

G

C9

A19

2982

Firma

Deutsche Fettsäure-Werke GmbH.

W i t t e n

Postfach 87

Da/Re VI/2

22. Januar 1943.

Bestimmung des Gatsch-Vorlaufes und Lieferbedingungen für Gatsch.

Auf Grund der Beanstandung unserer Gatschlieferungen im Oktober vergangenen Jahres war unser Dr. Dannefelser bei Ihnen, um sich mit Ihnen über die Anforderungen und die Prüfweise zu unterhalten und um die bei Ihnen übliche Prüfweise einmal gemeinsam durchzuführen. Der dabei mit Ihren Herren Dr. Helm und Dr. Stoltenburg gehabte Gedankenaustausch gab Veranlassung zu eingehenderen Untersuchungen über die Prüfweise zur Ermittlung des Gatsch-Vorlaufes. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind im beiliegenden Untersuchungsbericht niedergeschrieben.

Die Lieferbedingungen beziehen sich bekanntlich auf wahre Temperaturen. Es hat sich jedoch gezeigt, daß trotz der sinngemässen Anordnung des Normal-Thermometers bei Ihrer Prüfweise keine wahren Temperaturen angezeigt werden. Dies hat zur Folge, daß die Bewertung von Gatsch eine wesentlich strengere darstellt als es die Lieferbedingungen eigentlich beabsichtigen. Damit ist erwiesen, daß unsere seinerzeitigen Gatschlieferungen den Lieferbedingungen an sich entsprochen haben; daß die Beanstandungen nach Ihrer bisherigen Prüfweise zwar berechtigt, nach den jetzigen Erkenntnissen jedoch unberechtigt waren.

Bekanntlich führen wir normalerweise Normal-Destillationen zur Ermittlung des Gatsch-Vorlaufes durch. Bei Eingang Ihrer seinerzeitigen Beanstandung änderten wir unsere Normaldruck-Destillation derart um, daß annähernde Übereinstimmung mit Ihrer Prüfweise unter Vakuum erzielt wurde, d.h. daß ebenfalls eine strengere Bewertung des Gatsches gewährleistet war. Dabei hat es sich in der Zwischenzeit erwiesen,

W.

2983
daß wir betriebstechnisch durchaus im Stande sind, Gatsch auch nach der strengeren Bewertung herzustellen, so wie er in letzter Zeit zur Ablieferung gelangt ist. Wir sind daher auch weiterhin bereit, Gatsch in dieser Beschaffenheit zu liefern. Man muss sich aber nunmehr, nach den Erkenntnissen der vorliegenden Versuche, darüber klar sein, daß die Vorlaufgrenze (nicht mehr als 5%) nicht bei 320, sondern bei 331°C liegt.

In Bezug auf die Normaldruck-Destillation lehren die eingehenden Untersuchungen, daß sie mit gleichen Ergebnissen wie die Vakuum-Destillation durchführbar ist. Das Prüfgerät und seine Handhabung sind einfacher und die damit erzielten Ergebnisse genauer. Die Destillation bei Normaldruck ist somit in jeder Hinsicht für die Ab- und Anlieferungskontrolle zweckmäßiger. Aus dieser Erkenntnis schlagen wir vor, die Normaldruck-Destillation unter Anwendung des im Versuchsbericht beschriebenen Gerätes (nach Engler mit abgewandeltem Siedekolben) und des auf 9 cm Eintauchtiefe justierten Engler-Thermometers einzuführen. Wir möchten es vermeiden, den übrigen Synthesewerken im Rahmen der Arbeitsgemeinschaft für Synthese, Hydrierung und Schwelung von uns aus über die Erfahrungen bei der Bestimmung des Gatsch-Vorlaufes zu berichten und würden es begrüßen, wenn Sie von sich aus den Synthesewerken neue Vorschläge über Prüfweise und Lieferbedingungen machen würden. Wir glauben, daß unsere durch die seinerzeitigen Beanstandungen ausgelöste Zusammenarbeit auf solche Weise nicht nur zu neuen Erkenntnissen geführt hat, sondern auch zu einer, besonders heute notwendigen, Vereinfachung beiträgt.

Ermittlung von Gatsch-Vorlauf.

Im Monat September und vor allem im Oktober ds.Js. wurden von den Fettsäure-Werken, Witten, unsere Gatsch-Lieferungen beanstandet. "Witten" hatte zum Teil weit über 10% bis 320° ermittelt, während unsere laufenden Untersuchungen fast durchweg weniger als 5% ergaben:

Gatsch-Lieferungen im Oktober (vom 12. bis 24.10.42) im

Mittel	Von "Witten" ermittelt bis 320°	bei "Rheinpreussen" ermittelt	
		bis 320°	bis 330°
Tankwagen	10,0 %	4,1 %	12,8 %
Kesselwagen	13,2 %	4,3 %	11,5 %

Die Fettsäure-Werke führen eine vollständige Siedeanalyse unter Vakuum durch, wobei auch die bis 320° siedenden Anteile ermittelt werden. Unsere laufenden Untersuchungen werden hingegen im allgemeinen unter Normal-Druck durchgeführt; nur gegebenenfalls (zur Kontrolle, zum Vergleich usw.) wird Vakuumdestillation angewandt. Zu einer Normaldruckdestillation verwendeten wir in der fraglichen Zeit unter Angleichung an die übrigen hier durchgeführten Siedeanalysen das bekannte Siedegerät nach Engler mit einem etwa 135 ccm fassenden Siedekolben und einem auf 9 cm Eintauchtiefe korrigierten Thermometer, dessen Nullpunkt sich 9 cm über der Quecksilberkugel befindet. Auf Grund der vorgenannten Beanstandungen werden nunmehr zunächst die Normaldruckdestillationen mit einem 250 ccm fassenden Kolben durchgeführt unter Verwendung eines Normal-Thermometers, welches ganz tauchend justiert ist. Der seitliche Ansatz des Siedekolbens befindet sich dabei nur etwa 6 cm unterhalb des Kolbenhalsendes. Mit diesem Gerät wurden wesentlich mehr Anteile bis 320° gefunden als mit dem Englergerät. Die Gatschbeurteilung erfolgte also strenger, aber in annähernder Übereinstimmung mit "Witten".

Um den Einfluss der verschiedenartigen Siedekolben für diese beiden Normaldruckdestillationen festzustellen und zugleich den Einfluss der beiden Thermometer zu erkennen, wurden

Vergleichsuntersuchungen durchgeführt, derart, dass die beiden Siedekolben einmal mit Normal-Thermometer und zum anderen mit dem Engler-Thermometer zur Anwendung gelangten. Vergleichsweise wurde eine Vakuumdestillation in dem hier vorhandenen Gerät durchgeführt, ferner eine Englerdestillation des unter Vakuum bis etwa 330° abgefangenen Gatsch-Vorlaufes. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Hieraus ist zu erkennen:

Tab.1

- 1.) Die Art des Siedekolbens hat keinen sehr wesentlichen, keinesfalls einen praktisch bedeutsamen Einfluss auf das Ergebnis.
- 2.) Die Art des Thermometers bedingt fast ausschliesslich die grossen Unterschiede zwischen den beiden Normaldruckdestillationen.
- 3.) Die Destillationen mit Engler-Thermometer kommen der Rheinpreussen-Vakuumdestillation am nächsten, welche ihrerseits recht gut übereinstimmt mit der Englerdestillation des Vorlaufes.

