

000806

Analyseprotokoll

3445-30/5.01-71

B10

~~3445~~

Dr. P. Gü t t e s
Bochum

Inh. H. Gü t t e s

Bestimmung der Verteerungszahl und Verkokungszahl nach Ehlers.

100 gr. Frischöl werden in einen Erlenmeyerkolben 300 ccm eingewogen und 5 Stunden bei 170° C. unter Durchleiten von Sauerstoff (4 Blasen pro Sekunde) im Anilinbad erhitzt.

Darauf werden 50 gr. des oxydierten Öles mit 50 ccm alkoholwässriger Natronlauge versetzt. (500 ccm Alkohol 96 %, 500 ccm Wasser 37,5 gr. NaOH) und 20 Minuten am Rückflußbehälter gekocht. Dieses Gemisch läßt man über Nacht in einem Scheidetrichter abbitzen. Die untere Schicht wird abgezogen und durch ein Schwarzbandfilter filtiert. 40 ccm dieses Filtrates werden mit 40 ccm Wasser und 15 ccm Petroläther versetzt. Dann wird die Lösung mit Salzsäure neutralisiert, bzw. schwach angesäuert. (Als Indikator einen Tropfen Methylorange zusetzen). Die Lösung wird nun mit 50ccm reinstem Benzol ausgewaschen. Die Wäsung wird solange wiederholt, bis das Benzol klar bleibt. Das Benzol wird jetzt in einen vorher gewogenen Rundkolben von 250 ccm Inhalt abdestilliert und der Rest wird analytisch gewogen. Der gefundene Wert mit 2,5 multipliziert ergibt die Verteerungszahl.

50 ccm des in dem Scheidetrichter verbleibenden Ölrestes werden mit der 10fachen Menge Petroläther verdünnt. Scheidetrichter und die benutzten Gefäße werden quantitativ ausgespült. Das verdünnte Öl wird durch einen Jenaer Glasfiltertiegel 1 G 4 abgenutscht, damit die Kokteilchen von evtl. anhaftender Lauge befreit werden. Die von dem Tiegel festgehaltenen Kokteilchen werden gewogen und mit 2 multipliziert die Verkokungszahl.

Bestimmung der Verteerungszahl. und Verkokungszahl nach Chert

100 gr. Frischöl werden in einen Erlenmeyerkolben 300 ccm eingewogen und 5 Stunden bei 170°C . unter Durchleiten von Sauerstoff (4 Blasen pro Sekunde) im Anilinbad erhitzt.

Darauf werden 50 gr. des oxydierten Öles mit 50 ccm alkohol.-wässriger Natronlauge versetzt. (500 ccm Alkohol 96 %, 500 ccm Wasser 37,5 gr. NaOH) und 20 Minuten am Rückflußkühler gekocht. Dieses Gemisch läßt man über Nacht in einem Scheidetrichter absetzen. Die untere Schicht wird abgezogen und durch ein Schwarzbandsfilter filtriert. 40 ccm dieses Filtrates werden mit 40 ccm Wasser und 15 ccm Petroläther versetzt. Dann wird die Lösung mit Salzsäure neutralisiert, bzw. schwach angesäuert. (Als Indikator einen Tropfen Methylorange zusetzen). Die Lösung wird nun mit 50 ccm reinstem Benzol ausgewaschen. Die Waschung wird solange wiederholt, bis das Benzol klar bleibt. Das Benzol wird jetzt in einen vorher gewogenen Rundkolben von 250 ccm Inhalt abdestilliert und der Rest wird analytisch gewogen. Der gefundene Wert mit 2,5 multipliziert ergibt die Verteerungszahl.

50 ccm des in dem Scheidetrichter verbleibenden Ölrestes werden mit der 10fachen Menge Petroläther verdünnt. Scheidetrichter und die benutzten Gefäße quantitativ ausgespült. Das verdünnte Öl wird durch einen Jenaer Glasfiltertiegel 1 G 4 abgenutscht, damit die Kockteilchen von evtl. anhaftender Lauge befreit werden. Die von dem Tiegel festgehaltenen Kockteilchen werden gewogen und ergeben mit 2 multipliziert die Verkokungszahl.

, den 13. Mai 1939.

Herrn Dir. Dr. H a g e m a n n !

Betr.: Prüfvorschriften für Flugmotoren-Kraftstoffe
zur Verwendung in Dieselmotoren,
II. Entwurf, März 1939.

Zu den Labor Prüfverfahren habe ich folgende
Abänderungs- bzw. Ergänzungsvorschläge zu machen:

Nr. 7560. C. Brechungsvermögen.

Neue Fassung: " Das Brechungsvermögen n_D^{20} ist im "Zeiss-
Refraktometer für die Zucker- und Ölindustrie" oder im
"Zeiss-Abbe-Refraktometer, Modell 1 oder 2, zu bestimmen."

Das "Zeiss-Refraktometer für die Zucker- und Öl-
industrie" ist etwas einfacher als das Abbe-Refraktometer,
sodaß es für alle die Laboratorien, die bereits ein Abbe-
Refraktometer besitzen, simpler wäre, sich noch das
"Zeiss-Refraktometer für die Zucker- und Ölindustrie" an
zuschaffen.

Nr. 7570. E. Zähigkeit.

In der DIN-Vorschrift, DIN DVM 3655, ist für die
Zähigkeit das Engler-Viskosimeter genormt und das Vogel-
Ossag-Viskosimeter, für das noch keine Norm herausge-
kommen ist, zugelassen, allerdings ist es nur am Rande
erwähnt und nicht näher beschrieben. M.E. ist das Engler-
Viskosimeter für so dünnflüssige Substanzen, wie es
Dieselöl im allgemeinen darstellt, viel zu ungenau und
daher nicht zu gebrauchen. Ich möchte daher vorschlagen,
für die Zähigkeit das Vogel-Ossag und/oder das Höppler-
Viskosimeter zu verwenden und dafür genau so, wie es an
anderen Stellen der Prüfmethode geschehen ist, eine *Änderung*
Arbeitsvorschrift aufzunehmen. Besonders das Höppler-
Viskosimeter scheint mir sehr geeignet für die Zähig-
keitsmessung verhältnismässig niedrig viscoser Flüssig-
keiten.

Eine Beschreibung der Viscosimeter und kurze Vorschrift über die Arbeitsweise ist in den "Richtlinien für Einkauf und Prüfung von Schmiermitteln", 8. Auflage 1939, für das Höppler-Viskosimeter Seite 111 und für das Vogel-Ossag-Viskosimeter, Seite 116 erschienen.

Nr. 7580. Siedeverhalten. Prüfanrichtung.
f) Thermometer.

Als Thermometer sind genannt die in der ASTM-Vorschrift angegebenen für vollständiges Eintauchen mit einem Bereich von 0 - 400°C. Ich möchte statt dessen die üblichen Engler-Thermometer vorschlagen, die von - 5° bis +360° gehen und bei denen der Nullpunkt 10 cm über dem Boden des Quecksilbergefäßes liegt. Diese Thermometer sind direkt auf 10 cm Eintauchtiefe geeicht. Sie sind in Deutschland bei Destillationen für Zoll- und Handelsanalysen vorgeschrieben und u.a. beschrieben in Holde "Kohlenwasserstofföle und Fette" Seite 161.

Nr. 7590. G. Kälteverhalten.
Stockpunkt und Trübungsbeginn.

Für den Stockpunkt ist nur die DIN-Vorschrift, die auch für die Prüfung von Schmierölen gilt, angegeben. Bei unseren Ölen ist auch der Ausflockungspunkt recht charakteristisch. Er wird im allgemeinen bei uns im Stelling-Apparat bestimmt, der auch gleichzeitig für die Ermittlung des Stockpunktes geeignet ist. Ich würde daher auch den Stelling-Apparat, der zwar noch nicht genormt, aber sehr einfach in der Behandlung ist, zur Stockpunktsbestimmung vorschlagen. Eine Zeichnung des Stelling-Apparates befindet sich in Holde "Kohlenwasserstofföle und Fette", 7. Auflage, Seite 48/49.

Nr. 7680 S. Verkokung nach Conradson.

Bei der Bestimmung der Verkokung ist die Verkokungsnägelung im Druckapparat nach Hagemann-Hammerich nicht erwähnt. Zur besseren Charakterisierung von Dieselöl ist auch diese Methode wichtig, sodaß man sie vorschlagen sollte.

Rechtsanwältin Elisabeth Schödl
Bismarckstr.

- 3 -

000811

Sollten Sie es für zweckmässig halten, für die verschiedenen neu vorgeschlagenen Verfahren bzw. Abänderungen, Vorschriften herauszugeben, so bitte ich um Mitteilung, damit ich sie noch ausarbeiten kann. Falls möglich, erbitte ich die Prüfvorschriften für meine Akten.

1. Bestimmung des Siedeverhaltens.

a) Bestimmung des Siedeverhaltens von Produkten im Benzinsiedebereich.

Das Siedeverhalten wird nach einer abgeänderten ASTM-Methode bestimmt und zwar wird zur Erhitzung des Destillationskolbens nicht der ASTM-Ofen verwandt, sondern der bei der ursprünglichen Engler-Analyse vorgesehene Schutzmantel. Die Abmessungen der Apparatur sind in der beiliegenden Zeichnung enthalten. Wichtig ist noch, dass in Abänderung der ASTM-Vorschriften ein Engler-Thermometer benutzt wird, das bis 360° geht und in einzelne Grade eingeteilt ist.

Zur Ausführung der Analyse (vergl. dazu: ASTM-Methode D 86/35 und Holde Kohlenwasserstoffe und Fette, 7. Aufl. Seite 160/161) werden 100 ccm Benzin in einem 100 ccm Messcylinder mit 1 ccm Einteilung abgemessen und in den Destillationskolben eingeschüttet. Dann wird der gleiche Messcylinder zum Auffangen des Destillates verwandt. Nachdem alles vorbereitet ist, beginnt man mit gleichmäßigem Tempo zu erhitzen und zwar so, dass der erste Tropfen Destillat nach nicht weniger als 5 und nicht mehr als 10 Minuten aus dem Kühlrohr ausläuft. Sobald der erste Tropfen aus dem Ende des Kühlrohres heraustritt, wird die Temperatur des Destillations-Thermometers abgelesen und als "Siedebeginn" aufgeschrieben. Die Beheizung wird dann so eingestellt, dass die Destillation mit einer gleichmäßigen Geschwindigkeit von nicht weniger als 4 und nicht mehr als 5 ccm/Min. vor sich geht, entsprechend etwa 2 Tropfen/Sek. Man notiert nun sowohl die je 10° übergangenen Vol. %, als auch die Temperaturen, bei denen 5, 15, 25 usw. bis 95 Vol.% übergegangen sind. Wenn der Flüssigkeitsrückstand im Kolben nur noch 5 ccm beträgt, soll an der Beheizung nichts mehr geändert werden, sofern die aus Überdestillieren der letzten 5 ccm und zur Erreichung des End-siedepunktes erforderliche Zeit 5 Minuten nicht überschreitet. Der End-siedepunkt ist die am Destillations-Thermometer abgelesene Höchsttemperatur; er wird gewöhnlich erst erreicht, nachdem der Boden des Kolbens trocken geworden ist. Nach Beendigung der Destillation wird der Kolben abgekühlt und der Rücklauf in dem Messcylinder dem Destillat zugefügt und bemessen. Die Differenz zwischen Destillat und Rückstand gegen-

über 100 ist der Siedeverlust.

