÜSSIGEN KOHLENWASSERSTOFFMATERIALS AUF DEN POLYMERISATIONSVORGANG UND DIE EIGENSCHAFTEN DER POLYMERISATE.

EINLEITUNG:

Bereits früher (siehe Julibericht, Seite 1 D 49) wurde von uns festgestellt, dass verhältnismässig geringe Mengen von anderen als normalen α-Olefinen bei Zusatz zu einem zu polymerisierenden Gemisch die Polymerisation wesentlich verzögern und die Ausbeute an Schmieröl sowie dessen Eigenschaften ungünstig beeinflussen können.

ZUSAMMENFASSUNG DER UNTERSUCHUNG:

Wir führten einige Polymerisationsversuche aus, wobei wir dem Ausgangsmaterial Cyclohexen bzw. Hexadien 2-4 oder Penten-2 zusetzten. Bereits vor Jahren wurden bei der Polymerisation von Spaltdestillaten aus Balik Pe- n. Paraffin auch verschiedene fremde Olefine zugesetzt. In Tabelle 1 wird eine Übersicht der verschiedenen Resultate gegeben in bezug auf den Einfluss auf die Polymerisationsreaktion an sich. Alle Polymerisationen wurden bei 20°C in Glasapparatur ausgeführt.

Tabelle 1.

Polymerisationen mit extra Zusatz fremder Olefine.

Spaltdestillat V 1194 (TMC 2731)							
Zugesetztes Olefin	kein	Hexadien-1-5	Penten-2	Hepten-3	Hexadien-2-4	Cyclohexen	-
" " Gew.%	0	3	5	4,5	5	5	
Verbrauch $AlCl_3$, "	6	6	9	8	8	9	
Reaktionsdauer, St.	10½	10½	11	16½	11	10½	
Balik Papan Schwitzparaffin, Spaltdestillat Fraktion < 75°C, TMC 8397							
Zugesetztes Olefin	kein	-	-	-	Hexadien-2-4	Cyclohexen	3 Methylpenten
" " Gew.%	0				10	10	10
Verbrauch $AlCl_3$, "	5½				7	7	7
Reaktionsdauer, St.	5½				5½	5½	5½
Balik-Papan-Spaltdestillat TMC 8130							
Zugesetztes Olefin	kein	-	Hexen-2	-	Hexadien-2-4	Cyclohexen	3 Methylpenten
" " Gew.%	0		10 25		10	10	10
Verbrauch $AlCl_3$, "	4½		6½ 9		6	5	6
Reaktionsdauer, St.	4½		5½ 8		5	5½	6½

Zu Tabelle 1 ist folgendes zu bemerken:

Der Einfluss sämtlicher zugesetzten Stoffe, mit Ausnahme von Hexadien-1-5 ist derart, dass die Reaktionsdauer verlängert wird und mehr $AlCl_3$ benötigt ist. Dabei ist der Einfluss auf die drei untersuchten Spaltdestillate ähnlich und auch quantitativ vergleichbar (vgl. die Werte für Hexadien-2-4 und Cyclohexen). Man bekommt gewissermassen den Eindruck, dass das Spaltdestillat V 1194 relativ am stärksten beeinflusst wird, denn dabei wurde nur die Hälfte an fremdem Olefin zugesetzt, im Vergleich zu den anderen Spaltdestillaten, während der Einfluss auf die Reaktion ungefähr gleich stark ist.

Der Einfluss der verschiedenen Olefine ist unter einander wenig verschieden (Hexadien-1-5 wieder ausgenommen). Man kann die Ergebnisse am besten wie folgt quantitativ vergleichen:

Die Polymerisationen von Spaltdestillat V 1194 wurden immer so ausgeführt, dass während der ersten 1½ Stunden 6% $AlCl_3$ zugesetzt wurden. Danach haben wir das Gemisch einige Stunden reagieren lassen und erst wenn nach insgesamt 4 Stunden die Bromzahl nicht genügend gefallen war wurde mehr $AlCl_3$ gebraucht. Die Bromzahl nach 4 Stunden Reaktionsdauer haben wir als Mass für die Verzögerung, welche die Polymerisation erfährt, angenommen. Für das Spaltdestillat an sich ist sie vor der Reaktion 100 (bestimmt nach der Bromid-Bromat-Methode). In Gegenwart von fremden Olefinen fanden wir für die Bromzahl nach 4 Stunden:

mit 5% Cyclohexen	66
" 5% Hexadien-2-4	53
" 5% Penten-2	53
" 4,5% Hepten-3	38
" 3% Hexadien-1-5	17
ohne Zusatz	20

Hexadien-1-5 hat keinen verzögernden Einfluss auf die Polymerisation. Die beiden doppelten Bindungen beeinflussen einander offenbar nicht, denn es reagiert wie ein (zweifaches) α-Olefin.

Bei der Polymerisation mit Cyclohexen und mit Hexadien-2-4 blieb nach Abgiessen der Reaktionsoberschicht eine die Hälfte der Reaktionsmischung als feste Masse zurück. Wir haben diese mit aromatfreiem Benzin 60/80 geschüttelt, wobei noch eine erhebliche Menge Öl gewonnen wurde. Dieses Öl wurde in der üblichen Weise aufgearbeitet und untersucht. Die Eigenschaften der erhaltenen Öle sind in Tabelle 2 zusammengefasst. Die durch Extraktion des Schlammes mit Benzin erhaltenen Ölfraktionen sind mit dem Index II bezeichnet.

K S A F E T Y F I L M

Tabelle 2.

Polymerisationsversuche Spaltdestillat V 1194 (TMC 2731) mit Cyclohexen und Hexadien-2-4.

Versuch Nr.	78		79	
Zugesetzt	5 Gew.% Cyclohexen		5 Gew.% Hexadien-2-4	
Polymerisation:				
Temperatur, °C	20		20	
$AlCl_3$ (Pernis), Gew.%	9		8	
Reaktionsdauer, St.	10½		11	
Endbromzahl	2,6		2,5	
Ausbeute:	I	II	I	II
Oberschicht auf Grundst., Gew.%	57	24	58	17
Konzentrat auf gelaugt. Oberschicht, Gew.%	74	91	75	100
Idem auf Reaktionsoberschicht	73	89	73	98
Idem auf Grundstoff	42	22	43	17
Eigenschaften Öl:				
E 50	43	47	55	49
V_k 100°F, cS	718	741	911	809
V_k 210°F, "	42,2	43,9	50,2	46,5
V.I.	104	105	105	105
Flammpunkt PM offen, °C	266	235	263	191
Farbe, Union	2+	4	2½+	2½
Conradson Carbon Rückstand, %	0,15	0,35	0,19	0,29
Asche, Gew.%	0	0,06	0	0
d^{20}_4	0,876	0,878	0,875	0,877

Wenn wir diese Zahlen mit Tabelle I auf Seite 1 D -40 (im Maiбericht) vergleichen, so ergibt sich an erster Stelle, dass diese Versuche was die Ausbeute anbelangt mit denen mit Hepten-3 vergleichbar sind. Darin wurde gleichfalls eine sehr grosse Menge Schlamm gefunden, aber diese wurde nicht mit Benzin behandelt. Wir können also nur die Ausbeuten unter I mit denen des Versuche mit Hepten-3 vergleichen.