Auf Grund dieses Ergebnisses wurden mit den 3 verschiedenen Thermometern Siedepunktsbestimmungen von Hydrochinon durchgeführt. Dabei tauchten Engler-Thermometer und Thermometer für die Vakuumdestillation, -letzteres hat den Null-Punkt ebenfalls 9 cm über der Quecksilberkugel-, genau wie bei Durchführung der Siedeanalyse, 9 cm in den Hals des Siedekolbens bis zum seitlichen Ansatz ein. Es wurden folgende Siedepunkte ermittelt:

Siedepunkt von Hydrochinon (lt. Literatur)	285
Normal-Thermometer	274
Engler- " "	285
Vakuum- " "	285,5

Hieraus geht hervor, dass das für die hiesige Vakuumdestillation in Anwendung befindliche Thermometer ebenso wie das Engler-Thermometer bei einer Eintauchtiefe von 9 cm wahre Temperaturen anzeigt, dass somit beide auf 9 cm Eintauchtiefe justiert sind. Das Normalthermometer hingegen, welches auf ganzes Eintauchen justiert ist, zeigt viel zu niedrige Temperaturen. Bei im wesentlichen herausragenden Quecksilberfäden müssen die am Normal-Thermometer abgelesenen Temperaturen eine Berichtigung erfahren. Andernfalls werden bei Destillationen entsprechend zu hohe Destillatmengen gefunden. So wurden

bei der 1. Versuchsreihe (vgl. Tabelle 1) bis 320° gemäss den wahren Temperaturen anzeigenden Thermometern etwa 4 - 6% gefunden, bei Anwendung des Normal-Thermometers hingegen etwa 20%.

Die gleiche Probe, welche dieser Versuchsreihe zu Grunde lag, wurde anschliessend auch bei Fettsäure-Werke Witten untersucht. Dabei wurden 11% Übergang bis 320° ermittelt, ein Wert, welcher bei unserer Engler-Destillation und bei unserer Vakuumdestillation erst nahezu bei 330° wahrer Temperatur erreicht wurde. Wodurch sind nun diese Unterschiede bedingt und wie unterscheiden sich die beiderseitigen Vakuum-Geräte und deren Handhabung?

1.) Rein äusserlich weichen die Geräte darin voneinander ab, dass die Verbindungen beim Wittener-Gerät mittels Gummistopfen hergestellt sind, während das Rheinpreussen-Gerät mit Schliffen versehen ist. Besondere Differenzen können dadurch allerdings nicht bedingt sein. Erwähnenswert ist dies nur deswegen, weil das Schliffgerät leichter dicht zu bekommen ist, als das Wittener-Gerät und im Ganzen einfacher zu handhaben ist, wie sich das im Laufe der noch folgenden Versuchsreihen immer wieder erwiesen hat.

2.) Beim Wittener-Gerät ist der Claisenkolben so gestaltet, dass das Thermometer nicht aus dem Gerät herausragt. Der seitliche Kolbenhals ist oberhalb des Ablaufrohres so weit verlängert, dass das Thermometer gänzlich eintaucht. Dadurch sollen, weil es sich um ein ganztauchend justiertes Gerät handelt, wahre Temperaturen erhalten werden. Abgesehen davon, dass dieses Thermometer mit Rücksicht auf diese Vorbedingung sehr klein gehalten ist und dass dadurch ein annähernd genaues Ablesen nur mit Hilfe einer Lupe möglich ist, zeigt das Thermometer in dieser Anordnung dennoch keine wahren Temperaturen an. In dem oberen Thermometer-Ansatz des Claisenkolbens herrscht, zumal die heissen Dämpfe in dem seitlichen Abflussrohr durch das Vakuum ständig weggezogen werden, eine viel geringere Temperatur als um die Quecksilberkugel, welche sich in üblicher Weise in der Höhe des Abflussrohres befindet. Bei den folgenden Versuchen zeigte sich deutlich, dass dieser obere Teil des Claisenkolbens mit dem Thermometer während des Überganges bei 320° noch gut mit der Hand anzufassen war. Die Temperatur des Quecksilberfadens dürfte somit kaum wesentlich oberhalb der Zimmer-Temperatur liegen. Um wahre Temperaturen zu erhalten, ist also

trotz der Anordnung des Thermometers innerhalb des Destillationsgerätes eine Berichtigung erforderlich.

3.) Das Wittener-Gerät dient normalerweise nur durchgehenden Siedeanalyse von Gatsch, wobei auch die bis 320° übergehenden Anteile ermittelt werden, und zwar stets nur die bis 320° übergegangenen Anteile und nicht diejenige Menge, welche noch bei 320° überdestilliert. Bekanntlich verfährt man bei allen, auch bei Normaldruck-Destillationen, stets so, dass als übergegangene Anteile diejenige Menge angegeben wird, die man bei Erreichen der betreffenden Temperatur in der Vorlage misst. Wenn nun aber in Witten -nicht wie üblich- das gesamte Siedeverhalten von Gatsch, -sondern nur die bis 320° übergehenden Anteile ermittelt werden, so wird alles aufgefangen, was nach Erreichen von 320° noch übergeht und aus dem Kühlrohr nachläuft. (Im Nachfolgenden mit Nachlauf bezeichnet.)

Im Hinblick auf diese Unterscheidungsmerkmale und Überlegungen wurde unter Einbeziehung des Wittener-Gerätes und der dort üblichen Handhabung eine neue Versuchsreihe durchgeführt. Zu den Untersuchungen wurden 3 verschiedene Gatsch-Proben verwendet.

Bei Vakuum-Destillationen wurde hierbei der vorstehend unter 3.) kritisierte "Nachlauf" besonders mitbestimmt. Die Ergebnisse der Vakuum-Destillationen mit dem Wittener- und dem Rheinpreussen-Gerät sind in Tabelle 2 wiedergegeben. Sie unterscheiden sich für die beiden Geräte ganz erheblich. In Tabelle 3 sind die bei den einzelnen Untersuchungen jeweils ermittelten "Nachläufe" zusammengestellt. Daraus geht hervor, dass mit Auffangen des Nachlaufes die Ergebnisse im Mittel um rund 0,7 zu hoch ausfallen. Tabelle 4 enthält die Ergebnisse aus den Normaldruck-Destillationen, bei welchen zugleich die bis 330° übergehenden Anteile mitbestimmt wurden. Zum Teil sind hier Raumprozent ermittelte worden. Die meisten Untersuchungen sind jedoch unter gewichtsmässigen Einsatz wie bei den Vakuum-Destillationen vorgenommen worden, wobei auch die Destillate gewichtsmässig erfasst wurden. An sich sind die Ergebnisse in Gew-% mit denjenigen in Raum-% vergleichbar, denn eine Umrechnung von Raum-% auf Gew-% ergibt keinen wesentlichen Unterschied, da die Wichten von Gatsch und seinen Fraktionen nicht so sehr voneinander abweichen. Beispielsweise sind

5 Gew.-% \neq 5,1 Raum-%.

2984
Tab.2

Tab.3

Tab.4

Man muss aber beachten, dass Gatschproben bei höherer Temperatur, d.h. bei ca. 50° eingemessen werden, die Destillate in der Vorlage jedoch nur annähernd Zimmertemperatur haben. Tatsächlich sind zum Teil grössere Abweichungen zwischen Raum- und Gewichtsprozenten eingetreten. Es empfiehlt sich daher, die Gatsch-Destillationen auch unter Normaldruck gewichtsmässig durchzuführen, zumal dadurch eine wesentliche Mehrarbeit nicht bedingt ist. Zur Mittelwertbildung in der Tabelle 5 sind daher nur die Gew.-%te gewertet worden.