Die Temperaturen, bei denen 5, 15, 25 usw. Vol.-% überdestilliert sind, werden zur Berechnung der Siedekennziffer, abgekurzt EZ, herangezogen. Dazu werden die 10 Temperaturen addiert und dann die Summe wieder durch 10 dividiert. Bei den Primärprodukten der Benzinsynthese liegt die Siedekennziffer der A.K.-Benzine, je nach dem Siedende, im allgemeinen zwischen 70 u. 90, die der Benzine mit einem Siedende von 200° zwischen 110 und 120. Bei der Destillation von unstabilen Benzin, d.h. also Benzine mit hohem Gasolgehalt, beträgt der Siedeverlust meist mehr als 5%, so dass der 95%-Punkt nicht erreicht wird. In diesem Falle kann die Siedekennziffer nicht berechnet werden.

b) Bestimmung des Siedeverhaltens für Kondensat, Dieselöl usw.

Das Siedeverhalten der meisten über 200° bis etwa 320, 330° siedenden Primärprodukte wird in prinzipiell gleicher Weise bestimmt wie bei den Benzin. Es wird lediglich anstelle des eingekühlten Bades ein gewöhnlicher Luftkühler benutzt, der aus einem Glasrohr von 600 mm Länge und 12 mm Lichtweite besteht. Auch kann in diesem Falle das Oberteil des Schutzmantels entbehrt werden. Die Siedekennziffer wird in gleicher Weise berechnet wie bei Benzin, sie liegt für Primärdieselöl etwa in der Größenordnung 240 - 250.

c) Bestimmung des Siedeverhaltens fester Produkte.

Bei Zimmertemperatur feste Substanzen, die bei der Benzin-Synthese vorwiegend paraffinischer Natur sind, kann die Bestimmung in einer Art Engler-Destillation nur dann durchgeführt werden, sofern sie noch Anteile enthalten, die unter 320° übergehen, da die festen Paraffine bereits bei Temperaturen von 320° anfangen, sich zu zersetzen. Für vollkommen feste Substanzen hat die Engler-Analyse überhaupt nur bedingten Wert, es ist dann besser, eine Gewichts-Analyse durchzuführen, die man dann in der weiter unten beschriebenen Art mit Hilfe einer Vakuum-Destillation durchführt.

Zur Bestimmung der unter 320° siedenden Anteile von beispielsweise Ofenparaffin der Drucksynthese, oder Fraktionierungsrückstand des Kondensatöles, wird bei höheren Temperaturen eine 100 ccm bei Normaltemperatur entsprechende Menge unter Berücksichtigung der Volumenausdehnung eingefüllt. Man arbeitet mit genügender Genauigkeit, wenn man beispielsweise bei 100° 110 ccm einmisst.

d) Destillation des Gesamtproduktes.

Da das Gesamtprodukt sowohl Anteile im Benzin-siedebereich als auch hochsiedende bis zu den festen Paraffinen enthält, muss man zur Destillation eine kombinierte Methode anwenden, und zwar wird man zunächst zweckmässigerweise mit dem ASTM-Kühler und Eisbeschickung arbeiten und dann von 200° an ohne Unterbrechung der Analyse das Eiswasser entfernen und den Messingkühler als Luftkühler betreiben.

Bestimmung des Gehaltes an Olefinen und Aromaten.

Die Bestimmung des Gehaltes an ungesättigten Verbindungen erfolgt in dem mit Zeichnung Nr. 2 skizzierten Spezialröhrchen durch Absorption der ungesättigten Produkte mittels Phosphorperoxyd-Schwefelsäure. Das Absorptions-Reagens wird durch Auflösen von 30 g P_2O_5 in 100 ccm konzentrierter Schwefelsäure hergestellt. (Vorsicht! Wegen starker Erhitzung der Gefässe bei der Auflösung. Fertige Säure ist stark hyroskopisch und muss zur Erreichung reproduzierbarer Ergebnisse absolut vor Luft geschützt aufbewahrt werden.) Die zu untersuchende Probe wird in Verhältnis 1 : 4 mit der Schwefelsäure vermischt, geschüttelt und durch Ermittlung der Restbenzinmenge der Olefingehalt bestimmt.

Ausführung:

32 ccm der Phosphorperoxyd-Schwefelsäure werden in das Rohr eingefüllt und nach einigem Stehen vorsichtig 8 ccm des zu untersuchenden Produktes mit einer Pipette eingefüllt. Nach sorgfältigem Verschluss des Gefässes wird mit der Vermischung begonnen. Diese Vermischung muss stets unter sorgfältiger Kühlung der Proben vorgenommen werden, da die Reaktionswärme, besonders bei olefinreichen Proben ausserordentlich gross ist und leicht zur Zertrümmerung des Gefässes oder zu einem Herausspritzen von Säure durch selbsttätiges Öffnen des Verschlussstopfens führen kann. Deshalb wird die Vermischung zweckmässigerweise in Eiswasser vorgenommen und auch solange in Wasser durchgeschüttelt bis die Hauptreaktion vorbei ist. Nach Abklingen der Hauptreaktion muss an freier Luft wenigstens 5 Minuten lang kräftig geschüttelt werden, um die Reaktion bis zum Ende durchzuführen. Man kann das Schütteln auch in einer Schüttelmaschine vornehmen, wie sie von der Firma Haage & Glöckner mit Wasserkühlung gebaut worden ist. Nach Beendigung des Schüttelns wird das Reaktionsgefäss in einer Zentrifuge geschleudert, bis sich Schwefelsäure und Restbenzin getrennt haben. Die Dauer ^{der} des Schüttelns ist von der Umdrehungszahl der Zentrifuge und ^{dem} Olefingehalt abhängig; sie wird im Mittel 10 - 15 Minuten betragen müssen. Dann liest man

die Restbenzolinmenge ab und die Differenz zu 8 ccm ergibt den Gehalt an Olefinen und Aromaten.

Beispiel:

Eingefüllt:	8 ccm	
Restbenzin:	5,2 ccm	
Verbrauch:	2,8 ccm	= 35 %

Die Reaktionsgefässe sind nicht grösser hergestellt worden, um die Flüssigkeitsmengen bei der Zentrifugierung nicht zu gross werden zu lassen. Bei der vorliegenden Methode werden Olefine und Aromaten bestimmt. Da jedoch in den Primärprodukten der Benzin-Synthese keine Aromaten enthalten sind, ist das Ergebnis stets dem vorhandenen Olefingehalt gleichzusetzen. Hat man auch, wie beispielsweise bei Spaltbenzin, mit der Anwesenheit von Aromaten zu rechnen, so muss man die Bestimmung der Aromaten gesondert vornehmen und zwar unter Aufteilung des Produktes in möglichst eng geschnittene Fraktionen, und Jodzahl, Refraktion, Dispersion, spez. Gewicht usw. bestimmen und dann evtl. nach Hydrierung der einzelnen Fraktionen und erneuter Bestimmung der physikalischen Konstanten auf den Aromatengehalt schliessen.

Bestimmung des spezifischen Gewichtes.

a) Bestimmung des spez. Gewichtes flüssiger Produkte.

Die Bestimmung des spez. Gewichtes flüssiger Produkte wird nach der DIN-Vorschrift 36/52 vorgeommen (Vergl. Holde, Kohlenwasserstofföl und Pette, 7. Auflage, Seite 7). Für Beträbsuntersuchungen wird das spez. Gewicht entweder mit dem Aräometer (Spindel) oder für genauere Messungen mit der Mohr-Westphalschen Waage bestimmt. Für spezielle Untersuchungen, bei denen auf grösste Genauigkeit geachtet werden muss, arbeitet man am besten mit amtlich geeichten Pyknometern.

1.) Bestimmung des spez. Gewichtes mit Aräometern.

Man füllt das zu untersuchende Produkt in einen Glaszylinder und taucht die in dem Bereich passende Spindel hinein. Nach Erreichung konstanter Temperatur wird bei hellen Flüssigkeiten von unten her die freischwebende Spindel an der Flüssigkeitsoberfläche abgelesen, während man bei dunklen Flüssigkeiten von oben abliest und zwar den oberen Kulstrand und soviel Skalenteile addiert, als 1 mm der Skala der betreffenden Spindel ausmacht.

2. Bestimmung des spez. Gewichtes mit der Mohr'schen Waage.

Bei Ausführung einer Bestimmung hängt man den Senkkörper an den Waagebalken und stellt mithilfe der Stellschraube die Waage so ein, dass sie sich in der Luft schwebend im Gleichgewicht befindet. Hierauf füllt man das auch auf die Eichtemp. der Waage gekühlte Produkt in das Glasgefäss ein und hängt soviel Gewichte an den Waagebalken, bis sich die Waage im Gleichgewicht befindet. Dabei soll der Verbindungsdraht zwischen Senkkörper und Waagebalken in der Gleichgewichtelage zur Hälfte in die zu untersuchende Flüssigkeit eintauchen. Das spez. Gewicht ist direkt an der Waage ablesbar.

3. Bestimmung des spez. Gewichtes mit dem Pyknometer.

Das gut gesäuberte und getrocknete Pyknometer wird leer gewogen, mit Wasser und mit der zu untersuchenden Flüssigkeit gewogen. Unter Berücksichtigung von Temperatur und Ausdehnungskoeffizient von Wasser und Flüssigkeit kann das spez. Gewicht berechnet werden.

Im allgemeinen wird das spez. Gewicht bei 15 oder 20° angegeben. Zur Umrechnung von einer Temperatur auf die andere

Durchschrift

sind Faktoren anzuwenden, die von dem zu untersuchenden Produkt abhängig sind. Bei den Produkten der Benzinsynthese müssen folgende Faktoren angewandt werden:

Benzin	0,0008/°
Kondensatöl	0,00075/°
Dieselloil	0,00065/°

b) Bestimmung des spez. Gewichtes fester Körper.

Für die bei Zimmertemperatur festen Paraffine gibt man entweder die spez. Gewichte im flüssigen Zustand an, die mit den entsprechenden Aräometern, oder mit entsprechenden Senkkörpern versehenen Mohr'schen Waage bestimmt werden. Für die Temperaturumrechnung im flüssigen Zustand kann man bei paraffinischen Substanzen einen Faktor von 0,0006 anwenden.

Da der Umrechnungsfaktor aber nur gilt, solange die Paraffine flüssig sind, muss man das spez. Gewicht im festen Zustand, sofern es gebraucht wird, direkt bestimmen. Dazu wird ein Glasgefäß, entsprechend Skizze Nr. 3 angewandt. Man schneidet aus dem festen Paraffin einen Würfel heraus, der keine Einschlüsse enthält und an der Oberfläche möglichst glatt ist. Dann füllt man in das Glasgefäß Wasser ein und liest unter Schwenken des Rehrchens die ccm ab, die dem freien Raum entsprechen. Dann dreht man wieder um und füllt das gewogene Paraffinstück ein. Nach nochmaliger Drehung des Gefäßes erhält man nun eine Volumenzunahme des Wassers, die dem Volumen des eingefüllten Paraffinstückes entspricht. Der Quotient zwischen Gewicht und Volumen ergibt das spez. Gewicht des Paraffins. Man muss bei der Bestimmung darauf achten, dass die Temperatur des Paraffins und des Wassers vollkommen ausgeglichen sind, da feste Paraffine eine ausserordentlich starke Veränderung des spez. Gewichtes bei Temperaturveränderungen erleiden.

Bestimmung der Jodzahl.

Die Jodzahl kann nach 2 Methoden bestimmt werden, von denen die eine von Kaufmann ist und die andere eine Spezial - Methode darstellt.

1.) Kaufmannsche Methode.