Sowohl mit Cyclohexen als mit Hexadien-2-4 bleibt dann noch mehr Öl im Schlamm zurück als mit Hepten-3, denn die Menge Oberschicht auf Grundstoff ist noch etwas geringer. Nimmt man die Ausbeuten von I und II zusammen, so sind sie erheblich höher und kommen ziemlich dicht in der Nähe des Spaltdestillats ohne Zusatz zu liegen.

Die Eigenschaften der Ölfraktionen I und II sind weiter praktisch ähnlich. Sie stehen im gleichen Verhältnis zu den Eigenschaften des Polymerisats des Spaltdestillats an sich wie die vom Hepten-3-Versuch, haben nämlich eine erheblich niedrigere Viskosität bei 50°C., nahezu denselben V.I., einen etwas besseren Conradson Carbon Rückstand. Die Dichten der Öle II (aus dem Schlamm) sind etwas höher als die direkt erhaltenen, aber sie weichen nur sehr wenig von denen beim Kontrollversuch ab.

Das Polymerisat des Versuches mit Penten-2 wird nunmehr weiter aufgearbeitet.

ZUSAMMENFASSUNG DER UNTERSUCHUNG:

Es wird eine Übersicht gegeben von dem Einfluss von Hexadien-1-5, Penten-2, Hexen-2, Hepten-3, Hexadien-2-4, Cyclohexen und 3-Methylpenten auf die Polymerisierung von drei verschiedenen Spaltdestillaten. Hexadien-1-5 beeinflusst die Reaktionsgeschwindigkeit nicht, alle anderen untersuchten Olefine geben eine wesentliche Verzögerung, die durch Anwendung von mehr $AlCl_3$ zu kompensieren ist.

Die bei der Polymerisation von Spaltdestillat V 1194 (TMC 2731) mit Cyclohexen und Hexadien-2-4 erhaltenen Produkte wurden näher untersucht. Sie zeigen viel Übereinstimmung mit den Produkten aus einem Versuch mit Hepten-3 (siehe Maibericht, Seite 1 D -40).

GEPLANTE WEITERE UNTERSUCHUNG:

Aufarbeiten und Untersuchen des Polymerisats mit Penten-2. Versuche unter Zusatz von Hepten-1 und Hepten-2. Untersuchung des Ringgehaltes des Polymerisats mit Cyclohexen. Absondern des Öls aus dem Reaktionsschlamm und Untersuchung derselben.

Oktober 1943.

VII C. POLYMERISIEREN.

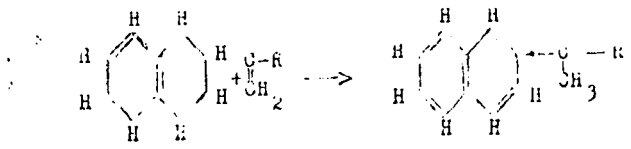
(Dr.Ir.H.A.van Westen)
(Irs.H.J.Tadema)

UNTERSUCHUNGSTHEMA: ALKYLIERUNG VON NAPHTHALIN.

Theoretischer Teil.

Wenn man Mischungen von normalen α-Olefinen mit Naphthalin unter Einfluss von $AlCl_3$ reagieren lässt, entstehen praktisch nur Alkylierungsprodukte von Naphthalin. Die gegenseitige Polymerisation der Olefine scheint in diesen Mischungen nahezu nicht stattzufinden. Wir stellten fest, dass man ein Reaktionsprodukt erhält, in dem durchschnittlich nahezu ebensoviel Seitenketten pro Naphthalinkern anwesend sind wie mit dem ursprünglichen Mischverhältnis Olefin : Naphthalin übereinstimmt. Anscheinend verläuft also die Einführung einer folgenden Seitenkette in das Molekül, auch wenn dies bereits teilweise alkyliert ist, noch ebenso leicht wie Anlagerung des ersten Olefinmoleküls. Wenn man annimmt, dass Einführen einer Seitenkette immer gleich leicht verläuft, dass dies also ganz unabhängig von Alkylierungsgrad des Naphthalinkerns wäre, so lässt sich das gegenseitig Verhältnis der Mengen Moleküle mit verschiedener Anzahl Seitenketten wie folgt berechnen:

Angenommen wird, dass die Reaktion unter Sättigung der Doppelbindung des Olefins verläuft, also wie folgt:



Wahrscheinlich bilden sich dabei verzweigte Seitenketten, aber für die Berechnung der Reaktion ist das nicht von wesentlicher Bedeutung. Wenn man aber einen solchen Reaktionsmechanismus annimmt, kommt man zu der Folgerung, dass höchstens 6 Seitenketten angelagert werden können.

Für die Anlagerung jeder Seitenkette nehmen wir an, dass die Reaktionsgeschwindigkeit der Konzentration des Olefins und der der (wohl oder nicht alkylierten) Naphthalinkerne proportional ist. Wenn also die Reaktionsgeschwindigkeit unabhängig ist vom Alkylierungsgrad, gilt für jede Stufe der Alkylierung:

$$\frac{dn_x}{dt} = + knn_{x-1} - knn_x$$

Wir haben hierin mit n_o, n_1, n_2, usw. die Konzentration der Moleküle mit 0, 1, 2 usw. Seitenketten (im allgemeinen für x Seitenketten n_x) bezeichnet. Die Konzentration des Olefins sei n, die Zeit t, die Reaktionskonstante k. Diese Reaktionskonstante umfasst also den Einfluss von Temperatur, Lösungsmittel, Katalysator, usw.

$\frac{dn_x}{dt}$ stellt dann die Geschwindigkeit dar, mit der n_x verändert. Diese ist aus zwei Gliedern zusammengesetzt, wovon das erste, + knn_{x-1}, die Zunahme von n_x infolge der Reaktion +) $n_{x-1} + n \longrightarrow n_x$ und die zweite, $-knn_x$, die Abnahme von n_x infolge der Reaktion $n_x + n \longrightarrow n_{x+1}$ darstellt.

Wenn wir annehmen kn dt = dz, so können wir die Formel schreiben in der Form

$$\frac{dn_x}{dz} + n_x = n_{x-1}$$

Die Formel für die Produkte mit acht Seitenketten wird etwas anders, weil dabei die Abnahme durch weiteres Reagieren fehlt. Diese wird also:

$$\frac{dn_8}{dz} = + n_7$$

Für noch nicht substituiertes Naphthalin gilt (x = 0):

$$\frac{dn_o}{dz} = - n_o$$

Hier findet keine Zunahme statt und fehlt also das entsprechende erste Glied.