Die Mittelwerte aus sämtlichen Vakuum- u. Normaldruck-Destillationen sind in Tabelle 5 zusammengetragen. Daraus ist zu erkennen, dass die Normaldruck-Destillation unter Anwendung des Normal-Thermometers, d.h. also mit unberichtigten Temperaturen bei den tieferen Werten annähernde Übereinstimmung mit der Wittener-Vakuum-Destillation ergeben. Bei höheren Prozentanteilen macht sich ein Unterschied schon deutlich bemerkbar, der dadurch bedingt ist, dass für die nach Wittener Art ermittelten Temperaturen eine geringere Berichtigung erforderlich ist, da die um das Thermometer herrschende Temperatur immerhin höher ist als Zimmertemperatur wie bei der Normaldruck-Destillation. Für die hiesige Vakuum-Destillation werden wieder wesentlich geringere Anteile ermittelt, da hier der Übergang bis 320° wahrer Temperatur erfasst wird. Noch geringer sind die unter Normaldruck nach Engler, ebenfalls bis 320° wahrer Temperatur, gefundenen Anteile. Dieser Unterschied gegenüber der hiesigen Vakuumdestillation ist nicht auf das angewendete Thermometer zurückzuführen, sondern, wie weiter unten bewiesen wird, auf die Umrechnung der Siedetemperatur im Vakuum auf die bei gewöhnlichem Druck. Die unter Normaldruck nach Engler bis 330° wahrer Temperatur übergegangenen Anteile liegen etwa in der Grössenordnung der bis 320° unberichtigter Temperatur (nach "Witten" und mit Normal-Thermometer) gefundenen Werte. Man wird also bei über 320° (wahre Temperatur) hinausgehender, fortlaufender Destillation im hiesigen Vakuumgerät und im Engler-Gerät diejenigen Temperaturgrenzen ermitteln können, bei denen Übereinstimmung mit der Wittener Vakuum-Destillation zu bekommen ist.

Diesem Zweck sollte die nachfolgend beschriebene Versuchsreihe dienen. Hierzu wurden Proben aus 3 Gatsch-Lieferungen verwendet

Diese Gatsch-Lieferungen wurden auf Grund einer Vereinbarung mit "Witten" beiderseits geprobt und die Proben ausgetauscht, um festzustellen, welche Abweichungen durch die beiderseitige Probenahme bedingt sein kann. Die Untersuchung sollte im Wittener Vakuum-Gerät erfolgen. Diesseits wurden die Untersuchungen aus obigen Grunde auf die hiesige Vakuum-Destillation und auf eine abgewandelte Engler-Destillation unter Normaldruck ausgedehnt. Und zwar wurde für die Normaldruck-Destillation ein grösserer als der Engler-Kolben verwendet, welcher zur Erhöhung der Genauigkeit und zur Anpassung an die Vakuum-Destillation 200 g Einwaage gestattet, dabei jedoch in Bezug auf Kolbenhalslänge und Höhe des Ablaufrohres gleiche Abmessungen aufweist wie der Engler-Kolben, sodass die Eintauchtiefe für das Thermometer von 9 cm gewahrt bleibt. Beide Prüfweisen, die hiesige Vakuum-Destillation und die Normaldruck-Destillation wurden derart ausgeführt, dass nicht nur der Übergang bis 320° wahre Temperatur ermittelt wurde, sondern auch die bis zu verschiedenen höheren Temperaturen übergehenden Anteile. Die Untersuchungen an sämtlichen Geräten wurden stets mehrfach, mindestens 2-mal durchgeführt. Eine Untersuchung wurde ferner in der zur Zeit für die laufende Ablieferung üblichen Weise, d.h. bei Normaldruck unter Anwendung des an und für sich zu berichtenden Normal-Thermometers vorgenommen.

Die Proben sind den Gatsch-Lieferungen im Tankwagen vom 16.11.42, 18.11.42 und vom 19.11.1942 entnommen und dementsprechend mit 1611, 1811 und 1911 bezeichnet, wobei W. und R. auf die betreffende Probenahmestelle hinweisen. (1611 W = der Lieferung vom 16.11. in Witten entnommene Probe.) Die Untersuchungen im Wittener-Gerät wurden wieder so durchgeführt, dass der sogenannte Nachlauf bei 320° gesondert aufgefangen und bestimmt werden konnte, damit ein Vergleich mit den in Witten ermittelten Werten möglich war. Die Ergebnisse mit dem Wittener Vakuum-Gerät (Übergang bis und bei 320°, also einschliesslich Nachlauf, unberichtigte Temperatur) enthält die Tabelle 6. Zugleich sind die vom Wittener-Labor erhaltenen Werte in dieser Tabelle mit eingetragen. Die beiderseitigen Ergebnisse stimmen in den meisten Fällen gut überein, besonders bei den Proben 1611 und 1911 und zwar sowohl bei den Rheinprossen-Proben als auch bei den Wittener-Proben. In 3 Fällen ist der Unterschied

Tab.6

sogar kleiner als 0,2%. Bei den Proben 1811 W und R betragen die Unterschiede zwischen den beiderseitigen Untersuchungen allerdings 1 bzw. 2%. Auffallend ist, dass auch die Rheinpreussen-Ergebnisse mit den beiden Proben 1811 W und R eine ungewöhnliche Differenz aufweisen, wohingegen Wittener-Probe und Rheinpreussen-Probe sowohl bei 1611 als auch bei 1911 in befriedigender Weise übereinstimmen. Die W- und R-Proben unterscheiden sich im Mittel der beiderseitigen Werte höchstens 0,2%. Die Rheinpreussen-Werte für sich unterscheiden sich aus den beiderseitigen Proben ebenfalls um nur bis zu 0,3%. Bei den Proben 1811 W und R liegt der Unterschied der beiderseitigen Mittel bei 0,25%, bei den Rheinpreussen-Werten für sich jedoch bei 0,8%. Immerhin darf man aus diesen Ergebnissen zwei Schlüsse ziehen:

1.) Eine sorgfältige Durchführung der Probenahme ist eine ausreichende Grundlage für die beiderseitigen Untersuchungen; sie braucht keine nennenswerte Differenz zwischen zwei Untersuchungen zu verursachen. Ein teilweises Auskristallisieren von Paraffin während des Transportes ist demnach ebenfalls nicht zu befürchten. Beiderseitige Temperaturmessungen bei Abgang von Tankwagen und Eingang in Witten hatten übrigens gezeigt, dass die Temperaturen nur um 5°, nämlich von 58 auf 53° abgefallen waren.