Chemisches:

Angewandt wird eine Lösung von Brom in Methylalkohol, die mit Natriumbromid gesättigt ist. Dadurch wird einerseits verhindert, dass Brom mit Methylalkohol reagiert, da nach Untersuchungen von Meinel das Brom komplex gebunden wird (NaBr_3), andererseits wird eben durch diese komplexe Bindung die grosse Aktivität des elementaren Broms herabgesetzt, sodass Substitutionsreaktionen vermieden werden.

Erforderliche Reagenzien.

Methylalkohol p. a. oder puriss (Acetonfrei), Natriumbromid puriss bei 130° im Trockenschrank getrocknet, Brom p. a., Jodkalium puriss oder p.a..

Erforderliche Lösungen.

$\frac{n}{5}$ - Brom in Methylalkohol (Man sättigt 3 Liter Methylalkohol puriss durch Umschütteln mit getrocknetem Natriumbromid, 400-500 g. Man dekantiert hiervon 1 Ltr. und gibt aus einer Burette oder einem 10 ccm Messcylinder 5,2 ccm Brom hinzu), eine 10 %ige Lösung von Jodkalium in Wasser, eine 1 %ige Stärkelösung als Indikator.

Ausführung.

Man wägt die zu untersuchende Substanz (0.1 - 0,2 g) in einer Ampulle oder, bei nicht zu niedrig siedenden Flüssigkeiten in einem Mikrobechergläschen ab. In eine 250 ccm Weithals-Schliffflasche gibt man 25 ccm Bromlösung aus einer geeichten Pipette (mit Richtstempel), dazu die eingewogene Substanz. Durch Zertrümmern der Ampulle mittels eines Glasrohres und Umschwenken, bzw. bei dem Mikrobechergläschen genügt einfaches Umschwenken, bringt man die Substanz in Lösung. Schütteln ist tunlichst zu vermeiden, damit der Schliff nicht benetzt wird. Man stellt ins Dunkle (Schrank oder dergl.) und lässt 2,5 Stunden stehen.

Die Zimmertemperatur soll, wegen der Flüchtigkeit von Methylalkohol bzw. Brom, nicht über ca. 20° hinausgehen.

Nach dieser Zeit gibt man aus einem Messzylinder 15 ccm Jodkaliumlösung hinzu, schüttelt vorsichtig und spült zur Sicherheit den Schliff mit ca. 30 ccm Wasser aus einer Spritzflasche ab. Dann titriert man sofort mit $\frac{N}{10}$ -Thiosulfatlösung bis zur Gelbfärbung, gibt jetzt erst einige ccm Stärkelösung hinzu und titriert weiter auf farblos.

Blindversuch.

Der Blindversuch ist zur gleichen Zeit wie der Hauptversuch anzusetzen. Man pipettiert 25 ccm Bromlösung in eine Weithals-Schliffflasche, versetzt nach 2,5 Stunden mit 15 ccm Jodkaliumlösung und titriert wie oben angegeben.

Berechnung der Jodzahl.

- e = Einwaage
- a = verbrauchte ccm Thiosulfatlösung für den Blindversuch
- b = verbrauchte ccm Thiosulfatlösung für den Hauptversuch
- f = Faktor der Thiosulfatlösung.

$$\text{Berechnete Jodzahl} = \frac{1,269 (a - b) \cdot f}{e}$$

Bemerkung.

Bei Mineralölen, fetten Ölen usw. ist die Methode in dieser Form, wegen der Schwerlöslichkeit dieser Substanzen in Methylalkohol, nicht anwendbar.

2. Spezial - Methode.

Jodzahl:

Erforderliche Lösungen:

1. Bromlösung: 8 g Pyridin und 10 g konzentrierte Schwefelsäure werden gesondert unter Eiskühlung in je 20 ccm Eisessig gelöst, diese Lösungen werden vorsichtig vereinigt. Zu dem Gemisch fügt man eine Lösung von 8 g Brom in 20 ccm Eisessig und füllt mit Eisessig auf 1000 ccm auf. Die Lösung ist dann ca. n/10. Ihre Titerabnahme ist ca. 0,07 % täglich. Der Kolbeninhalt soll nach dem Umschwenken gelb und klar sein.

2. n/10 As_2O_3 (Fixanal)

Prüfung der Lösungen:

20 ccm n/10 As_2O_3 werden in einem Erlenmeyerkolben mit 10 ccm verdünnter H_2SO_4 (2n) versetzt und mit Bromlösung unter Verwendung von Methylorange als Indikator zurücktitriert bis zur Entfärbung auf wasserhell. Die verbrauchten ccm Bromlösung, in 20 dividiert ergeben den Titer der Bromlösung.

$$F = 20$$

ccm verbr. Bromlösung

Der Faktor der Bromlösung muss öfters überprüft werden.

Eigentliche Bestimmung.

In besonderen, gewogenen Ampullen (geliefert von Dr. P. Güttel, Bochum) werden 0,12 - 0,15 g Kraftstoff eingefüllt, dann werden die Ampullen zugeschmolzen und gewogen. Die Ampulle wird in einer 250 ccm Pulverflasche mit Glasstopfen unter Zugabe von ca. 16 ccm Eisessig zertrümmert. Man gibt soviel Bromlösung zu, dass eine intensiv gelbbraune Färbung auftritt. Der Bromüberschuss soll ca. 35 % betragen. Dann wird die Flasche geschlossen und 2 Minuten geschüttelt. Den Glasstopfen spült man darauf mit 50 ccm destilliertem Wasser ab und titriert dann mit 1/10 n As_2O_3 bis zum wasserhellen Umschlag. Nach Zugabe von 1 Tropfen Methylorange muss eine schwache Rotfärbung einige Minuten lang bestehen bleiben; verschwindet die Rotfärbung sofort, so ist noch Bromüberschuss vorhanden.

Berechnung

- a) vorgelegte $n/10$ Bromlösung unter Berücksichtigung des Faktors $F = a \text{ cem.}$
- b) $n/10$ arsenige Säure zur Titration verbraucht gleich $b \text{ c}$
- c) Einwaage gleich $c \text{ gr.}$

$$\text{Jodzahl} = \frac{(a-b) \cdot 1,269}{c}$$

Bei hohen J. dzahlen empfiehlt es sich, den Kraftstoff mit einem Benzin von bekannter (möglichst niedriger) Jodzahl zu mischen.

Zur Bestimmung der Jodzahl in festen Paraffinen löst man nicht in Eisessig, sondern in irgendeinem indifferentem Lösungsmittel, dessen Jodzahl in einem Blindversuch ermittelt wurde, also entweder Normal-Benzin oder Benzol oder Tetrachlorkohlenstoff oder Chloroform.

Bestimmung des Anilinpunktes.

Der Anilinpunkt wird im allgemeinen bei Kohlenwasserstoffen zur Bestimmung des Naphtengehaltes herangezogen (vergl. z.B. Holde, Kohlenwasserstoffe und Fette, 7. Auflage, Seite 210 und folgende) Diese Bestimmung kann aber nur in aromaten- und olefinfreien Produkten durchgeführt werden. In den Originalproben dient der Anilinpunkt genau so wie Refraktion, spez. Gewicht usw. zur Festlegung und Charakterisierung bestimmter Eigenschaften. Da er bei Anwesenheit von Aromaten besonders stark herunter gesetzt wird, kann er auch bei eng geschnittenen Fraktionen zum Nachweis von aromatischen Kohlenwasserstoffen benutzt werden. Bei Synthese Benzinen, die keine Aromaten enthalten, dient er zur allgemeinen Charakterisierung und wird zweckmässig bei der Überwachung der Anlagen als schnell zu bestimmende Konstante herangezogen.

Der Anilinpunkt beruht darauf, daß es für jeden Kohlenwasserstoff eine bestimmte kritische Temperatur gibt, oberhalb deren Anilin in jedem Verhältnis mischbar ist. Diese kritische Lösungstemperatur steht bei Olefinen und Paraffinen in einer bestimmten Beziehung zum Molekulargewicht und zwar steigt sie ziemlich gleichmässig mit dem Siedepunkt an. Für Naphtene und Aromaten liegt der Anilinpunkt dagegen in einer ganz anderen Grössenordnung; für Aromaten z.B. unter 0, sodass die Unterschiede in der kritischen Lösungstemperatur zwischen Aliphaten und Naphtenen ziemlich deutlich hervortreten.

Ausführung:

Man gibt 10 ccm des zu untersuchenden Benzins und 10 ccm frisch destilliertes, wasserfreies Anilin in ein 3 - 4 cm weites Reagenzglas zusammen, das mit einem Rührer und einem $\frac{1}{10}^{\circ}$ geteilten Thermometer versehen ist. Hierauf erhitzt man das Gemisch in einem Wasserbad, bis die Lösung völlig klar geworden ist. Nach dem Klarwerden läßt man unter dauerndem Rühren langsam abkühlen und notiert die Temperatur, bei der eine solche Trübung eintritt, dass das Thermometer nicht mehr sichtbar ist, als Anilinpunkt. Durch mehrmaliges Erwärmen und Abkühlen läßt sich die Entmischungstemperatur auf $0,1^{\circ}$ genau ablesen.

Bestimmung des Dampfdruckes.

Als Prüfgerät dient der Dampfdruckprüfer nach Reid. ^{Abb. 4/} Die Benzinkammer soll durch Eintauchen in dem betreffenden Behälter (Kesselwagen oder Tank) gefüllt werden. Die erste Füllung wird verworfen und die Kammer nochmals bis zumande beschießt. Ist die Eihfüllung durch Eingiessen des Benzins nicht zu vermeiden, so muss besonders sorgfältig darauf geachtet werden, dass eine Verdunstung unterbleibt, d.h. in diesem Falle müssen die Benzinproben und die Benzinkammer in einem Eisschrank vorgekühlt werden.

Zunächst wird die Lufttemperatur in der Luftkammer auf $38 \pm 0,3^\circ\text{C}$ eingestellt (Trockenschrank) Dann wird die Benzinkammer mit der Luftkammer und schliesslich diese mit dem Manometer gasdicht verschraubt. Man taucht jetzt die Bombe bis zur Mutter des Manometers in ein Wasserbad von $38 \pm 0,3^\circ\text{C}$ ein, schüttelt die Bombe nach 5 Minuten und wiederholt dieses in Abständen von 2 zu 2 Minuten, bis die Druckablesung des Manometers konstant bleibt.

Hatte die Luftkammer eine abweichende Temperatur, so wird nach folgender Tabelle korrigiert:

Lufttemperatur in der Luft- kammer $^\circ\text{C}$	Barometerstand in mm				
	760	745	700	650	600
	Korrektion in kg/cm^2				
0,0	- 0,20	- 0,20	- 0,19	- 0,18	- 0,1
4,4	- 0,18	- 0,18	- 0,17	- 0,16	- 0,1
10,0	- 0,15	- 0,15	+ 0,15	- 0,14	- 0,1
15,5	- 0,13	- 0,13	- 0,12	- 0,11	- 0,1
21,1	- 0,10	- 0,10	- 0,10	- 0,09	- 0,1
26,7	- 0,07	- 0,07	- 0,07	- 0,06	- 0,1
32,2	- 0,035	- 0,035	- 0,035	- 0,035	- 0,0
37,8	+ 0,00	+ 0,00	+ 0,00	+ 0,00	+ 0,1
43,3	+ 0,04	+ 0,04	+ 0,035	+ 0,035	+ 0,0

Zulässiger Prüffehler: $\pm 0,035 \text{ kg}/\text{cm}^2$

Durchschrift.

Bestimmung der Neutralisations- und Verseifungszahl.