Die Konzentration der Olefine (n) kommt in sämtlichen Formeln nur in z vor und zwar derart, dass alle Reaktionsgeschwindigkeiten direkt proportional sind mit n. Das Verhältnis der Reaktionsgeschwindigkeiten gegenseitig ist also ganz unabhängig von der Olefinkonzentration. Der Verlauf der Reaktion wird also nicht dadurch beeinflusst, ob wir in Verdünnung arbeiten oder nicht, und ob alle Olefine auf einmal zugesetzt oder allmählich zugetröpfelt werden. Das Reaktionsprodukt ist immer gleich, vorausgesetzt, dass man die reagierenden Mischungen bei einem gleichen Wert z vergleicht, wobei z also durch

$$z = \int kndt$$

definiert wird. Für die Veränderung der Konzentration der Olefine kann man gleichfalls wohl eine Formel aufstellen, aber dies wäre nur nötig wenn der Verlauf der

+) Der Kürze halber bezeichnen wir hier die Molekülart mit demselben Buchstaben wie ihre Konzentration.

Reaktion mit der Zeit studiert werden sollte. In diesem Fall interessierten uns nur die Verhältnisse der verschiedenen Molekülsorten nach vollständiger Reaktion. Diese können auch ohne Kenntnis der Olefinkonzentration berechnet werden.

Wenn wir die Reaktionsformeln integrieren, erhalten wir die nachfolgenden Formeln:

$$n_o = e^{-z}$$

$$n_x = \frac{z^x}{x!} \cdot e^{-z}$$

$$n_8 = 1-e^{-z}(1+2+\frac{z^2}{2!} \ldots\ldots+\frac{z^7}{7!})$$

Dabei ist für die Anfangkonzentration des Naphthalins = 1 angenommen, für die der alkylierten Produkte = 0. In Molekularverhältnissen ausgedrückt ist dann die Summe von n_o bis einschl. n_8

$$\sum_{o}^{8} n_x = 1$$

Die Mengen alkylierte Produkte sind also Funktionen von z allein. Geht man von einer anderen Olefinkonzentration (n) aus, so werden dieselben Zusammensetzungen des Reaktionsgemisches immer bei einem gleichen Wert z erreicht, aber bei verschiedenen Werten für t, also nach verschiedenen Zeiten. Lässt man ein Gemisch völlig reagieren, so sind folgende Fälle zu unterscheiden:

a) die Olefinkonzentration war anfänglich so gross, dass pro Molekül Naphthalin 8 oder mehr Moleküle Olefine kommen;

b) n war anfänglich kleiner als 8.

Im Falle a reagiert das Gemisch bis alles Naphthalin achtfach alkyliert worden ist. Die oben gefundenen Formeln gelten dann für den Fall, dass man die Reaktion unterbrechen sollte und dieser Fall ist für uns von weniger Interesse.

Im Falle b reagiert das Gemisch bis alles Olefin verbraucht worden ist. Die dann erreichte mittlere Anzahl Seitenketten pro Kern wird also durch das Verhältnis $\frac{\text{Gesamtolefin}}{\text{Anfangskonzentration Naphthalin}}$ bedingt. Dadurch wird dann gleichzeitig der wert z festgesetzt, denn man kann x durchschn. aus den obigen Formeln für n_o bis einschl. n_8 berechnen als:

$$x_{\text{durchschn.}} = \sum_{1}^{8} x \cdot n_x = (z \cdot e^{-z} + \frac{z^2}{2!} \cdot 2 \cdot e^{-z} \ldots + \frac{z^7}{7!} \cdot 7 \cdot e^{-x}) +$$

$$8 - 8(e^{-z} + z \cdot e^{-z} \ldots + \frac{z^7}{7!} \cdot e^{-z})$$

$$x_{\text{durchschn.}} = 8 - e^{-z}(8 + 7z + \frac{6}{2!} \cdot z^2 \ldots + \frac{1}{7!} \cdot z^7)$$

Wenn die Anfangskonzentration der Olefine = N ist (für das Naphthalin hatten wir diese = 1 angenommen) so wird $x_{\text{durchschn.}} = N$ und wird z durch diese Formel bedingt. Obwohl z daraus nicht für jeden Wert von N direkt berechnet werden kann, kann man wohl für jeden Wert von z das zugehörige $x_{\text{durchschn.}}$ finden. Trägt man diese Werte graphisch auf, so findet man umgekehrt in diesem Diagramm für ein gegebenes N das z und damit also mittels der Formeln für n_o bis einschl n_8 auch sämtliche Konzentrationen der verschiedenen alkylierten Produkte.

Wir haben diese Berechnung ausgeführt für die Werte von z von 1 bis einschl 10. In Tabelle 1 werden die Werte n_x, also die molekularen Konzentrationen der alkylierten Produkte (in Verhältnissen zu 1), zusammengestellt. Diese Werte sind in Diagramm 5876-4-B4 in Mol. Prozenten aufgetragen. Tabelle 2 gibt den Wert von $x \cdot n_x$, /die das ist/ in jedem Alkylierungsprodukt gebundene Olefinmenge. Die Summe dieser Werte für ein gleiches z ergibt das bei diesem z gehörige $x_{\text{durchschn.}}$, also die mittlere Anzahl Seitenketten im Reaktionsgemisch für dieses z. In Diagr. 5876-5-B4 wurde der Zusammenhang zwischen z und $x_{\text{durchschn.}}$ auf Grund der in Tabelle 2 berechneten Werte aufgetragen.

Tabelle 1.

Konzentration alkyliertes Naphthalin,
Anfangskonzentration Naphthalin = 1.

z	n_o	n_1	n_2	n_3	n_4	n_5	n_6	n_7	n_8
1	0,368	0,368	0,184	0,061	0,015	0,003	0,001	0,000	0,000
2	,135	,270	,270	,180	,090	,036	,012	,003	,004
3	,050	,150	,224	,224	,168	,101	,051	,022	,010
4	,018	,073	,146	,195	,195	,156	,104	,059	,054
5	,007	,034	,084	,141	,176	,176	,147	,105	,130
6	,002	,015	,045	,089	,134	,161	,161	,138	,255
7	,001	,006	,022	,052	,091	,128	,149	,149	,402
8	,000	,003	,011	,029	,057	,092	,122	,139	,547
10	,000	,000	,002	,008	,019	,038	,063	,090	,780

Tabelle 2.