2.) Beiderseitige Untersuchungen im Wittener-Gerät führen im Mittel von mehreren Untersuchungen zu recht guter Übereinstimmung. (Die Untersuchung der Proben 1811 W und R sollten in Witten nochmals wiederholt werden; Ergebnisse noch unbekannt.)

Tab.7

In Tabelle 7 sind nun die im Rheinpreussen-Labor nach Wittener-Prüfweise erzielten Ergebnisse zusammengestellt, jedoch ohne Nachlauf, so, wie sie als Grundlage für die weiteren Untersuchungen bzw. als Bezugsgrösse für die Ermittlung der der Wittener Arbeitsweise entsprechenden Temperatur-Grenzen angenommen werden müssen. Zugleich enthält diese Zusammenstellung diejenigen Werte, welche in hier z.Zt. üblicher Weise unter Normaldruck erzielt werden.

Die Unterschiede zwischen den beiderseitigen Proben sind bei 1611 und bei 1911 mit - 0,3 bzw. + 0,4% wiederum so gering, dass die entsprechende, unter Tabelle 7 gezogene Schlussfolgerung zu Recht bestehen kann. Die beiden Mittelwerte bei 1811 zeigen, dass auch mit grösseren Unterschieden (in diesem Falle

0,8

W.

zu rechnen ist. Doch ist auch diese Grössenordnung für 2 verschiedene Proben noch durchaus **annehmbar**. In Bezug auf die Normaldruck-Destillation (nach unberichtigter Temperatur) ist wieder zu erkennen, dass sie etwas höhere aber etwa in der gleichen Grössenordnung liegende Werte ergibt als nach der Wittener-Prüfweise. In beiden Fällen wird gegenüber wahrer Temperatur viel zu scharf bewertet.

Die im Vakuum-Gerät des hiesigen Labors ermittelten Ergebnisse mit Übergängen bis zu verschiedenen steigenden (wahren) Temperaturen sind in Tabelle 8 zusammengestellt. Die Temperatur-Grenzen unter Vakuum entsprechenden Normaldruck-Temperaturen sind dem Schaubild 1 entnommen, da die Wittener Druck/Temp.-Tabelle die hierfür erforderlichen Zwischenwerte nicht enthält. Hierzu wurden die der Wittener Tabelle entnommenen Grenzwerte für 320 und 360° Normaldruck-Temperatur durch Geraden verbunden.

Tab.8

Schaub.1

Die Ergebnisse der Untersuchungen mit dem Rheinpreussen-Gerät sind in den Schaubildern 2 bis 4 dargestellt, und zwar die bis zu den verschiedenen Temperaturen übergehenden Anteile in Abhängigkeit von den Normaldruck-Temperaturen. Diese Schaubilder gestatten nun, diejenigen wahren Temperaturen (Grenz-Temperaturen) abzulesen, bis zu denen ebenso viele Anteile wie nach der Wittener Prüfweise übergehen. Die erhaltenen Grenz-Temperaturen sind in Tabelle 10 zusammengestellt.

Schaub.2-4

Tabelle 9 enthält die aus der abgewandelten Engler-Destillation unter Normaldruck erhaltenen Ergebnisse und zwar ebenfalls die Übergänge bis zu verschiedenen Temperaturgrenzen. Auch hiermit ist in gleicher Weise verfahren wie mit den Ergebnissen im hiesigen Vakuum-Gerät. Die entsprechenden Kurven sind in den Schaubildern 2-4 mit enthalten und ebenso sind in Tabelle 10 die daraus abgelesenen Grenztemperaturen eingetragen.

Tab.9

Aus Tabelle 10 geht hervor, dass die Grenztemperatur im Vergleich mit 320° nach Wittener Prüfweise für Rheinpreussen-Vakuum im Mittel bei etwa 328° liegt; d.h. im hiesigen Vakuum-Gerät bzw. bei Vakuum-Destillation auf wahre Temperaturen muss der Übergang bis 328°C ermittelt werden, um Übereinstimmung mit der Wittener Prüfweise zu erhalten. Die entsprechende Grenztemperatur für die Arbeitsweise unter Normaldruck (abgewandelte Engler-Destillation mit Engler-Thermometer) liegt bei 331,3°C.

Tab.10

Errechnet man nach der den Normal-Thermometern beigegebenen Formel $\frac{n(t-t')}{6000}$

worin n = Anzahl der herausragenden Skalenteile

t = abgelesene Temperatur

t' = mittlere Temperatur des herausragenden Fadens, die Berichtigung für das Wittener Thermometer unter der Annahme, dass um die oberen etwa 310 Skalenteile bei der Destillationstemperatur von $320^\circ = 187^\circ$ bei 15 Torr (mm Hg) eine äussere Temperatur von etwa 50° herrscht, so erhält man

$$\frac{310 (187-50)}{6000} = 7,1$$

Eine bei 15 Torr abgelesene Temperatur von 187° C entspricht also einer wahren Temperatur von 194° C, und diese wiederum laut Schaubild 1 einer wahren Temperatur bei Normaldruck von 328° C.

Nun ist zunächst auffallend, dass diese Grenztemperatur nicht mit derjenigen aus der Normaldruck-Destillation ($331,7^\circ$) übereinstimmt. Aus diesem Grunde wurde die Wittener Druck/Temp.-Tabelle einer kritischen Betrachtung unterzogen. Zu diesem

Schaub.5

Zweck wurden im Schaubild 5 die Normaldruck-Temperaturen in Abhängigkeit von den Vakuum-Temperaturen gemäss der Wittener Tabelle gesetzt. Dabei zeigte sich, dass die Punkte für 320° und 360° deutlich aus den Geraden herausfallen. Entnimmt man diesen Kurven das kritische Stück zwischen 320° und 360° , so

Schaub.6

erhält man (Schaubild 6) die dem Schaubild 1 entsprechende Kurvenschar in berechtigter Form. Daraus ist abzulesen, dass z.B. einer Temperatur von 187° bei 15 Torr nicht eine Normaldruck-Temperatur von 320° , sondern eine solche von 322° entspricht; desgl. einer Temp. von 194° ($187 + 7$ Fadenberichtigung) eine solche von $330,5^\circ$. Die Differenz zwischen Wittener Prüfweise und Rheinpreussen Vakuum-Destillation von über 8° wird dadurch nicht wesentlich beeinflusst. Aber man kommt mit $330,5^\circ$ der für Normaldruck-Destillation gefundenen Grenztemperatur von $331,7^\circ$ schon erheblich näher.

Da die Literaturstelle, welcher die Wittener Tabelle entnommen ist, nicht bekannt war, wurden die hier vorhandenen Literaturangaben vergleichsweise herangezogen. Das Nomogramm nach BEALE und DOCKSEY, J.Inst.of Petrol.Technol. 21. 860 (1936) - vgl. WALTHER, Oel und Kohle (1935) 553- war nicht verwendbar,

da die Ablesemöglichkeit für das hier einschlägige Druckgebiet zu ungenau ist. Geeigneter ist die nomografische Tafel 7 vom Verlag Julius Springer, Berlin, welche nach einer empirischen Formel von D.C. WILSON (Ind. and Eng. Chem. 1363 (1928)) für normale Paraffinkohlenwasserstoffe umgerechnet und konstruiert ist. Die diesem Nomogramm entnommenen Temperaturen für 10 bis 15 Torr ergaben in Abhängigkeit von den Normaldruck-Temperaturen zwischen 300 und 500°C einwandfreie Geraden. Schaubild 7 enthält die dem Schaubild 1 entsprechende einschlägige Kurvenschar zwischen 320 und 360°C.