Unter Neutralisationszahl - früher Säurezahl - versteht man nach DIN DVM 3658 die Anzahl mg Kaliumhydroxyd welche die freien Säuren in 1 g des Produktes neutralisiert.

Unter Verseifungszahl versteht man nach DIN DVM 365 diejenige Anzahl mg Kaliumhydroxyd, die erforderlich ist, um die in 1 g Substanz enthaltenen freien Säuren zu neutralisieren und die vorhandenen Ester und Laktone zu verseifen.

Die Messeinheit ist also in jedem Falle mg Kaliumhydroxyd/g Substanz.

Die Prüfung wird bei den Syntheseprodukten erschwert durch die Anwesenheit von gelöster Kohlensäure, infolge dessen müssen sämtliche Proben vor der eigentlichen Bestimmung $\frac{1}{4}$ Stunde im Rückflusskühler gekocht werden. Die Titration wird mit alkoholischer Kalilauge vorgenommen unter Verwendung von Alkaliblauf 6 B als Indikator. Die Indikatorlösung stellt man sich her, indem man 0,75 g Alkaliblauf 6 B zur Analyse mit einem Gemisch von 1000 ccm Reinstenzol und 500 ccm 96 %igem Alkohol über Nacht absetzen lässt und die blanke Lösung von dem Unge- lösten abfiltriert.

a) Bestimmung der Neutralisationszahl.

Zur Bestimmung misst man 50 ccm oder eine entsprechend andere Menge der zu untersuchenden Substanz ab, füllt sie in einen Erlenmeyer-Kolben 300 D 800 11, der mit einem guten Rückflusskühler versehen ist, ein und erhitzt auf dem Wasserbad $\frac{1}{4}$ Stunde bis zum Sieden. Dann gibt man 20 ccm der Alkaliblauf-Lösung hinzu und bringt den Kraftstoff durch Umschwenken in Lösung. Man titriert nun möglichst rasch mit $\frac{1}{10}$ alkoholischer Kalilauge, bis der Farbumschlag von Blau nach Rot erfolgt. Der Verbrauch an Kalilauge sei a ccm. In einer Blindprobe titriert man 20 cm³ des Indikators ohne Substanzzusatz und findet hier beispielsweise b ccm $\frac{1}{10}$ alkoholischer Kalilauge. Man erhält dann v g Substanz (aus dem spez. Gewicht zu ermitteln) die Neutralisationszahl aus der Gleichung

$$\text{Neutralisationszahl} = \frac{(a - b) \cdot 5,611}{c \text{ mg KOH/g}}$$

Die Prüffehler betragen bei Neutralisationszahlen

bis 0,5	± 0,05
über 0,5 bis 2	± 10 %
über 2	± 5 %

b) Bestimmung der Verseifungszahl.

Bei der Ausführung der Bestimmung der Verseifungszahl wird die Probe des Syntheseproduktes zunächst auch $\frac{1}{4}$ Stunde am Rückflusskühler gekocht, um die gelöste Kohlensäure zu vertreiben. Dann setzt man die erforderliche Menge alkoholischer Kaliumhydroxydlösung zu, z.B. 25 ccm $\frac{1}{10}$ Lauge auf 50 ccm Substanz und kocht nochmals $\frac{1}{2}$ Stunde unter Rückfluss. Nach dem Abkühlen wird in üblicher Weise titriert und die Ausrechnung in entsprechender Weise vorgenommen. Wurden z.B. bei der Titration des verseiften Oles a cm³ $\frac{1}{10}$ normale Salzsäure verbraucht, beim Blindversuch b ccm, so ist die Verseifungszahl bei c g Einwaage

$$\text{Verseifungszahl} = (b - a) \cdot 5,611$$

o

Der Prüffehler beträgt bei einer Verseifungszahl

bis 1	± 0,1
von 1 bis 20	± 5 %
über 20	± 3 %

Hat man die Verseifungszahl in festen Paraffinen zu bestimmen, so setzt man zweckmäßigerweise ein Verdünnungsmittel zu, dessen Neutralisationszahl bei der Verseifungszahl genau bekannt ist und verfährt dann weiter, wie oben angegeben.

Bestimmung der Oktanzahl

Die Oktanzahl wird im CFR - oder I.G.- Motor bestimmt. Die Prüfung der Klopfestigkeit kann nach verschiedenen Methoden vorgenommen werden. In Deutschland wird meist nach der CFR - Research ^{Motor} Methode gearbeitet; für Spaltbenzine nach der CFR - Methode. Die Unterschiede beider Methoden liegen in folgendem:

CFR - Research - Methode:

Keine Gemischvorwärmung. Drehzahl: $N = 60/\text{min.}$
Manteltemperatur 100°

CFR - Motor - Methode:

Gemischvorwärmung: 150° . Drehzahl der Maschine: $900/\text{min.}$
Manteltemperatur: 100° .

Auf eine Beschreibung der Bestimmung selbst kann an dieser Stelle verzichtet werden, da sie bei Lieferung des Motors stets genau beschrieben wird.

Bestimmung des Fließ- und Tropfpunktes.

Fließ- und Tropfpunkt werden nach DIN DVM 3654 bestimmt.

Begriff:

Der Fließpunkt eines konsistenten Stoffes (Vaseline, konsistenter Schmierstoff) ist die Temperatur, bei welcher der Stoff unter den Bedingungen des Prüfverfahrens eine deutliche Kuppe am unteren Ende des Aufnahme-gläschens bildet.

Der Tropfpunkt ist die Temperatur, bei welcher der erste Tropfen des schmelzenden Stoffes von dem Aufnahme-gläschen abfällt.

Zweck der Prüfung.

Die Bestimmung des Fließpunktes und Tropfpunktes dient zur Ermittlung des Verhaltens der Fette bei Erwärmung.

Maßeinheit:

Temperatur °C.

Prüfgerät:

Tropfpunktgerät nach Ubbelohde.

Auf den unteren Teil eines Einschlussthermometers ist eine zylindrische Metallhülse gekittet, auf die eine zweite Metallhülse aufgeschraubt werden kann. Diese zweite Metallhülse hat seitlich eine kleine Öffnung zum Druckauslass und im unteren Teil drei Sperrstifte, die vom unteren Rand der Hülse 7,5 mm entfernt sind. In die Hülse passt ein zylindrisches, nach unten sich verjüngendes Aufnahme-gläschen (Glasnippel) von 12 bis 12,5 mm Länge, etwa 1,3 mm Wanddicke und einer Nippelöffnung von 3 bis 3,2 mm Durchmesser. Der Nippel trägt unten an seiner Öffnung einen Kulst von einer Höhe von $2 \pm 0,2$ mm, der in der Länge des Nippels von 12 bis 12,5 mm eingerechnet ist. Die Sperrstifte gestatten, diesen Tropfpunktnippel in die Metallhülse hineinzuschieben, das das Quecksilbergefäß des Thermometers (Länge $6 \pm 0,3$ mm, Durchmesser $3,5 \pm 0,2$ mm) mit dem unteren Teil der Metallhülse abschneidet und überall gleich weit von den Wandungen des Nippels entfernt ist. Hierzu ist erforderlich, dass die Maße eingehalten werden

Für Schiedsanalysen sind beglaubigte, verkorzte Thermometer zu verwenden, die die Aufschrift tragen: "Thermometer für das Tropfpunktgerät nach Ubbelohde". Ihre Skala soll den Bereich von 0 bis 110°C oder von 50 bis 160°C oder von 100 bis 230°C umfassen. Der Abstand der Skalenteilestriche soll 1mm je Grad betragen. Berichtigungen für den herausragenden Quecksilberfaden sind unzulässig.

Prüfverfahren:

Der zu prüfende Stoff wird mit einem Spatel in die Glashülse luftblasenfrei gefüllt und abgerichtet. (Vaseline wird in flüssigen Zustand eingetroppt und muss etwa 24 Stunden lang bei 15° oder eine Stunde lang bei 0° gehalten werden, ehe die Prüfung vorgenommen werden kann.) Das gefüllte Gläschen wird nun parallel seiner Achse in die Metallhülse bis zum Sperrhäkchen hineingeführt, der unten hervorquellende Stoff abgestrichen. Es ist darauf zu achten, daß die zum Druckausgleich dienende seitliche Öffnung an der Metallhülse nicht verstopft wird.

Das Thermometer mit dem Tropfpunktgläschen wird durch eine in der Mitte durchbohrten und an der Seite mit einer Einkerbung versehenen Stopfen in der Mitte eines Reagenzglas 40 DEBOG 30 befestigt, das als Luftbad dient. Das Reagenzglas wird bis zu zwei Drittel seiner Länge senkrecht in ein hohes Becherglas 1000 DEBOG 1 aus Jenaer Glas gehängt, das mit einer Heizflüssigkeit (weißes Vaselineöl mit Flammpunkt über 200°C) gefüllt ist. Dann wird das Gerät so erwärmt, daß von etwa 10°C unter dem vermuteten Fließpunkt ab die Temperatur um 1°C in der Minute steigt. Man beobachtet, bei welcher Temperatur der Stoff in einer deutlich halbkugeligen Kuppe aus dem Gläschen hervortritt - Fließpunkt - und weiter, bei welcher der erste Tropfen des schmelzenden Stoffes vom Gläschen abfällt - Tropfpunkt.

Prüffehler:

Die Unterschiede bei Wiederholungsversuchen sollen nicht mehr als $\pm 2^\circ\text{C}$ betragen.

Toleranz:

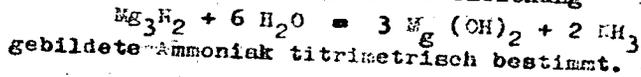
Durchschrift

$\pm 0,5^\circ\text{C}$ Abweichungen nach oben sind zulässig. - 19 -

000830

Wasserbestimmung.

Für die Bestimmung des Wassergehaltes sind je nach der Menge des zu erwartenden Wassers 2 verschiedene Methoden anzuwenden. Bei Wassergehalten über 0,1% benutzt man im allgemeinen die Richtlinienmethode nach DIN DVM 3656. Liegen Wassergehalte unter 0,1 % vor, also z.B. bei einer Wasserbestimmung in Treibstoffen, so muss das Wasser chemisch nachgewiesen werden. Man wendet dazu zweckmässigerweise das Verfahren von Dietrich und Conrad, bei welchem man Magnesiumnitrid auf das Wasser im Treibstoff einwirken lässt und das gem. der Gleichung



1.) Wasserbestimmung nach DIN DVM 3656

Maßeinheit:

g/100 g (g)

Prüfverfahren:

In dem Kurzhalsrundkolben 500 mit aufgelegtem Rand D 800 5 werden je nach dem vermuteten Wassergehalt 20 bis 100 g Öl oder Fett eingewogen und mit 100 cm³ Xylol gemischt. Das Xylol wird vorher durch Schütteln mit Wasser gesättigt und durch Filtern oder Absitzenlassen geklärt. Bei grösseren Probenmengen muss entsprechend mehr Xylol genommen werden. Zur Verhütung des Siedeverzuges sind einige Siedesteine zuzufügen. Um Schäumen zu verhindern, werden höchstens 1 bis 2 g wasserfreies Olein zugesetzt. Der Rundkolben wird mit einem dichten ~~Korken~~ Stopfen verschlossen, durch den ein Glasrohr geführt ist. Das Glasrohr ist mit einem in 1/10 cm³ graduierten Messgefäss fest verbunden. Das Messgefäss wird ~~mit~~ mit einem zweiten Stopfen an einen Liebigkühler 400 D 800 31 angeschlossen. Dann wird das Öl-Xylol-Gemisch langsam zum Sieden erhitzt. Das von dem Liebigkühler abtropfende Xylol-Wasser-Gemisch sammelt sich im Messgefäss. Sind die abfallenden Xylol-tropfen nicht mehr wassertrübe (frühestens nach 15 Minuten langen Sieden), so stellt man die Flamme ab und lässt abkühlen. Bleiben Wassertropfen an den Wandungen des

Meßgefäßen haften, so werden sie mit einer Federfahne unter Nachspülen des Kühlers mit Xylol mit der Hauptmenge des Wassers vereinigt. Die von Xylol scharf getrennte Wassermenge wird alsdann abgelesen.