Alkyliertes Naphthalin, Olefinmenge in den Alkylierungsprodukten (Anfangskonzentration Naphthalin = 1).

z	n_1	$2.n_2$	$3.n_3$	$4.n_4$	$5.n_5$	$6.n_6$	$7.n_7$	$8.n_8$	$x_{durchschn.}$
1	0,368	0,368	0,183	0,060	0,015	0,006	0,000	0,000	1
2	,270	,540	,540	,360	,180	,072	,021	,032	2
3	,150	,448	,672	,672	,505	,306	,154	,080	3
4	,073	,292	,585	,780	,780	,624	,413	,432	3,98
5	,034	,168	,423	,704	,880	,892	,735	1,040	4,87
6	,015	,090	,267	,536	,805	,966	,916	2,040	5,64
7	,006	,044	,156	,364	,640	,894	1,043	3,216	6,36
8	,003	,022	,087	,228	,460	,732	,973	4,376	6,88
10	,000	,004	,024	,076	,190	,378	,630	6,240	7,54

In Diagramm 5876-4-B4 tritt zunächst hervor, dass, wenn z = 0, das n_0 = 100% und n_1 bis einschl. n_8 = 0, den gewählten Anfangsbedingungen entsprechend. Sobald die Reaktion anfängt, also z zunimmt, steigert sich anfänglich n_1 auf Kosten von n_0, d.h. es bildet sich mono-alkyliertes Produkt. Die Bildung von n_2 kann erst stattfinden wenn bereits n_1 anwesend ist, so dass die Neigung der Linie für n_2

$$(\frac{dn_2}{dz})$$

wenn z = 0 noch = 0 ist. Erst nachdem sich eine merkliche Menge n_1 gebildet hat, kann die weitere Alkylierung anfangen mit einer solchen Geschwindigkeit zu verlaufen, dass die Linie für n_2 zu steigen anfängt. Für kleine Werte von z ist also die Neigung der n_2-Linie immer um eine Grössenordnung kleiner als die der n_1-Linie. Gleichergestalt verhält sich die Bildung von n_3 zu der gebildeten Menge n_2. Für sämtliche weiteren Alkylierungsstufen gilt dieselbe Regel, nämlich dass die Neigung der Linie für ein Produkt (also die Bildungsgeschwindigkeit) und auch die Höhe dieser Linie oberhalb der z-Achse (also die gebildete Menge) immer um eine Grössenordnung kleiner ist als die der vorhergehenden Alkylierungsstufe.

Wenn die Reaktion soweit vorgeschritten ist, dass n_0 wesentlich abgenommen hat, wird demzufolge die Bildung des Monoalkylierungsproduktes langsamer vor sich gehen, m.a.W. die Linie für n_1 wird weniger steil. Zu gleicher Zeit hat die Bildungsgeschwindigkeit des dialkylierten Produktes zugenommen. Dies hat zur Folge, dass die n_1-Linie sich schliesslich wieder senkt, nämlich wenn die Bildungsgeschwindigkeit von n_2 die von n_1 zu übersteigen anfängt. Die n_1-Linie hat also ein Maximum

(für z = 1). Für die weiteren alkylierten Produkte gilt wieder dieselbe Betrachtung, aber für jede folgende Stufe kommt das Maximum später als für die vorhergehende, da die Bildung gerade von der Menge der vorhergehenden Alkylierungsstufe abhängig ist. Die Stelle der Maxima folgt aus der nachstehenden Berechnung:

Für das Maximum der Linie für n_x muss $\frac{dn_x}{dz} = 0$ sein.

Nun war $\frac{dn_x}{dz} = n_{x-1} - n_x$, also wird für das Maximum $n_{x-1} = n_x$.

Wie auch in der Figur deutlich ersichtlich, liegen die Maxima genau auf den Schnittpunkten mit der Linie für die vorhergehende Alkylierungsstufe. Setzt man die verschiedenen Werte für n in diese Formel ein, so findet man:

$$\frac{z^{x-1}}{(x-1)!} \cdot e^{-z} = \frac{z^x}{x!} \cdot e^{-z} \quad \text{also } \underline{z = x}$$

Das Maximum einer Kurve und auch der Schnittpunkt mit der vorhergehenden Linie liegen also genau beim Wert von z = Alkylierungsgrad.

Für sehr grosse Werte von z nehmen sämtliche Kurven weiter ab. Wenn $z = \infty$ werden n_o bis einschl. n_7 schliesslich alle = 0.

Die Linie für n_8 läuft selbstverständlich anders, denn die Menge achtfach alkylierten Produktes kann nach dem von uns angenommenen Reaktionsschema nur noch zunehmen. Diese Kurve steigt also immer bis sie sich für $z = \infty$ schliesslich 100% nähert. Auf die Dauer wird also alles in vollständig alkyliertes Naphthalin umgesetzt. Anfänglich geht die Bildung von n_8 beschleunigt vor (Aufwärtskurve der Linie), aber gegen Ende der Reaktion erfolgt die Zunahme von n_8 immer mehr verzögert. Dazwischen liegt ein Biegepunkt; man kann indem man

$$\frac{d^2 n_8}{dz^2} = 0$$

setzt, einfach berechnen, dass dieser bei z = 7 liegt.

~~Betrachten wir in Diagramm 5376-5-B4 wie die~~ mittlere Anzahl Seitenketten im Reaktionsgemisch mit z verändert, so ersehen wir, dass bis z = 5 das $x_{durchschn.}$ nahezu dem z gleich ist. Eben hatten wir oben berechnet, dass die Maxima in den Kurven für die einzelnen Komponenten bei z = x auftraten. Für Werte von z bis etwa 5 hat also das Alkylierungsprodukt mit einer gleichen Anzahl Seitenketten wie der Durchschnitt gerade seine maximale Konzentration. Gleichzeitig fügt das Produkt mit einer Kette weniger bereits an abzunehmen, aber die Konzentration ist genau der des soeben genannten Produktes gleich (denn die Linien schneiden sich auf den Maxima). Die anderen Komponenten sind in geringeren Mengen

KODAK SAFETY

anwesend. Man könnte diese Regel benutzen, wenn man einen Stoff eines bestimmten Alkylierungsgrades absondern möchte. Man hat dann die Reaktion einzustellen im Augenblick wo das verlangte z erreicht worden ist. Dieses kann gefunden werden entweder durch Bestimmung der Menge unverbrauchten Olefins (Differenz mit der Anfangskonzentration, dividiert durch die Naphthalinmenge = $x_{durchschn.}$ = z) oder durch Messung des $x_{durchschn.}$ im Reaktionsprodukte (z.B. aus Molekulargewicht).

Wenn durch Abdestillieren die leichtesten Fraktionen entfernt werden, wird die mittlere Anzahl Seitenketten im Rückstand höher. Für kleine Werte von z macht dies natürlich viel aus, denn dabei ist die Menge höheralkylierter Produkte gering. Für höhere Werte von z wird die Differenz immer kleiner. In Diagramm 5876-5-E4 sind die Linien für die mittlere Anzahl Seitenketten nach Abdestillieren bis einschl. 1- bzw. 2-facher Alkylierungsprodukte dargestellt.