Schaub.7

Um die verschiedenen Werte miteinander besser vergleichen zu können, wurde Tabelle 11 aufgestellt. Sie enthält für die Drucke von 10-15 Torr die den Normaldruck-Temperaturen von 300, 320, 360, 400 und 450°C entsprechenden Temperaturen,

Tab.11

- 1.) aus der Wittener Tabelle
- 2.) diese gemäss Schaubild 5 berichtigt
- 3.) aus dem Nomogramm nach WILSON.

Auch danach müssten die berichtigten Werte eher richtig sein als die Wittener Zahlen. Bei 300° sind die Werte nach WILSON eher noch tiefer. Zwischen 320 und 400° stimmen die Werte nach WILSON recht gut mit den berichtigten überein, während die allerdings oberhalb 400° höher liegen. Die Wittener Kurven überschneiden sich also mit denjenigen nach WILSON. Zwischen 320 und 360°, in dem hier interessierenden Gebiet also, sind doch offenbar die Wittener Vakuum-Temperaturen zu hoch, bzw. die den abgelesenen Vakuum-Temperaturen entsprechenden Normaldruck-Temperaturen zu tief.

Liest man, genau wie bei Schaubild 6, im Schaubild 7 nach WILSON die den Vakuum-Temperaturen 187 und 194°C entsprechenden Normaldruck-Temperaturen ab, so findet man 324 bzw. 331,5°C; d.h. wiederum die Spanne von etwa 8° zwischen Wittener Prüfweise und Rheinpreussen-Vakuum, nun aber mit 331,5° genaue Übereinstimmung mit der unter Normaldruck praktisch ermittelten Grenztemperatur. Das Gleiche wird man finden, wenn man z.B. für die bei 14 Torr abgelesenen Temperaturen von 185 bzw. 192° aus den Schaubildern abliest.

Der Unterschied zwischen den Grenztemperaturen aus Vakuum- und Normaldruck-Destillation beruht also zweifellos darauf, dass die Wittener Tabelle nicht den praktischen Verhältnissen

entspricht. 328° sind gemäss Schaubild 1, als nach Wittener Tabelle, 191,5° bei 14 Torr. Diese entsprechen aber nach Schaubild 7 tatsächlich einer Normaldruck-Temperatur von 331,5° Nach Wittener Prüfweise wird nicht der "Vorlauf" bis 320°, sondern bis etwa 331,5° C bestimmt.

Eine weitere Erkenntnis lehrt noch die Tabelle 11, dass nämlich die im Einzelnen gefundenen Grenztemperaturen für die Vakuum-Destillation viel mehr streuen als diejenigen für die Normaldruck-Destillation. Die Vakuum-Destillationen ^{unter} liegen also wesentlich grösseren Schwankungen als die Normaldruck-Destillationen. Ein Ausdruck dafür ist auch die Tatsache, dass die Einzelkurven für die Vakuum-Destillation in den Schaubildern 2 bis 4 im allgemeinen viel mehr auseinanderliegen als die für die Normaldruck-Destillationen. Zweifelsohne ist diese Tatsache, zumal die einzelnen Kurven annähernd gleichmässig verlaufen, darauf zurückzuführen, dass bei der Vakuum-Destillation das Vakuum nicht mit genügender Genauigkeit abgelesen werden kann. Streuungen um $\pm 0,5$ mm Quecksilber bedingen Unterschiede von $\pm 1^\circ$ C. Eine Verschiebung um 1° für die Übergangsgrenze kann sich aber schon sehr deutlich bemerkbar machen. 1° macht nach den Schaubildern 2 - 4 bis zu 1 und mehr % aus. Eine bessere Übereinstimmung wird also unter Normaldruck erzielt, und eine solche Prüfweise kann auch durchaus angewendet werden, sofern es sich darum handelt, den "Vorlauf" von Gatsch, d.h. die ^{bei} zu einer unter 360° liegenden Temperatur übergehenden Anteile zu ermitteln. Um das vollständige Siedeverhalten von Gatsch zu bestimmen, ist allerdings Vakuum-Destillation wegen Crackgefahr unerlässlich. Interessant ist noch die Feststellung, dass die Normaldruck-Destillationen bei der Rheinpreussen-Probe den gleichen Mittelwert für die Temperaturgrenze ergaben wie bei der Wittener-Probe. Dabei ist es unerheblich, ob die Auswertung der Kurven in den Schaubildern 2 bis 4 nach den einzelnen Mittelwerten der Wittener bzw. der Rheinpreussen-Probe aus der Wittener Prüfweise (vgl. Tabelle 8 Spalte 1 + 2) vorgenommen wird, oder nach dem Gesamtmittel aus beiden Proben. (Tabelle 8 Spalte 3)

Schlussfolgerungen.

- 1.) Der Wittener Prüfweise liegen keine wahren Temperaturen zu Grunde. Sie ermittelt ohne Berichtigung der abgelesenen

Temperatur und die Anwendung der beigegebenen Druck-Temperatur-Tabelle nicht die bis 320° sondern die bis 331°C übergehenden Gatsch-Anteile.

- 2.) Da die Temperaturgrenze von 320°C für den "Vorlauf" als wahre Temperatur zu gelten hat, war die Beanstandung unerer Gatsch-Lieferungen im Oktober 1942 unberechtigt.
- 3.) Richtige Werte liefert die Vakuum-Destillation nur unter Einhaltung folgender Bedingungen:
 - a.) Fadenberichtigung bei ganztauchend justiertem Thorometer; oder besser
 - b.) Anwendung eines auf die erforderliche (möglichst geringe!) Eintauchtiefe justierten Thermometers.
 - c.) Umrechnung der abgelesenen, gegebenenfalls berichtigten Siedetemperatur auf diejenige bei gewöhnlichem Druck an Hand des in der Literatur speziell für Paraffin-Kohlenwasserstoffe wiedergegebenen Nominogrammes: Tafel 7 im Verlag Julius Springer, Berlin, umgerechnet und konstruiert nach einer empirischen Formel von O.C. WILSON (Ind. and Eng. Chem. (1928) 1363).
 - d.) Ermittlung des Vorlaufes bis zum Erreichen der festgelegten Grenztemperatur, sodass die bei dieser Temperatur übergehenden Anteile nicht mehr erfasst werden, wie das auch bei fortlaufender Destillation zur Bestimmung des gesamten Siedeverhaltens der Fall ist.
- 4.) Mit der Vakuum-Destillation nach 3.) übereinstimmende Ergebnisse liefert die einfachere, ebenfalls gewichtsmässige Bestimmung des Vorlaufes durch Destillation bei gewöhnlichem Druck unter Anwendung eines auf die erforderliche Eintauchtiefe justierten Thermometers (Engler-Thermometer).
- 5.) Die Normaldruck-Destillation zur Bestimmung des Gatsch-Vorlaufes ist genauer durchführbar und ergibt mit viel geringerer Streuung reproduzierbare Werte. Es erscheint daher erstrebenswert, diese einfachere Prüfweise für verbindlich zu erklären, um besonders unter den heutigen Verhältnissen Arbeit einzusparen.
- 6.) Soll für Gatsch die gleiche Beschaffenheit wie bisher eingehalten werden, so müssen die Lieferbedingungen eine entsprechende Abänderung erfahren:
 - "Bis 331°C (wahre Temperatur) sollen nicht mehr als 5% übergehen".
 - Bis 320° (wahre Temperatur) braucht dann praktisch kein Übergang zu sein (weniger als 1%). Dabei könnte evtl. die