Präzisionsfehler:

$\pm 0,05$

Abmessungen des Gerätes zur Wasserbestimmung Abb. 5

a = 23 bis 25 mm

b = 10 bis 12 mm

c = 65 bis 75 mm

d = 12 bis 16 mm

e = 25 bis 38 mm

f = 180 bis 190 mm

g = 50 bis 62 mm

2.) Wasserbestimmung nach Dietrich und Conrad.

1 Mol (18 g) Wasser entspricht $\frac{1}{3}$ Mol (rund 17 g) Mg_3N_2 und $\frac{1}{3}$ Mol (5,67 g) NH_3

In den getrockneten Kolben bringt man doppelt soviel Magnesiumnitrid, wie der in 50 ccm voraussichtlich enthaltene Wassermenge entspricht, jedoch mindestens 5 g. Dann läßt man aus dem Scheidetrichter 50 ccm des Treibstoffes zufließen und spült mit etwas wasserfreiem (über $CaCl_2$ getrocknetem) Benzin nach. Durch Erwärmen des Kolbens unterstützt man die meist von selbst einsetzende Reaktion und treibt das entwickelte NH_3 quantitativ in die mit gemessener 1,0- bis 0,1 n H_2SO_4 (je nach der erwarteten Ammoniakmenge) beschickte Vorlage über, indem man solange erhitzt, bis etwa $\frac{3}{4}$ des Treibstoffes überdestilliert sind. Die in dem Aufsatz befindlichen Raschigringe sollen das Mitreißen des Magnesiumnitrids verhindern. Zum Schluss wird der Überschuss an Säure in der Vorlage zurücktitriert.

1 ccm 1,0-n H_2SO_4 entspricht 3 Millimol = 54 mg H_2O .

Bestimmung des Flamm- und Zündpunktes.

Der Brennpunkt ist die niedrigste Temperatur, bei welcher die von einem Öl entwickelten Dämpfe nach vorübergehender Annäherung einer Zündflamme auf einem genau dimensionierten Apparat bei bestimmter Arbeitsweise von selbst weiter brennen. In diesem Falle überschreitet also der Gehalt der über dem Öl befindlichen Luft an den brennbaren Dämpfen die obere Explosionsgrenze.

Bei niedrig entflammenden Ölen (Benzin, Leuchtpetroleum, Gasöl, Treiböl, benzinhaltigem Rohöl) sowie bei Ölen, bzw. Paraffin, die als Heizbäder verwendet werden sollen, dient die Flammpunktsbestimmung zur Beurteilung ihrer Feuergefährlichkeit.

Unter dem Flammpunkt (Fp) eines Öles oder d.l. versteht man die niedrigste Temperatur, bei welcher es auf einem Apparat vereinbarter Abmessungen so viel brennbare Dämpfe entwickelt, daß diese mit der unmittelbaren über der Oberfläche befindlichen Luftschicht eine bei Annäherung einer Flamme entzündliche, explosive Mischung bilden, d.h. daß der Gehalt der über dem Öl befindlichen Luft an brennbaren Dämpfen die untere Explosionsgrenze erreicht. Der Flammpunkt ist, wie schon angedeutet, keine absolute physikalische Konstante eines Öles; er hängt vielmehr von der Art des verwendeten Apparates (offen oder geschlossen), dem Erhitzungstempo, der Zündung usw., ferner auch vom Luftdruck (Höhenlage der Prüfstelle) ab. Zur Definition des Flammpunktes gehört daher die Angabe des ~~benutzten Apparates, der Arbeitsweise und des Barometerstandes.~~ Bei niedrigem Luftdruck liegt der Flammpunkt tiefer als bei höherem.

Man unterscheidet offene Flammpunktprüfer, bei welchen die Ölprobe ~~gescherte~~ in einem offenen Tiegel (Abkürzung o.T.) erhitzt wird, bis eine der Oberfläche genäherte Zündflamme eine vorübergehende Entzündung der Öldämpfe bewirkt, und geschlossene Prober, bei welchen der Tiegel während des Erhitzens bedeckt bleibt und nur während

der Einführung der Zündflamme jeweils an einigen Stellen des Deckels auf einige Sekunden geöffnet wird. In den geschlossenen Apparaten, in denen mithin die brennbaren Dämpfe am vorzeitigen Entweichen gehindert sind, findet man naturgemäß tiefere und auch besser übereinstimmende Flamm- punkte als in den offenen Probern, bei welchen die Re- sultate durch Luftströmungen starker beeinflusst werden. Bei uns werden folgende Arten von Flamm- punktsprüfern benutzt:

1. Abel-Pensky - geschlossener Tiegel
2. Pensky-Martens - geschlossener Tiegel
3. Marcusson - offener Tiegel

1. u. 2. Die Unterschiede zwischen 1 und 2 liegen darin, daß der Abel-Pensky-Apparat mit einer Kühlvorrichtung versehen ist und infolge dessen zur Bestimmung des Flamm- punktes unterhalb der Zimmertemperatur geeicht ist. Die Einrichtung der beiden Apparate nach Abel-Pensky und Pensky- Martens ist den beiliegenden Zeichnungen zu entnehmen. Abb. 6-7 Die Arbeitsweise mit beiden Apparaten ist im wesentlichen ähnlich dem weiter unten näher beschriebenen Verfahren nach Marcusson. Bei ganz genauen Messungen muss bei dem Flamm- punkt des Abel-Pensky-Apparates für den Barometerstand eine Korrektur angebracht werden, sofern er von 760 mm ab- weicht und zwar nimmt der Flamm- punkt für je 20 mm Druck- erniedrigung um $0,7^{\circ}$ ab.

3. Bestimmung des Flamm- punktes im offenen Tiegel.

Prüfgerät:

Als Prüfgerät dient das DVM-Flamm- punktgerät mit offenem Tiegel (genormter Marcusson-Apparat), dessen Maße in den beiliegenden Zeichnungen angegeben sind. Abb. 8. Die zum Prüfgerät gehörenden zwei Thermometer müssen folgen- den Bedingungen genügen: Die Skala muss den Bereich von 40° bis 260° bzw. von 190° bis 410° umfassen. Das Quecksilber- gefäß muss kugelförmig sein und $9 \pm 0,5$ mm Durchmesser haben. Das zylindrische Thermometerrohr muss $10 \pm 0,5$ mm Durch- messer haben. Die Skalenplatte beginnt bei 30 ± 5 mm vom unteren Ende der Kugel an gerechnet. Die Teilung beginnt bei 80 ± 5 mm, sie endet bei 245 ± 5 mm und ist so bemessen,

Durchsicht

daß die Entfernung von Grad zu Grad 0,75 mm beträgt. Die Thermometer gelten für 30 mm Eintauchtiefe, wobei die Be-
 richtigung für den herausragenden Faden bereits berück-
 sichtigt ist. Die Thermometer tragen eine Aufschrift:
 " Zum Flammpunktprüfer nach DIN DVL 3661 ".

Zum Erhitzen ist ein einflammiger Bunsenbrenner zu verwenden,
 der den Temperaturanstieg ermöglicht.

Für Schiedsanalysen sind Geräte und Thermometer zu benutzen,
 die von der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt aus-
 drücklich für den vorliegenden Zweck geprüft worden sind.

Prüfverfahren:

Aufstellen des Gerätes.

Die Messungen müssen bei gedämpftem Licht an einem Ort aus-
 geführt werden, der gegen Luftbewegung weitgehend geschützt
 ist.

Einfüllen des Prüfoles und Einsetzen des Tiegels.

Die mit einem Flammpunkt über 250° sind in den Tiegel
 bis zur unteren (roten), alle anderen bis zur oberen
 (schwarzen) Strichmarke einzufüllen. Die Sandbadschale ist
 bis zur unteren Kante des Tiegelträgers mit trockenem, fein-
 gesiebttem Sand zu füllen. Dann ist der Tiegel durch Drehen
 so weit in den Sand einzudrücken, bis der Tiegelwulst auf
 dem Tiegelträger aufliegt. Darauf werden die Tiegelschellen
 festgelegt und der Sand an den Tiegel bis zur Höhe des Wulstes
 angeedrückt. Der Tiegel muss im Gerät mit Hilfe der beigege-
 benen Wasserwaage waagrecht gestellt werden.

Einstellen des Thermometers.

Vor dem Einfüllen des Oles in den Tiegel überzeuge man
 sich mit Hilfe der Lehre davon, daß die Quecksilberkugel
 des Thermometers 5 mm von der Tiegelwand entfernt ist. Ist
 der Tiegel mit Öl gefüllt, eingesetzt und ausgerichtet, so
 wird das Thermometer leicht auf dem Boden des Tiegels auf-
 gesetzt. Dann hebe man es um 2 mm in die Höhe. Der Abstand
 von 2 mm wird mit Hilfe der Strichmarke am Thermometerhalter
 eingestellt.

Einstellen der Zündvorrichtung.

Die Mitte der Zündflamme muss beim Schwenken durch die Mitte
 der Tiegelöffnung gehen. Die Zündvorrichtung wird mit der
 Stellschraube so befestigt, daß der waagrecht liegende

Düsenstiel die Tiegelränder eben ohne Widerstand streift. Dadurch ist die Gewähr gegeben, dass der untere Rand der Zündflamme genau in der Ebene des oberen Tiegelrandes hin- und hergeführt werden kann.

Einstellen der Zündflamme

Die Zündflamme ist mit Leuchtgas zu speisen. Die Länge der Zündflamme, gemessen bis zum leuchtenden Punkt der Spitze, wird mit Hilfe der am Apparat befestigten Lehre auf 10 mm Länge eingestellt.

Um die Zündflamme durch Änderungen an der Einstellung des Bunsenbrenners während der Messung nicht zu beeinflussen, ist ihre Zuleitung über einen eigenen Hahn an die Gasleitung anzuschliessen, aber nicht mit einem T-Stück an die Zuleitung des Bunsenbrenners zu legen.

Temperaturanstieg.

Die Flammenhöhe des Bunsenbrenners wird so geregelt, dass die Temperatur des Öles anfangs 5 bis 10° je Minute ansteigt. Diese Geschwindigkeit wird auf $3 \pm 0,5^\circ$ je Minute herabgesetzt, sobald man sich dem Flammpunkt des Öles nähert; bei Ölen, die unter 250° entflammen, beginnt man etwa 30° unterhalb des Flammpunktes, bei Ölen, die über 250° entflammen, etwa 50° unterhalb des Flammpunktes mit dieser Anstiegs- geschwindigkeit zu prüfen. Der Brenner muss unter der Mitte des Gerätes stehen und darf auch beim Regeln der Flamme nicht verschoben werden.

Das Prüfen:

Sobald eine Temperatur von etwa 30° bzw. 50° unter dem zu erwartenden Flammpunkt erreicht ist, führt man die Zündflamme nach jedem Grad Anstieg einmal mit gleichmässiger Geschwindigkeit in der Ebene des Tiegelrandes über das Öl hin und zurück.