Die Funktion z, die eine sehr komplizierte Funktion der Zeit und der Olefinkonzentration darstellt, kann als ein besonderes Mass der Zeit im Reaktionssystem betrachtet werden. In analogen Berechnungen über den Verlauf von Polymerisationsreaktionen wird diese Funktion auch wohl als die "Eigenzeit" des Systems bezeichnet. In dem Fall, wo man durch fortwährenden Zusatz frischer Olefine deren Konzentration konstant halten würde, würde z einfach der wirklichen Zeit direkt proportional sein. (Dann ist in

$$z = \int k n \, dt$$

das n keine Funktion von t mehr).

SCHLUSSFOLGERUNG:

Wenn man annimmt, dass bei der Alkylierung von Naphthalin mit Olefinen die aufeinanderfolgenden Stufen der Reaktion gleich leicht verlaufen, kann man die Konzentrationen der verschiedenen alkylierten Produkte für verschiedene Stadien der Reaktion berechnen. Diese Konzentrationen werden für die wichtigsten Werte der für die Reaktion kennzeichnenden Funktion z (der "Eigenzeit") in einer Tabelle und einem Diagramm zusammengestellt. Daraus folgen weiter einfache Beziehungen für die mittlere Anzahl eingeführter Seitenketten pro Naphthalinkern sowie für die optimalen Bedingungen zur Erzielung eines bestimmten Alkylierungsgrades.

Praktischer Teil.

EINLEITUNG:

Die im vorigen Bericht beschriebenen Versuche, wobei Naphthalin und Olefin zusammen mit $AlCl_3$ behandelt wurden, ergaben eine Anzahl synthetischer Schmieröle. Dabei wurde die Struktur der gebildeten Produkte durch Ausführung einer Ringanalyse untersucht. Ein Teil dieser Öle wurde inzwischen katalytisch hydriert und darauf nochmals einer Ringanalyse unterworfen. Dabei wurden die im vorigen Bericht (siehe Tabelle Seite VII-C-11) berechneten Gehalte C in Aromatring bis auf geringe Differenzen bestätigt. Die vollständigen Angaben betreffend die Eigenschaften nach der Hydrierung werden wir tabellarisch zusammenstellen sobald die ganze Serie Öle untersucht worden ist.

Aus der Untersuchung dieser hydrierten, also naphthenischen Produkte ging hervor, dass im Öl pro Molekül etwa 2(Aromat-)Ringe vorkommen, also ganz der Annahme entsprechend, dass Alkylierung des Naphthalins stattfindet, wobei schliesslich das erhaltene Öl pro Molekül ein Naphthalinkern (zwei Aromatringe) enthalten soll. Wenn ein Teil der Olefine gegenseitig zu normalen Polymeren reagiert hätte, so hätte dies im erhaltenen Öl durchschnittlich weniger als 2 Ringe pro Molekül ergeben. Aus den Ergebnissen der Ringanalysen nach Hydrierung glauben wir schliessen zu dürfen, dass diese Polymerisation bei unseren Versuchen höchstens 10% Polymere im Öl ergeben haben kann.

ZUSAMMENFASSUNG DER UNTERSUCHUNG:

Wir haben den bei der Konzentrierung der oben erwähnten Öle überdestillierenden Vorlauf hydriert um davon die Zusammensetzung näher feststellen zu können. Auch dabei wurden die in der Tabelle im vorigen Bericht (Seite VII-C-11) genannten Prozentsätze C in Aromatring bestätigt.

Im Vorlauf, der noch eine Bromzahl hatte, wurde meistens noch eine kleine Menge Olefin wiedergefunden. Dies müsste mit der Endbromzahl des Reaktionsgemisches zusammenhängen. In nachstehender Tabelle 3 werden diese Bromzahlen verglichen, wobei sie auch auf Prozente der anfänglich vorhandenen Menge Olefin umgerechnet wurden.

Tabelle 3.

Endbromzahl Reaktionsgemisch und Bromzahl Vorlauf.

Versuch Fraktion Olefin	71 A 200- 250°	71 B 200- 250°	73 A 270- 300°	73 B 270- 300°	77 50- 75°
a) Endbromzahl	1,0	1,2	0,6	4,0	0,9
b) Bromzahl Vorlauf	11,0	14,7	0,0	29,0	0,1
a) Endolefingehalt	1,5%	1,8%	1,1%	7,2%	0,5%
b) "	1,1%	2,7%	0%	11%	0%

Obwohl die nach a bzw. b berechneten Endolefingehalte nicht genau gleich sind, darf wohl von einer angemessenen Übereinstimmung gesprochen werden. Daraus würde dann folgen, dass bei den hier behandelten Versuchen die Bromzahl des Reaktionsgemisches tatsächlich ein richtiges Mass für das Fortschreiten der Reaktion darstellt.

Im vorigen Bericht wurde aus der Zusammensetzung der leichtesten Fraktionen berechnet wieviel Naphthalin (n_o) und Naphthalin mit einer Seitenkette (n_1) anwesend war. Wir haben diese Werte nunmehr mit den theoretisch zu erwartenden Mengen verglichen. In Tabelle 4 sind die verschiedenen Daten zusammengestellt. Die Mengen sind dabei in Gewichtsprozenten in bezug auf die zugesetzte Naphthalinmenge ausgedrückt.

Es stellt sich heraus, dass es praktisch keine Übereinstimmung gibt. Im grossen ganzen fanden wir mehr Naphthalin und weniger alkyliertes Produkt mit einer Seitenkette als berechnet.

Tabelle 4.

Menge niederer Alkylierungsprodukte von Naphthalin.

Versuch Fraktion Olefin	71 A 200-250°	71 B	73 A 270-300°	73 B
% Naphthalin zurückgefunden	2,4	20	16	40
n_o berechnet, %	7	6	10	10
n_1 zurückgefunden, %	18	20	4	23
n_1 berechnet, %	44	38	64	64
Mol.Gew. n_1	316	307	359	359

Es ist möglich, dass diese mit einer Seitenkette alkylierten Naphthaline wenig flüchtig sind und dass sie dadurch nur teilweise in den Vorlauf geraten sind. Das Zuviel an Naphthalin könnte eventuell so erklärt werden, dass die erste Stufe der Alkylierung etwas schwieriger verlaufen würde als die folgenden, aber diese Auslegung scheint uns ziemlich erkünstelt.

Der Versuch 74 (Fraktion 75-130°) soll etwas anders behandelt werden. Hier sollte nach der Berechnung 1% Naphthalin übrig geblieben sein; es wurde jedoch kein Naphthalin zurückgefunden. Eine solche geringe Menge könnte sich aber im Vorlauf lösen und sich dadurch der Beobachtung entziehen.