Vorlaufgrenze auf rund 330° vereinbart werden, zumal die bisherigen Bedingungen nach Wittener Prüfweise ohnehin eine wesentliche Verschärfung gegenüber der ursprünglichen Vereinbarung darstellen.

Wannschel

Tabelle 1

1. Versuchsreihe

2997

mit einer nach Wittener Beurteilung sehr schlechten Gatschprobe.
Destillationen mit verschiedenen Geräten u. verschiedenen Thermometern.

Thermometer	Siedekolben	Siedebe- ginn °C	Siedeanteile bis			
			300°	310°	320°	330°
Normal, ganztäuchend justiert	250 ccm alte Ausführung 100 ccm-Probe	293	1,5	6	19	38
		292	2	7,5	19	36
	nach Engler 100 ccm-Probe	294	2	7,5	21,5	39
nach Engler, 0-Punkt 9 cm oberhalb Hg- Kugel, auf 9 cm Eintauchtiefe justiert.	250 ccm alte Ausführung	306	-	-	5	13
		306	-	-	5	13
	nach Engler m. 100 ccm-Probe	-	-	-	4	17,5
		-	-	-	4	14
wie Engler, mit Schliff	Claisen, mit Schliffen	Rheinpreussen-Vakuum- Destillation			6,5	13,6
nach Engler wie oben	n. Engler mit 100 ccm Vor- lauf aus Vak.-Dest.	Vorlauf bis 330° aus 1 Ltr. Probe unter Vakuum.			6,6	-
Normal, ganztäuchend justiert	Claisen, im Wittener Vakuum-Gerät	gemeinsame Destilla- tion in Wittener (mit Übergang bei 320°C)			11	-

Tabelle 2

2. Versuchsreihe

a.) Vakuum-Destillationen im Wittener- und im Rheinpreussen-Gerät.

Übergänge bis 320° C jeweilige Thermometeranzeige (Gew.-%)	Probe I	Probe II	Probe III
Wittener Gerät	4,2	8,1	8,8
	4,6	8,3	10,2
	Mittel	4,4	8,2
Rheinpreussen-Gerät	1,0	2,6	5,6
	0,9	3,1	6,3
	Mittel	0,95	2,85

"Nachlauf"

Übergänge bei Erreichen von 320°C bei den Vakuum-Destillationen der 2ten Versuchsreihe.

	Gew.-% vom Einsatz in die Destillation	
	Wittener-Gerät	Rheinpr.-Gerät
Probe I	0,7	0,6
Probe II	0,8	0,8
Probe III	0,7	0,7
	0,8	0,6
	0,6	0,6
Mittel	0,73	0,65

Tabelle 4

2. Versuchsreihe

b.) Normaldruck-Destillationen.

Thermometer	Siedekolben u. Einsatz zur Destillation	Übergänge bis ...°C jeweiliger Temperaturanzeige						
		Probe I		Probe II		Probe III		
		320	330	320	330	320	330	
Normal, ganztauchend justiert	250 cm alte Ausführung 200 cm Einsatz	7,0	17,5	8,0	20,5	14,0	26,0	Raum-%
	desgl. 200 g Einsatz	4,2	15,7	9,0	23,2	11,8	25,5	Raum-%
		4,4	16,9	8,5	24,4	13,5	26,2	Gew.-%
	Mittel	3,8	(11,6)	8,5	24,4	13,5	26,2	Gew.-%
Engler, für 9 cm Ein- tauchtiefe justiert.	Engler-Kolben 80 cm Einsatz	0,6	4,4	1,2	6,9	12,7	25,9	Gew.-%
	Engler-Kolben 60 g Einsatz	0,2	4,7	0,8	7,5	2,5	10,0	Raum-%
		0,0	2,4	1,2	10,2	4,0	11,7	Gew.-%
	Mittel	0,1	3,6	1,0	10,4	3,7	14,0	Gew.-%
					3,9	12,9	Gew.-%	

2. Versuchsreihe

Zusammenstellung aller Mittelwerte aus Vakuum- u. Normaldruck-Destillat.

		Übergänge bis ..°C jeweiliger Temperatüranzeige					
		Probe I		Probe II		Probe III	
		320	330	320	330	320	330
Vakuum	"Witten"	4,4		8,2		9,5	
	"Rheinpreussen"	1,0		0,9		6,0	
Normal-Druck	Normal-Thermomet.	4,1	16,3	8,8	23,8	12,8	25,9
	Engler-	0,1	3,6	1,0	10,4	3,9	12,9

Tabelle 6

3. Versuchsreihe

mit je 3 beiderseits aus Gatschlieferungen gezogenen Proben.

a.) im Wittener Vakuum-Gerät, von Perlethure-Werke, Witten, und von Rheinpreussen mit "Nachlauf" gefundene Werte.

Probe	Gew.-% bis 320°C unberichtete Temperatur			
	Wittener Probe ermittelt von:		Rheinpreussen-Probe ermittelt von:	
	Witten	Rheinpr.	Witten	Rheinpre
1681	4,5	4,52	4,5	4,47
	5,0	4,78		4,18
	4,3			
Mittel	4,6	4,65	4,5	4,32
1811	5,0	4,14	5,5	3,34
	5,5	4,3		3,54
	5,25	4,22		
Mittel	5,25	4,22	5,5	3,44
1211	5,5	4,85	5,0	4,92
	5,5	4,38		4,80
	5,5			
Mittel	5,5	4,62	5,0	4,86

Tabelle 7

3. Versuchsreihe

3000

mit je 3 *Seitensicht* - gezogenen Proben.b.) im Wittener Vakuum-Gerät von Rheinpreussen ohne "Nachlauf" gefundene Werte.

Probe	Gew.-% bis 320°C unberichtigte Temperatur			Bisherige Normaldruck-Destillation (unsere Ablieferungskontrolle)
	1 Wittener Probe	2 Rheinpr. Probe	3 Gesämitmittel	
1611	3,91	3,94		
	4,20	3,56		
Mittel	4,05	3,75	3,9	4,0
1811	3,60	2,83		
	3,95	3,15		
Mittel	3,77	2,99	3,4	4,0
1911	4,08	4,48		
	3,82	4,22		
Mittel	3,95	4,35	4,15	6,0

Tabelle 8

3. Versuchsreihemit je 3 *von Rheinpreussen* gezogenen Proben.c.) im Rheinpreussen Vakuum-Gerät bis zu verschiedenen (wahren) Temperaturgrenzen übergende Anteile (ohne "Nachlauf").