Die Geschwindigkeit soll so bemessen sein, dass sowohl für das Hin- wie das Herführen der Zündflamme über den Tiegel jeweils 1 Sekunde benötigt wird, wobei ein Verweilen über dem Tiegelrand zu vermeiden ist. Die Temperatur, bei der die Entflammung der angesammelten Gas auf der Oberfläche erstmalig eintritt, wird am Thermometer abgelesen und mit als Flammpunkt (Einzelmessung).

Jede Messung ist mit frischem Öl auszuführen. Bereits im Flammpunktprüfer erhitztes Öl darf nicht wiederverwendet werden.

Durchschrift

Schiedsuntersuchung:

Bei Schiedsuntersuchungen werden 5 Einzelmessungen ausgeführt, aus denen das Mittel gebildet wird. Einzelmessungen, die von dem so gewonnenen Mittel um mehr als $\pm 4^{\circ}$ abweichen, werden ausgeschieden und durch neue Messungen ersetzt. Als Flammpunkt gilt somit das Mittel aus 5 Einzelmessungen, von denen keine um mehr als $\pm 4^{\circ}$ vom Mittel abweichen darf. Einzelne Messungen dürfen jedoch nur ausgeschieden werden, wenn nicht mehr als 2 von den ersten 5 Messungen die zulässige Fehlergrenze von $\pm 4^{\circ}$ überschreiten. Liegen mehr als 2 Messungen außerhalb dieser Fehlergrenze, so gilt das Mittel aus den ersten 5 Einzelmessungen. Im Prüfbericht ist auf das unregelmäßige Entflammen des Öles hinzuweisen. Im Prüfbericht sind die Ergebnisse sämtlicher Einzelmessungen anzugeben.

Berichtigungen:

Nur auf dem Prüfungsschein der Thermometer vermerkte Berichtigungen sind zu berücksichtigen. Berichtigungen für den herausragenden Faden sind unstatthaft.

Prüffehler:

Der Prüffehler beträgt $\pm 4^{\circ}$, d.h. bei mehreren Einzelmessungen darf die Abweichung vom errechneten Mittelwert nicht mehr als $\pm 4^{\circ}$ betragen.

Die Bestimmung von Stock- und Schmelzpunkt.

Unter Stock- bzw. Schmelzpunkt eines Stoffes versteht man den Zustand, bei dem der Übergang vom flüssigen zum festen Zustand bzw. vom festen zum flüssigen Zustand stattfindet. Es handelt sich in den wenigsten Fällen bei Mittelölprodukten um einen ausgesprochenen Kristallisationspunkt, wie man ihn von organischen Verbindungen her kennt, sondern es findet meist ein allmählicher Übergang von einem Zustand zum anderen statt, so dass nur durch eine strenge Normung von Thermometern, von Prüfgeräten und Prüfmethoden reproduzierbare Angaben gemacht werden können. Da man einen sehr weiten Temperaturbereich bestreichen muss, sind mehrere Methoden ausgearbeitet worden, die sinngemäss angewendet werden müssen. Bei uns werden folgende Methoden angewandt:

1. Stockpunktbestimmung nach DIN DVM 3662
2. Bestimmung von Trübungspunkt, Ausflockungspunkt und Stockpunkt im Stelling-Apparat.
(Vergl. Holde, Kohlenwasserstofföle und Fette, 7. Auflage, Seite 49)
3. Stockpunktbestimmung am drehenden Thermometer (galizische Methode) (Vergl. Holde-Kohlenwasserstofföle und Fette, 7. Auflage, Seite 298)
4. Schmelzpunkt in der offenen Kapillare.
5. Schmelzpunkt in geschlossener Kapillare
6. Erstarrungspunkt nach Shukoff (Vergl. Holde, Kohlenwasserstofföle und Fette, 7. Auflage, Seite 296)

1. Stockpunkt nach der genormten Methode.

Prüfverfahren

Vorbereitung des Öles.

Zur Vorbereitung der Untersuchung ist das Öl 10 Minuten lang auf 50°C zu erwärmen und dann in ein Probeglas von 18 cm Länge und 4 cm lichter Weite 4,5 cm hoch so einzufüllen, dass kein Öl an der Innenwandung herunterfließt. Das Probeglas ist in 4,5 cm Höhe über dem Boden mit einer Strichmarke zu versehen. Ein Stockpunkt-Thermometer wird durch einen auf das Probeglas passenden eingekerbten Korken senkrecht so gehalten, dass das untere Ende des Thermometergefässes etwa 1,7 cm über der Mitte des Bodens des Probeglasses steht. Da bei dieser Stellung seine Wandungen überall gleich weit von den Wandungen des Probeglasses entfernt sind, wird ein gleichmässiges Vordringen

der Abkühlung zum Thermometergefäß erreicht. Das Probeglas mit dem Öl wird in einem Wasserbade von 19 bis 20°C auf 20°C abgekühlt.

Thermometer

Die Stockpunkt-Thermometer müssen nachstehenden Bedingungen entsprechen:

Die Skala soll bei Quecksilberfüllung von -38 bis +50°C, bei Alkohol- und Pentanfüllung von -70° bis +50°C reichen und 180 ± 5 mm über dem unteren Ende des Thermometers beginnen. Das Thermometergefäß soll zylindrisch sein, einen Durchmesser von 5 ± 0,5 mm und eine Länge von 12 ± 1 mm haben. Der Inhalt des Rohres zwischen Gefäß und Anfang der Skala soll nicht grösser als 1/30 des Gefäßinhalts sein. Das zylindrische Umhüllungsrohr der Skala soll einen Durchmesser von 10 ± 1 mm haben. Die Skalenslänge von 0 bis 10° soll 10 ± 0,5 mm betragen. Die Thermometer sollen bei einer Eintauchtiefe von 180 mm und einer Temperatur des herausragenden Fadens von 15° richtig zeigen und ausser dem Herstellerzeichen nur die Aufschrift "Zur Stockpunktprüfung nach DIN DVM 3662" tragen. Nur auf dem Prüfschein der Thermometer vermerkte Berichtigungen sind zu berücksichtigen. Berichtigungen für den herausragenden Faden sind unstatthaft. Für Schiedsanalysen sind Thermometer zu benutzen, die von einer amtlichen Prüfstelle ausdrücklich für den vorliegenden Zweck geprüft sind.

Abkühlung.

Sobald die Temperatur erreicht ist - +20°C - muss mit der weiteren Abkühlung begonnen werden, die stufenweise oder gleichmässig fortschreitend durchgeführt werden kann.

a) Stufenweise Abkühlung.

Das Probeglas wird senkrecht 15 bis 16 cm tief nacheinander in Kältebäder von 0°, -5°, -10° und -20°C gebracht. Es wird stets in das nächst kältere Bad gebracht, wenn das Thermometer nur mehr 3° höher als die Badtemperatur anzeigt. Unterhalb -20° wird nach b) weitergeköhlt.

b) Gleichmässig fortschreitende Abkühlung.

Das Probeglas wird senkrecht 15 bis 16 cm tief in ein passendes Weinhold-Dewar-Gefäß gebracht, das bis mindestens 12 cm über dem Boden des Probeglasses mit Alkohol gefüllt ist, der unter dauernden Röhren durch Zugabe fester Kohlensäure langsam abgekühlt wird;

dabei soll der Unterschied zwischen der Anzeige des Thermometers im Alkohol und desjenigen im Öl 5 bis 6°C betragen. Man soll so eine Abkühlungsgeschwindigkeit von etwa 1° in 3½ bis 4 Minuten erreichen.

Endbeobachtung.

Nach je 2° Temperaturabnahme des Öles wird das Probeglas herausgenommen und geneigt. Die Temperatur, bei der sich beim Neigen unmittelbar am Thermometer kein Pulst mehr bildet und auch anschliessend bei waagrecht gehaltenem Probeglas während 10 Sekunden keine Bewegung des Öles beobachtet wird, gilt als Stockpunkt. Bewegungen des Thermometers und Erschütterungen sind unbedingt zu vermeiden. Bei Schiedsanalysen sind wenigstens 2 Versuche durchzuführen, wobei die Probegläser einmal jeweils bei den geraden Temperaturzahlen, das andere Mal jeweils bei den ungeraden Temperaturzahlen herauszunehmen sind.

Prüffehler: $\pm 2^{\circ}\text{C}$.

2.) Der Stelling-Apparat ist sehr geeignet um den durch geringen Wassergehalt verursachten Trübungspunkt bei Benzinen und Dieselölen festzustellen. Weiter ist er geeignet, den durch Paraffinausscheidung verursachten Ausflockungspunkt bei wasserhellen oder schwach gefärbten Dieselölen mit grosser Genauigkeit zu bestimmen; anschliessend an den Ausflockungspunkt kann dann auch der Stockpunkt von Dieselölen usw. ermittelt werden. Die untere Temperaturgrenze des Stelling-Apparates liegt etwa bei -25°C .

Prüfverfahren.

Benutzt wird der in Abbildung 11 abgebildete Apparat. Er besteht aus einem Glas-Dewar-Gefäss, das etwa $\frac{2}{3}$ mit Äther gefüllt ist. Durch den Äther wird vorgetrocknete Luft geleitet, die ihn teilweise verdampft und dadurch kühlt. Die Temperatur wird mit einem in $0,5^{\circ}$ geteilten Stockthermometer gemessen. In den Äther ist weiter eingeführt ein Reagenzglas, das mit dem zu untersuchenden Stoff bis zu einer bestimmten Strichmarke gefüllt ist. Die Temperatur ~~wird~~ des Produktes wird ebenfalls mit einem Stockthermometer, das in $\frac{1}{2}$ Grad geteilt ist, gemessen.

Nach Einfüllen des Produktes saugt man so langsam Luft mit einer Wasserstrahlpumpe durch den Äther, dass die Temperaturdifferenz zwischen dem Produkt und dem Äther höchstens $2 - 3^{\circ}$ beträgt und beobachtet dabei das Reagenzglas. Man kann bei löslichen Ölen leicht den Punkt beginnender Trübung und auch den Punkt, bei dem zum ersten Male feste Ausscheidungen auftreten, als Trübungspunkt und Ausflockungspunkt bestimmen. Bei weiterem Abkühlen wird das Produkt fest, was man durch Herausnehmen des Reagenzglases aus dem Äther in gewissen Zeitabständen feststellen kann. Für die Temperatur, bei der der Stockpunkt erreicht ist, gilt das gleiche wie bei Methode 1, d.h. der Stockpunkt ist erreicht, wenn bei waagrecht gehalten des Reagenzglases während 10 Sekunden keine Bewegung des Öles beobachtet wird.

3. Zur Bestimmung des Stockpunktes fester Substanzen mithilfe der Drehmethode, verflüssigt man die Stoffe in einer kleinen Porzellanschale und nimmt dann mit einem Thermometer, dessen Quecksilbergefäß kugelig ausgebildet ist, einen Tropfen heraus. Man dreht nun das Thermometer langsam in einem Rundkolben oder Erlensgerkolben, damit es vor Zugluft geschützt ist. Pliert der Tropfen nicht mehr an der Kugel nach unten ab, sondern bewegt sich bei der Drehung mit, gibt die sofort abgelesene Temperatur den Erstarrungspunkt an. Die Methode gibt sehr gut reproduzierbare Werte. Prüffehler: $1 - 2^{\circ}$.