Weiter enthielt der Vorlauf 2,7 Ringe pro Molekül. Wir dürfen also annehmen, dass er praktisch ganz aus alkyliertem Naphthalin besteht. Nach den theoretischen Betrachtungen würde man hier erwarten:

Fraktion n_1 : 6 g (Mol.Gew. = 230)

" $n_1 + n_2$: 29 g (M.von n_2 = 332)

" n_1, n_2, n_3: 80 g (M.von n_3 = 434)

Unserer Erfahrung gemäss gehen beim Konzentrieren noch Verbindungen bis zu einem Molekulargewicht von 300-400 über. Wir fanden 76 g Vorlauf, was also der Berechnung nicht widerspricht.

Es erschien uns in Verbindung mit den entwickelten theoretischen Betrachtungen über die Alkylierung von Naphthalin mit Olefinen interessant einmal zu prüfen, ob man auf diese Weise leicht acht Seitenketten einführen kann. Wir haben also einen Versuch angestellt, wobei 8 Mol. Olefine auf 1 Mol. Naphthalin benutzt wurden. Damit das Molekulargewicht der entstehenden Verbindungen nicht zu hoch würde, nahmen wir für das Olefin die Hexenfraktion (50-75°C) des gleichfalls für die vorigen Versuche benutzten Spaltdestillats von amerikanischem Paraffin (Spaltversuch VII - 39 a). Die Polymerisation verlief sehr glatt, bei 40°C waren 3,4 Gew.% $AlCl_3$ benötigt bei einer Reaktionszeit von 5 Stunden. Dies entspricht 2,4 Mol.% $AlCl_3$ auf Olefin, also erheblich weniger als bei den anderen Versuchen mit den höheren Fraktionen gefunden wurde (4-5 Mol.%). Wir lassen die Ergebnisse dieses Versuchs in Tabelle 5 folgen:

Tabelle 5.

Versuch Nr.	77
Grundstoff: Fraktion °C aus Spaltdest. VII 39 A	50-75
Eigenschaften Grundstoff:	
M (Benzol, kryosk.)	79
Bromzahl (Mc.Ilhiney)	197
Anilinpunkt, °C	21
d_4^{20}	0,678
Anzahl C-Atome	5,6
Polymerisation:	
Naphthalin, Mol.%	16
$AlCl_3$ (Pernis) "	3,4
Reaktionstemperatur, °C	40
Reaktionsdauer, St.	5
Endbromzahl	0,9

Ausbeuten (Gew.%)	
Oberschicht auf Grundstoff	93
Konzentrat auf gelaugt. Oberschicht	70
Idem auf Reaktionsoberschicht	69
Idem auf Grundstoff	65
Eigenschaften Öl:	
E 50	34
V_k 100°F, cS	568
V_k 210°F, "	29,2
V.I.	80
Flammpunkt, PM-geschl., °C	229
Farbe Union	1½
Conradson C.R., g	0,07
Asche, Gew.%	0
d_4^{20}	0,880

Analyse Öl	
M (Naphthalin)	6ce
Anilinpunkt, °C	128,5
n_D^{20}	1,495[illegible]
d_4^{20}	,8004
n_D^{20}	,3335
Zugas.% C in Aromatring	18
Gefund." " "	16
Zugas. Seitenketten	8
Seitenketten nach M	7,1
Vorlauf, Gew.%	29
Naphthalin, "	0

Bei Vergleich dieser Werte mit denen aus der im vorigen Bericht aufgenommenen Tabelle (Seite VII-C-10) fällt folgendes auf:

Molekulargewicht und Anilinpunkt sind etwas niedriger, Bromzahl ist etwas höher als für reines Hexen. Die benutzte Fraktion enthält also wahrscheinlich noch merkliche Mengen Penten.

Der Verlauf der Reaktion und der Verbrauch an $AlCl_3$ wurden bereits besprochen.

Die Endbromzahl wurde auch schon eher besprochen in Verbindung mit der Bromzahl der leichtesten Fraktionen (siehe Tabelle 3).

Die Ausbeuten sind ziemlich gut, obwohl besonders beim Konzentrieren ziemlich viel Verlust auftritt. Dies hängt ebenso wie die hohe Ausbeute an Vorlauf mit der grossen Flüchtigkeit der niedriger alkylierten Produkte (infolge deren niedriger Molekulargewichte) zusammen. Diese Flüchtigkeit hat mit zur Folge, dass der Flammpunkt sogar nach 2 x Konzentrieren noch nicht höher als 229°C betrug.

Die Viskosität ist noch etwas höher als bei Versuch 74, wo die Olefinfraktion 75-130°C verwendet wurde, und lässt einen regelmässigen Verlauf von hoher Viskosität bei niedriger Olefinfraktion zu niedriger Viskosität bei hoher Olefinfraktion ersehen. Der V.I. ist etwas niedriger als bei Versuch 74 und verläuft gleichfalls regelmässig (bei den höheren Olefinfraktionen mit langen Seitenketten ein hoher V.I., bei den niedrigen Fraktionen mit viel kurzen Ketten ein niedriger V.I.).

Das spezifische Gewicht, das bei den anderen Versuchen höher wurde je kürzer die Seitenketten waren, ist hier niedriger als bei den Versuchen im vorigen Bericht.

Bemerkenswert ist das Verhalten bei der Conradson Carbon Rückstand-Bestimmung. Im vorigen Bericht (Seite VII C - 8) wurde bemerkt, dass dieser Rückstand grösser wurde je nachdem mehrere, aber kürzere Ketten eingeführt wurden. Beim Versuch 74, wobei 5 C_7-Ketten eingeführt wurden, war er sogar ausserordentlich hoch (2,54). Bei Versuch 77 fanden wir jedoch einen C.C.R. von nur 0,07, obwohl dabei noch mehr und noch kürzere Ketten eingeführt wurden! Vielleicht hängt dies damit zusammen, dass in diesem Öl sehr hochmolekulare Komponenten fehlen, so dass alles leicht verdampfen kann, bevor etwas verkohlt.

Der Ringgehalt im Öl stimmt nach der vorläufigen Ringanalyse gut mit dem erwarteten Wert überein. Auch die aus dem Molekulargewicht berechnete Anzahl Seitenketten bleibt nicht weit unter der berechneten. Wir glauben also folgern zu dürfen, dass hier tatsächlich acht Olefinmoleküle pro Naphthalinkern aufgenommen worden sind. Das Öl besteht wahrscheinlich zu

einem erheblichen Teil aus der Verbindung n_8 und weiter aus n_7, n_6, usw. in immer abnehmenden Mengen.