Probe	Temp.-Grenze bei		Gew.-%	Temp.-Grenze bei		Gew.-%	Temp.-Grenze bei		Gew.-%
	13 mm/ Hg	Norm. Druck		14 mm/ Hg	Norm. Druck		13 mm/ Hg	Norm. Druck	
1611	183	320	1,2	185	320	1,6	183	320	0,9
	189	327,2	3,25	191	327,1	4,0	185	322,3	1,3
	191	329,6	4,7	193	329,6	5,9	187	324,8	1,9
	193	332,0	6,1	195	332,0	7,75	189	327,2	2,7
1811	183	320,0	0,9	185	320,0	1,55			
	189	327,2	1,35	191	327,1	3,3			
	191	329,6	2,2	193	329,6	4,9			
	193	332,0	4,4	195	332,0	6,85			
1911	183	320,0	2,1	185	320,0	2,3			
	189	327,2	3,8	191	327,1	4,2			
	191	329,6	5,4	193	329,6	5,6			
	193	332,0	7,25	195	332,0	7,3			

3. Versuchsreihe

3001

mit je 3 *beiderseits aus Glask-bieperungen* ^{gezogenen} Proben.

d.) unter Normal-Druck bis zu verschiedenen (wahren) Temperatur-Grenzen übergehende Anteile (ohne "Nachlauf").

Probe	Temp.-Grenze	Gew.-% Übergang bis zur Temp.-Grenze.				
		Rheinpreussen-Probe			Wittener-Probe	
		I	II	III	I	II
1611	320	0,0	0,0	0,1	0,0	0,1
	325		0,6	0,5		
	328	1,6	1,2	1,1	0,9	1,5
	330	2,2	2,2	2,0	1,7	2,2
	331	3,1				
	332				3,2	3,6
1811	320	0,1	0,2		0,3	0,3
	328	1,6	1,4		1,7	1,6
	330	2,7	2,5		2,7	2,5
	332	3,9	3,9		3,7	3,4
1911	320	0,3	0,3	0,5	0,7	0,8
	328	2,3	2,3	2,4	2,6	3,0
	330	4,1	3,5	3,7	3,8	4,2
	332	5,3	4,5	5,5	5,4	5,3

3. Versuchsreihe

mit je 3 beiderseits aus Gatschlieferungen gezogenen Proben.

e.) Grenz-Temperatur für Vakuum- (Rheinpr.-Gerät) u. Normaldruck-
Destillation (wahre Temperatur), bis zu welcher soviel Anteile
übergangen wie nach Wittener Prüfweise.

Auswertung auf den jeweiligen Mittel- wert der beiden Proben: Tab. 8, Spalte 1 bzw. 2	Vakuum (wahre Temp. °C) Rheinpr.-Probe	Normal-Druck (wahre Temperatur °C)	
		Rheinpr.- Probe	Wittener- Probe
1611/I	328,0	332,0	333,7
II	326,5	332,5	332,7
III	329,5	332,8	
1811/I	330,7	330,6	332,2
II	326,0	331,0	332,7
1911/I	325,2	330,7	329,8
II	327,5	331,8	330,2
III		331,0	
Mittel	328,1	331,6	331,9
Auswertung auf den Gesamt-Mittelwert aus beiden Proben: Tab. 8, Spalte 3.			
1611/I	328,3	332,2	333,5
II	326,8	332,7	332,5
III	329,7	333,1	
1811/I	331,2	331,3	331,5
II	327,4	331,4	332,0
1911/I	327,9	330,4	330,5
II	327,0	331,5	330,1
III		330,8	
Mittel	328,3	331,7	331,7

3063

Tabelle 11

Normalen Siedetemperaturen entsprechende Temperaturen bei 10-15 Torr.
 Vergleich der Wittener Angaben mit Berichtigung und Literatur.

Temperatur bei Normaldruck	Entsprechende Temperatur bei Vakuum 10 - 15 Torr.					
	10	11	12	13	14	15
300° n.Witten	158	160	162	164	166	168
berichtigt	158	160	162	164	166	168
n.WILSON	157	159	161	163	165	167
320° n.Witten	177	179	181	183	185	187
berichtigt	175	177	179	181	183	185
n.WILSON	174	176	178	180	182	184
360° n.Witten	210	212	214	216	218	220
berichtigt	209	211	213	215	217	219
n.WILSON	209	211	214	216	218	220
400° n.Witten	243	5	7	9	251	3
berichtigt	243	5	7	9	1	3
n.WILSON	243	5	8	250	2	4
450° n.Witten	285	287	289	291	3	295
berichtigt	5	7	289	291	3	295
n.WILSON	288	291	293	295	8	300

Die Temperaturangaben sind auf ganze Zahlen abgerundet.