4. Der Schmelzpunkt in der offenen Kapillare wird meist für Weichparaffine und Tafelparaffine angewandt. Man füllt dazu eine 100 mm lange Glaskapillare von 1 mm l. Weite an einem Ende etwa 3 - 4 mm hoch mit Paraffin, befestigt die Kapillare an einem geeigneten Thermometer, sodaß das Paraffin neben der Quecksilberkugel sitzt und stellt das Thermometer in ein Becherglas, in dem sich das zum Erwärmen dienende Wasser befindet. Das Erwärmen muß allmählich und unter häufigem Umrühren des Wassers geschehen. Der Wärmegrad, bei dem das Fettnäulchen durchsichtig wird und in die Höhe schnellt, ist als der Schmelzpunkt anzusehen.

5. Der Schmelzpunkt in geschlossener Kapillare wird bestimmt in der Weise, wie es bei organischen Substanzen üblich ist. Man liest den Klarpunkt ab.

6.) Erstarrungspunkt nach Shukoff.

Bei einem Erstarrungspunkt nach Shukoff verfolgt man den Temperaturverlauf beim Abkühlen der geschmolzenen Masse. Am Erstarrungspunkt wird die Schmelzwärme frei und verursacht dadurch bei entsprechender Isolierung des Gefäßes einen Haltepunkt, der auf $1/10^{\circ}$ genau bestimmbar ist. Das Prüfgerät besteht aus Glas mit einem Vakuum-Mantel. Es wird beinahe vollständig mit der geschmolzenen Masse gefüllt. Das Thermometer setzt man mit einem Korkstopfen so ein, dass die Quecksilberkugel in der Mitte des Gefäßes sitzt und liest alle 30 Sekunden ab. Man kann auch während des Abkühlens bis etwa ⁵ oberhalb des zu erwartenden Erstarrungspunktes schütteln und dann ohne weiteres Schütteln die Ablesung vornehmen.

Bei Tafelparaffinen findet man meist sehr gut ausgeprägte Haltepunkte, während die Hartparaffine im allgemeinen nur einen kaum sichtbaren Knickpunkt haben.

Bestimmung des Abdampftestes und Bombentestes.

Für die Beurteilung von Leichtkraftstoffen sind Abblase-, Abdampf- und Bombenteste von Bedeutung für das Verhalten im Motor und bei der Lagerung. Enthält nämlich ein Kraftstoff grössere Mengen nicht verdampfbarer Anteile, so treten leicht Verpickungen und Verklebungen der Ventile auf. Andererseits kann auch ein Leichtkraftstoff Stoffe enthalten, die erst bei der Lagerung die Bildung solcher nicht verdampfbarer Anteile verursachen und dann bei späterer Verwendung ebenfalls Verklebungen der Ventile herbeiführen. Es wurden nun verschiedene Prüfmethode entwickelt, um sowohl das Verhalten des direkt aus der Produktion kommenden Kraftstoffes bzgl. Verdampfbarkeit festzustellen, als auch sein Verhalten nach längerer Lagerungszeit. Für die Beurteilung des frisch hergestellten Produktes dient der Abdampf- und Abblasetest und für die Beurteilung des Produktes nach längerer Lagerzeit der Bombentest.

1. Abblasetest.

Der Abblasetest kann in Glas oder Kupferschalen ausgeführt werden. Er ergibt dabei etwas differierende Werte, da die Kupferschale bereits auf den Treibstoff einwirkt und falls leicht veränderliche Substanzen vorhanden sind, diese bereits ausscheidet. Bei uns wird daher meist der reine Glasschalentest ausgeführt und die Lagerbeständigkeit nur nach dem Bombentest beurteilt.

Zur Ausführung des Abblasetestes misst man 100 ccm des zu untersuchenden Kraftstoffes ab in einen Scheidetrichter. Man läßt ihn dann in eine Glasschale, die auf kochendem Wasserbad steht und halbkugelig mit flachen Boden ausgebildet ist mit einem Durchmesser am oberen Rande von 90 mm und einer Höhe von 50 mm, eintropfen. Gleichzeitig bläst man einen auf ca. 80° vorgewärmten Luftstrom mit solcher Geschwindigkeit in die Glasschale hinein, dass 100 ccm Kraftstoff in etwa 3/4 Stunde verdampft sind. (Geschwindigkeit des Luftstromes ca 1m³/Std.) Nach dem Abdampfen wird die Glasschale bei 105° im Trockenschrank 1 Stunde belassen und zurückgewogen.

Im allgemeinen wird von Kraftstoffen verlangt einen Abblaserückstand, der unter 10 mg/100 cm³ liegt.

Zusätzliche Prüffehler: ± 2 mg.

2. Bombentest.

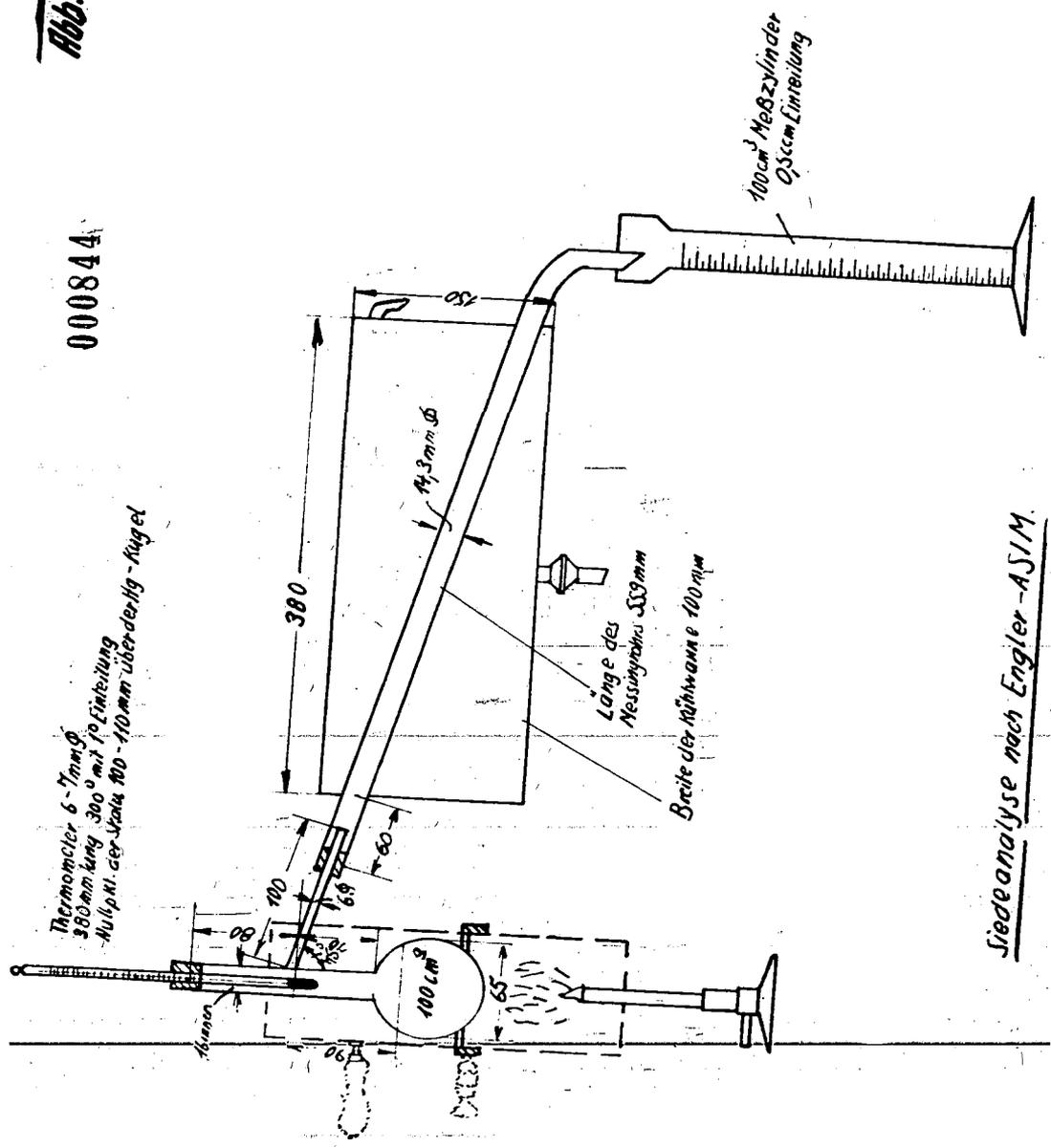
Die Kurzprüfung auf Lagerbeständigkeit wird in der Eggloff-Bombe vorgenommen. Dabei wird der Kraftstoff bei 70° oder bei 100° mehrere Stunden lang der Einwirkung von Sauerstoff ausgesetzt. Der Sauerstoffdruck beträgt in kalter Bombe 7 atü und steigt bei 70 bzw. 100° auf ca. 10 atü. Die Einwirkungszeit ist im allgemeinen 4 Stunden. Nach dieser Zeit wird die Temperatur heruntergenommen, die Apparatur entspannt und vom Produkt räumt ein Abblasetest bestimmt. Enthält der Treibstoff Anteile leicht polymerisierbarer Natur, so steigt der Abblasetest durch die Sauerstoffbehandlung an. Unter Umständen ist auch die Einwirkung so stark, daß bereits eine kräftige Oxydation stattfindet, die zu einem vorzeitigen Abfallen des Druckes führt. Man bezeichnet die Zeit, innerhalb deren der Sauerstoffdruck konstant geblieben ist, als Induktionszeit. Proben, bei denen innerhalb von 4 Stunden kein Abfallen eingetreten ist, werden als stabil bezeichnet und man gibt für die Induktionszeit mehr als 240 Minuten an. In besonderen Fällen läßt man auch die Bombenteste durchlaufen bis der Druck abfällt und mißt dann die gesamte Induktionszeit, die unter Umständen viele Stunden betragen kann.

Im einzelnen mißt man in die mit Glasstopfen versehenen 250 ccm fassenden Glaseinsätze 200 ccm des Treibstoffes ab, stellt den offenen Einsatz in die Bombe und verschließt die Bombe sorgfältig. Dann wird der Sauerstoff nach zweimaliger Entleerung zur Entführung der Luft aufgedrückt und man heizt dann möglichst rasch auf die Versuchstemperatur an. Der Druck wird mit einem Druckschreiber graphisch aufgezeichnet. Nach Beendigung des Versuches wird zuerst abgekühlt und dann der überschüssige Sauerstoff abgelassen. Man öffnet dann die Bombe vorsichtig wieder und nimmt den Glaseinsatz heraus und führt wie oben angegeben den Abblasetest durch. Hat sich am Boden des Gefäßes ein öliges Rückstand gebildet, so verdünnt man mit Alkohol-Benzol-Gemisch 1: 1 bis die gesamte Flüssigkeit homogen geworden ist. Der Abblaserückstand wird dann entsprechend auf die Original-Substanz umgerechnet. Der Apparat kann in Deutschland von Julius Peters, Berlin, bezogen werden. Ist der Abblasetest für Kraftstoff auf 10 mg festgesetzt, so verlangt man im allgemeinen für den Bombentest, daß das Produkt bei der vorgeschriebenen Temperatur, d.h. bei 70 oder 100° stabil bleibt und nach der Sauerstoffbehandlung einen Abblasetest von nicht mehr als 20 mg/100 com hat.