Der Vorlauf, worüber bereits bemerkt wurde, dass er einen ziemlich grossen Teil der Reaktionsmischung ausmacht, wurde in vier einzelnen Portionen aufgefangen:

1. destillierend bis 100°C
2. " von 100-130°C
3. " mit Dampf bis 250°C
4. " " " " 280°C

Nun trat hierbei folgender Umstand auf: Die ersten zwei Fraktionen hatten eine Bromzahl von 0,0 bzw. 0,1. Darin hätte sich eventuell unverändertes Hexen (Siedepunkt 63°C) vorfinden müssen. Dasselbe war also nicht mehr im Reaktionsgemisch vorhanden. Diese zwei Fraktionen bestanden ganz aus dem bei der Aufarbeitung für Verdünnung verwendeten Benzin.

Die dritte und vierte Fraktion ergaben jedoch eine Bromzahl von 11,5 und 3,2. Wir wollen noch untersuchen worauf dies zurückzuführen ist. Man könnte sich die folgenden Möglichkeiten vorstellen:

a) Anwesenheit von niedrigen Polymeren von Hexen, die wegen ihrer Flüchtigkeit in diese Fraktionen gerieten und eine Bromzahl geben. (Das Dimer von Hexen soll bei etwa 200°C sieden, Bromzahl 95);

b) Spalten des alkylierten Naphthalins beim Konzentrieren, hauptsächlich unter Einfluss der dabei anwesenden Bleicherde. Dabei könnte Hexen entstehen.

Durch fraktionierte Destillation der dritten und vierten Fraktion des Vorlaufs werden wir versuchen die ungesättigten Produkte abzusondern und dann zu identifizieren. Dabei hoffen wir gleichzeitig einen Eindruck zu gewinnen vom Alkylierungsgrad der höchsten Naphthalinderivaten, die im Vorlauf vorkommen.

SCHLUSSFOLGERUNG:

Bei Hydrierung der im vorigen Bericht beschriebenen Öle wurden naphthenische Produkte erhalten, deren Ringanalyse die Voranalyse dieser Öle bestätigte. Die Öle enthalten 2 Aromatringe pro Molekül und dürfen als Alkylierungsprodukte von Naphthalin betrachtet werden.

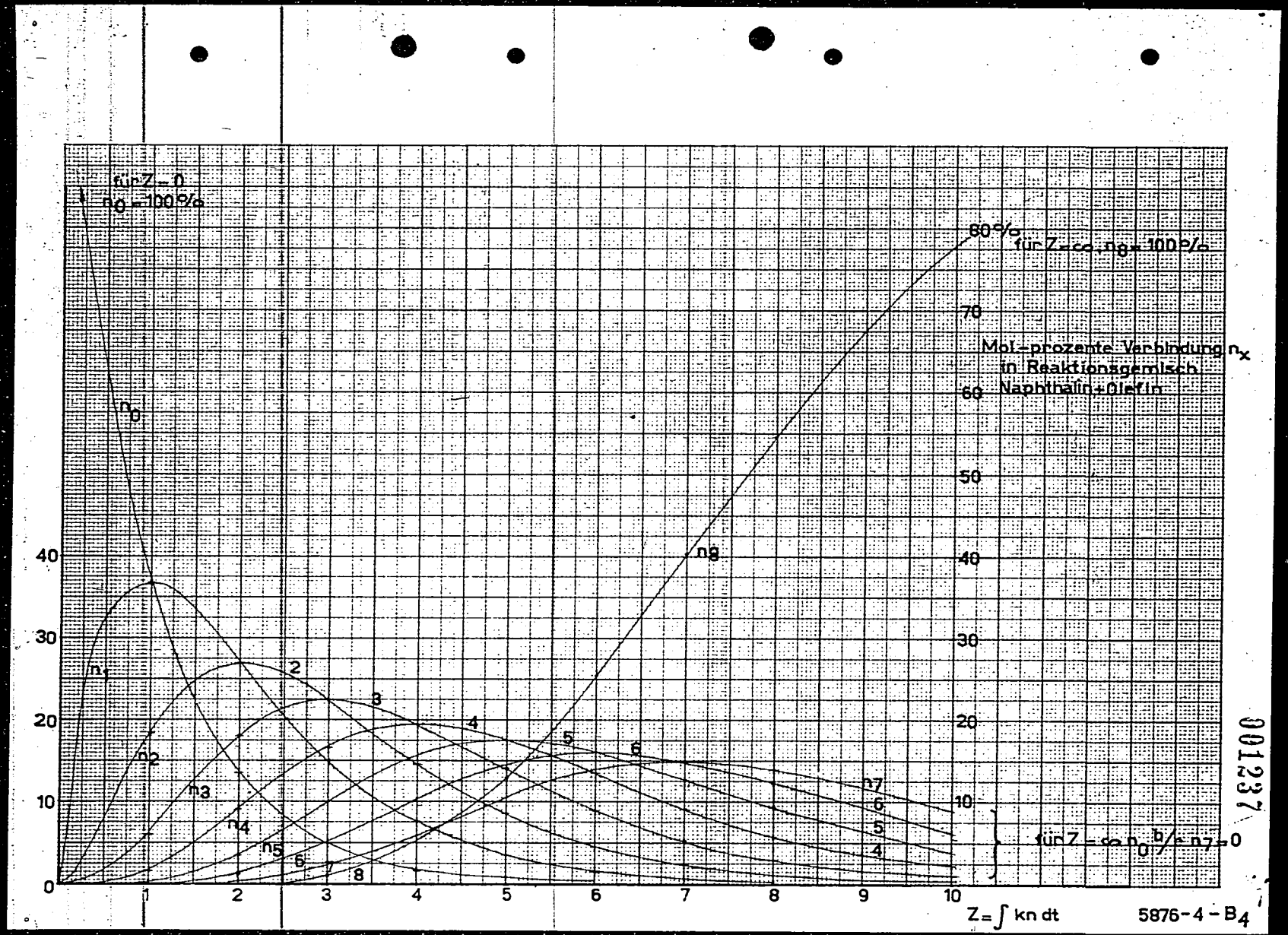
Die bei der Konzentrierung der genannten Öle übergehenden Vorläufe bestätigten nach Hydrierung die Ringanalyse vor Hydrierung.

Die Bromzahlen der Vorläufe stimmen gehörig mit den Endbromzahlen der Reaktionsmischungen überein. Die Bromzahl ist also ein gutes Mass für die Fortschreitung der Reaktion.

Die im Vorlauf zurückgefundenen Mengen Naphthalin und einfaches Alkylierungsprodukt stimmen bei den Versuchen mit den höchsten Fraktionen aus dem Spaltdestillat (200-250°, 270-300°C) nicht mit der Berechnung überein. Bei Versuch 74 mit der Fraktion 75-130°C ist die Übereinstimmung angemessen.