Schmelzdiagramm

220 °C

300 °C

Nach Tabelle der
Festkörperschmelz-
wärmen

Beobachtete Schmelz-
wärmen im Vakuum

280

200

190

180

176

320

340

360

380

400

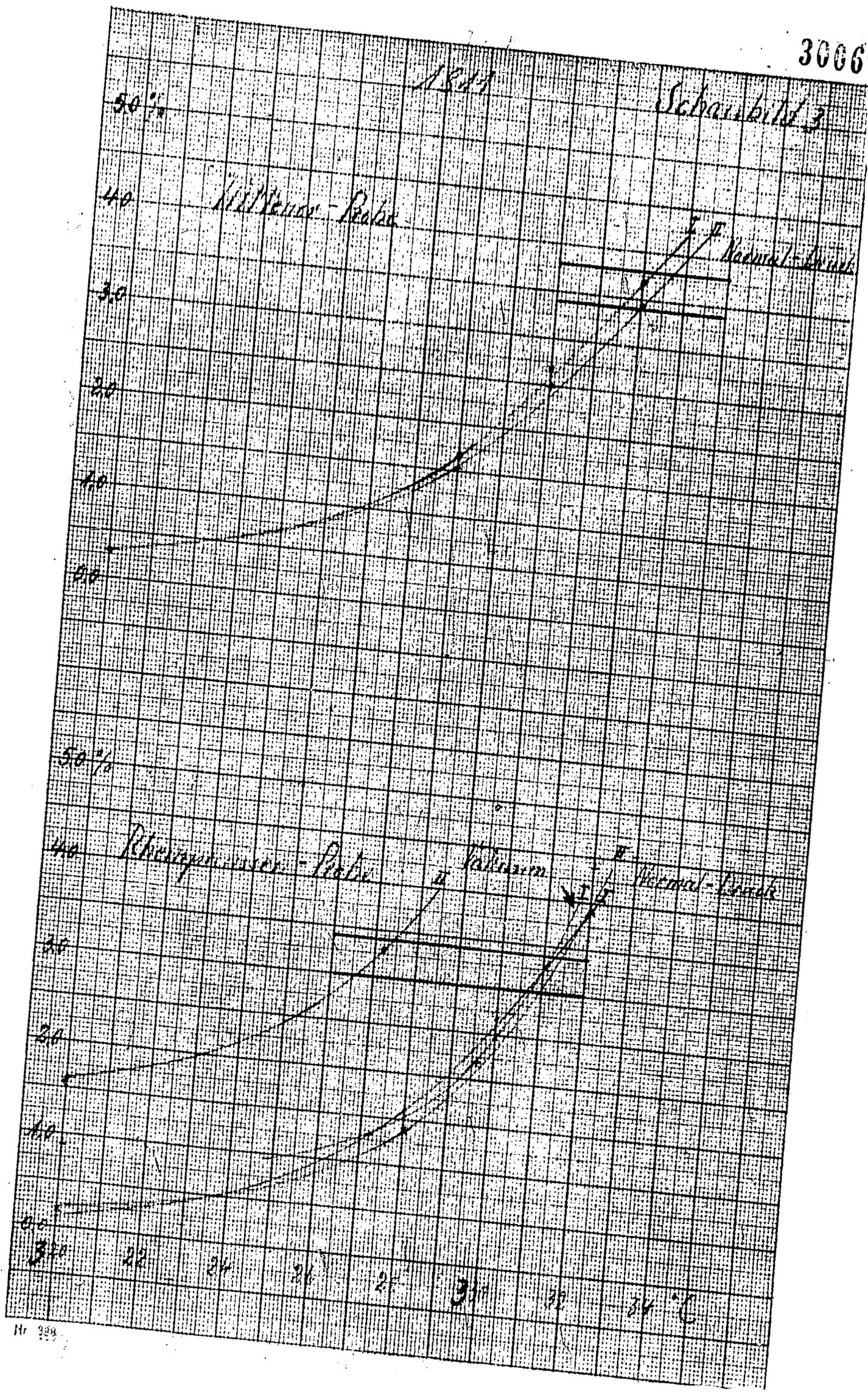
420

440 °C

Temperatur bei gemessener Druck

1871

Schaubild 3



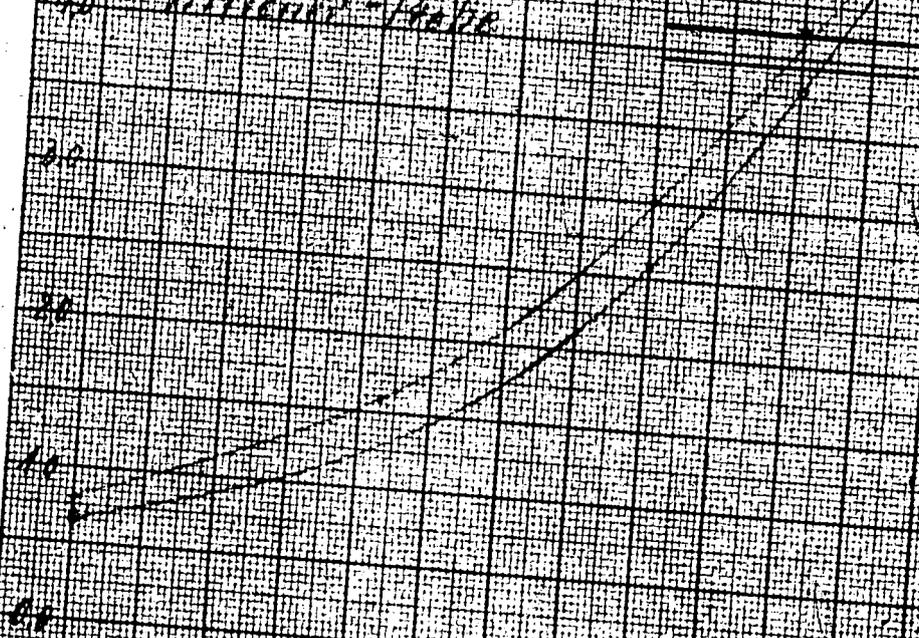
1943

Schaubild 4

50%

Wittener-Stein

Normal-Stein

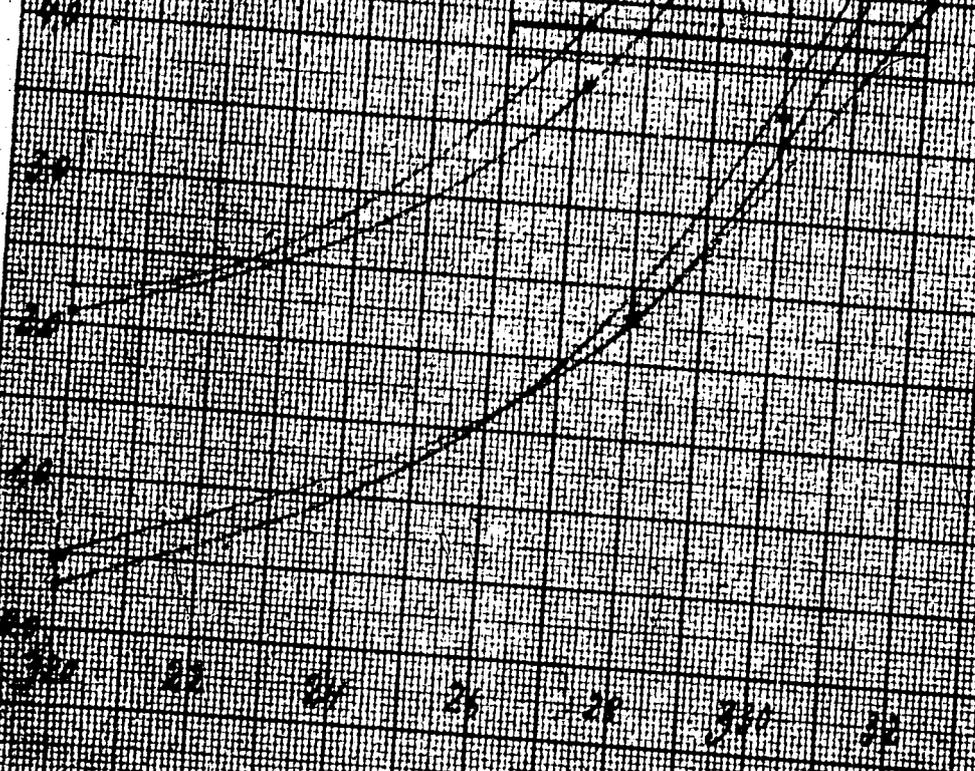


50%

Rheinmüsen-Stein

Normal-Stein

Normal-Stein



Schemabild 5

15
14
13
12
11
10 Torr

280°C

Siedetemperaturen
nach der Tisserand-Tabelle
(für Geraden ausgelesen)

270

260

250

240

230

220

210

200

190

180

170

160

Barometrische Siedetemp.

340 350 360 380 400 420 440 °C

Temp. bei gesetzl. Druck

Scheubild 6

Mittlere Siedetemperaturen
nach Scheubild 5 beachtet.

Bestimmte Siedepunkt

230 °C

220

210

200

190

180

170

160

300

310

320

330

340

350

360 °C

15
14
13
12
11
10
9
8
7
6
5
4
3
2
1
0
W. Parr

Temperatur bei gewöhnlichem Druck

Schaubild 9

Siedetemperaturen
aus dem Manometer nach "Wilson"