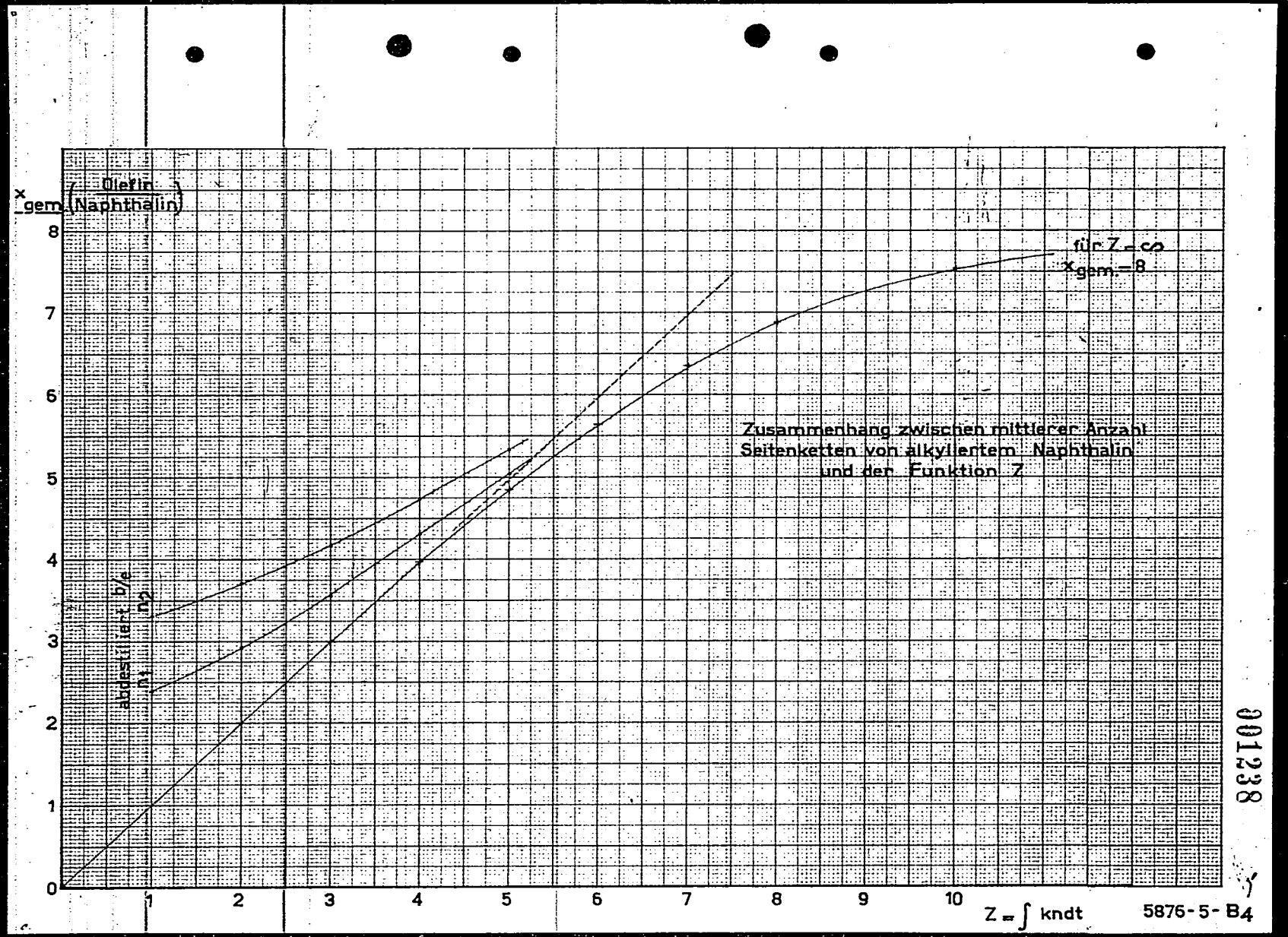
Es wurde eine Alkylierung mit 8 Mol. Hexen auf 1 Mol. Naphthalin durchgeführt. Das dabei erhaltene Öl hatte eine Viskosität und einen V.I., die denen der anderen Alkylierungsversuche gut entsprachen. Das spezifische Gewicht war wesentlich niedriger als erwartet wurde. Der Conradson Carbon Rückstand war wider Erwarten ausserordentlich niedrig. Der Ringgehalt des Öles stimmte gut mit dem geschätzten Wert, die Anzahl Seitenketten betrug durchschnittlich 7,1 gegen 7 berechnet.

Es wurde eine sehr grosse Menge Vorlauf gefunden, der noch näher untersucht wird, da dessen höhere Fraktionen eine Bromzahl aufwiesen.



001237

SAFETY FILM KODAK


x gem. (Olefin / Naphthalin)
0
1
2
3
4
5
6
7
8
1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
Z = ∫ kndt
für Z = ∞
x gem. = 8
Zusammenhang zwischen mittlerer Anzahl Seitenketten von alkyliertem Naphthalin und der Funktion Z
abdestilliert: b/e
n1
n2
5876-5-B4

001238

Oktober 1943.

VII D. AUSSCHEIDUNG UNERWÜNSCHTER KOMPONENTEN AUS DEN GRUNDSTOFFEN DER SPALTUNG ODER POLYMERISATION.

(Dr.Ir.H.A.van Westen)
(Drs.H.J.Tadema)

UNTERSUCHUNGSTHEMA: UNTERSUCHUNG NACH DER POLYMERISIERBARKEIT VON SPALTDESTILLAT V 1194 UND VON DARAUS ABGESCHIEDENEN FRAKTIONEN.

EINLEITUNG:

Nachstehend geben wir einen Bericht über einige Polymerisationsversuche mit Spaltdestillat V 1194 und mit daraus abgesonderten Fraktionen. Diese Versuche führten wir aus zur Lokalisierung von eventuell anwesenden für die darauffolgende Polymerisierung "unerwünschten Komponenten" um diese nachträglich durch Extraktion oder anders zu entfernen.

In den April- und Maiberichten 1943 (1 D -30 ff) wurde besprochen wie das Spaltdestillat V 1194 (TMC 2731) durch fraktionierte Destillation in Fraktionen gespalten wurde. Die verschiedenen Fraktionen und Gemische daraus wurden polymerisiert. Dabei wurde gefunden, dass die Fraktion 50-160°C schlecht polymerisierte mit einer niedrigen Ausbeute an einem etwas dünneren Öl mit niedrigem V.I. Die Fraktion < 100°C polymerisierte jedoch normal. Daraus wurde geschlossen, dass die störenden Bestandteile hauptsächlich zwischen 100 und 160°C übergehen.

ZUSAMMENFASSUNG DER UNTERSUCHUNG:

Wir haben nun die Fraktionen 50-100° und 100-160°C polymerisiert und das dabei gebildete Öl untersucht. Tabelle 1 enthält die Resultate. Zum Vergleich haben wir die Werte für die Polymerisation des ganzen Spaltdestillats auch aufgenommen. Für die Zahlen der anderen untersuchten Fraktionen siehe Aprilbericht 1943, Tabelle 1 (Seite 1 D -31) und Junibericht, Tabelle III (Seite 1 D -46).