Abb. 7

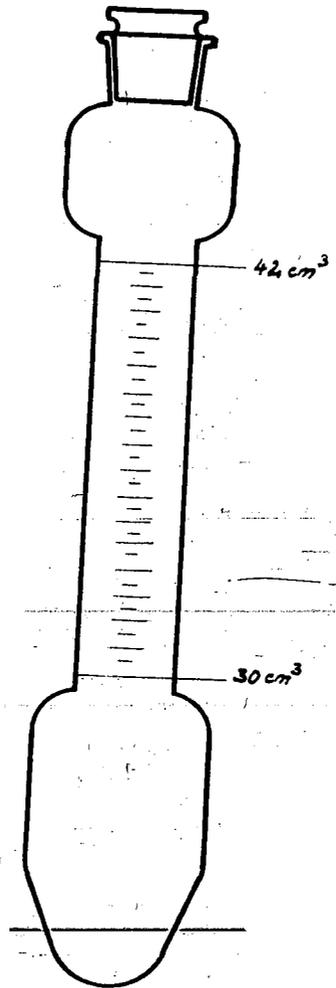
000844

Thermometer 6-Timmig
380 mm lang 300° mit 1° Einteilung
Nullpt. der Skala 100-110 mm über der Kugel



Siedeanalyse nach Engler-ASIM.

000845

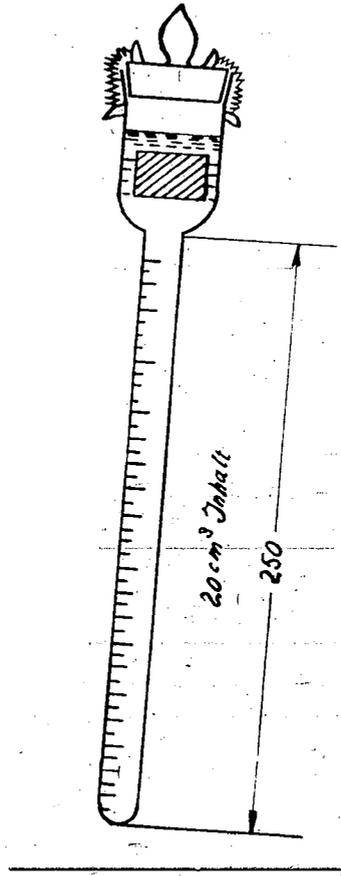


Maßstab 1:1

Olefinröhrchen für Zentrifuge.

000846

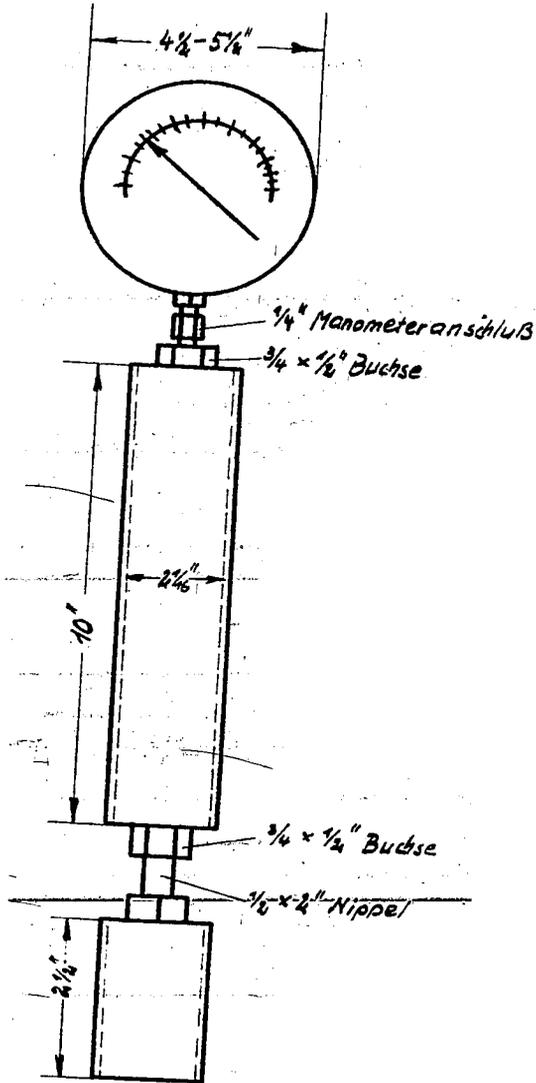
~~Abb. 3~~



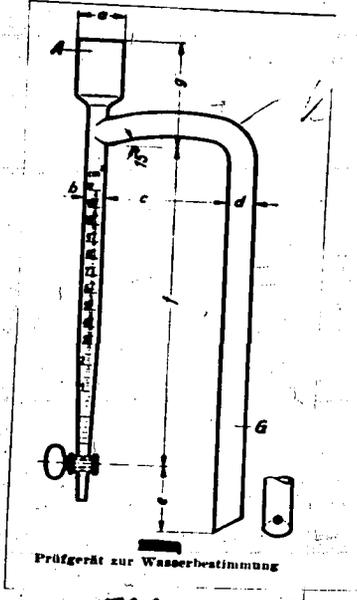
Bestimmung des spez. Gewichts von Paraffin.

000847

Abb. 4

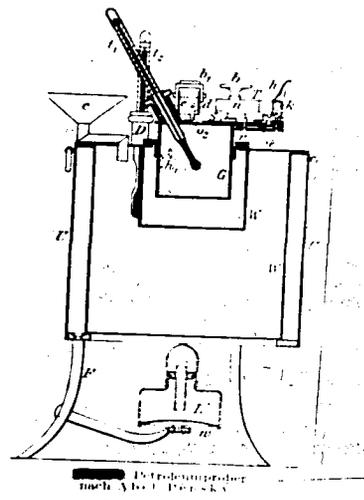


Dampfdruck nach Reid.



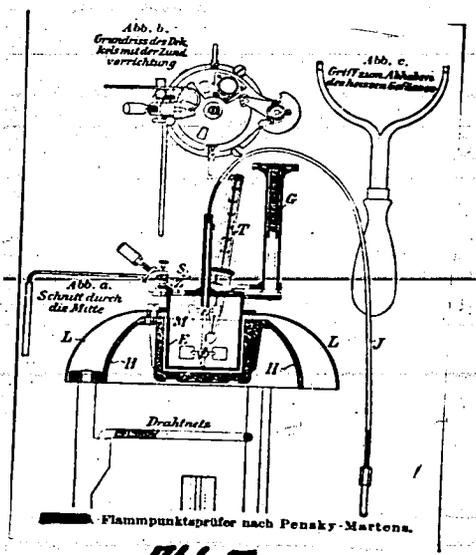
Prüfgerät zur Wasserbestimmung

Abb. 5



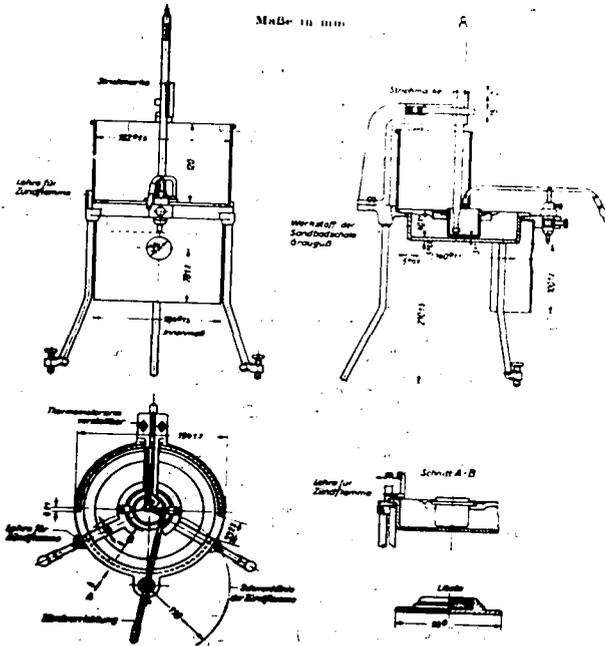
Petroleumprüfer nach Abb. J. Dierckx

Abb. 6



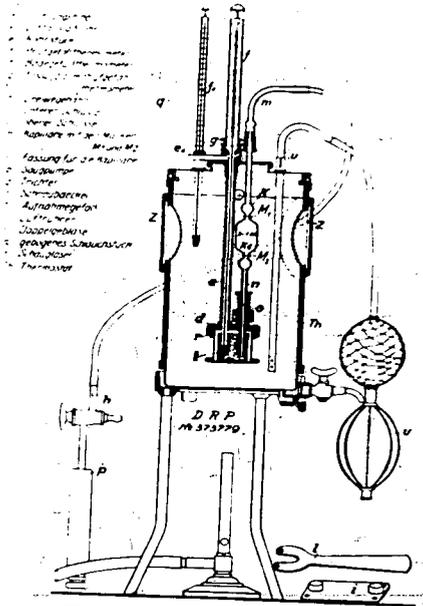
Flammpunktprüfer nach Pensky-Martens.

Abb. 7.



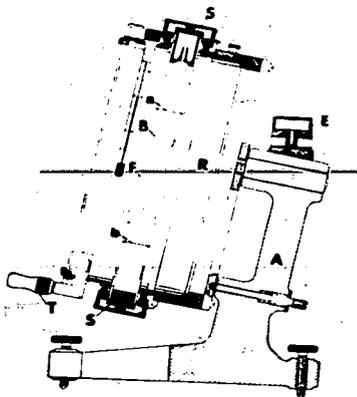
Flammpunktgerät mit offenem Tiegel (Marcusson-Apparat)

Abb. 8



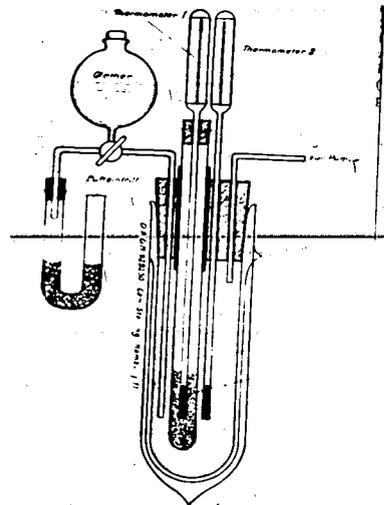
Vogel-Oswag-Viskosimeter.

Abb. 9



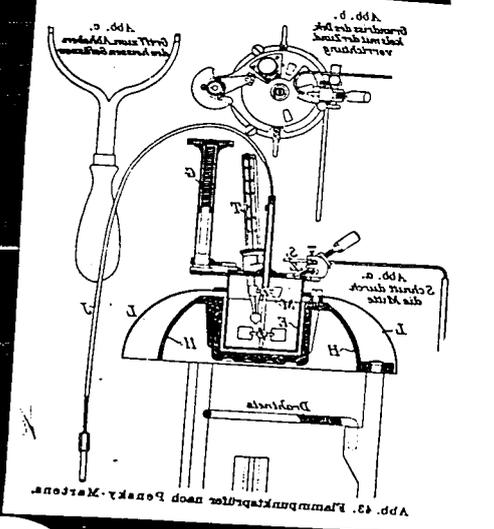
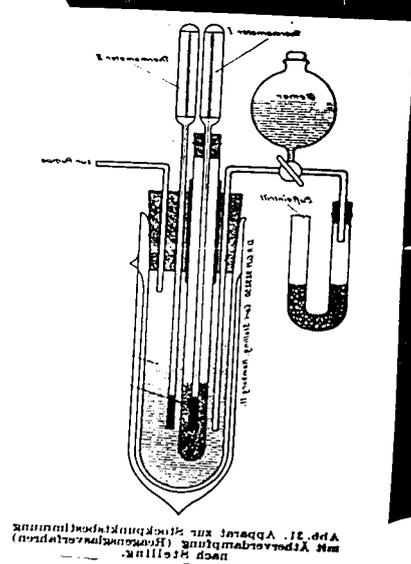
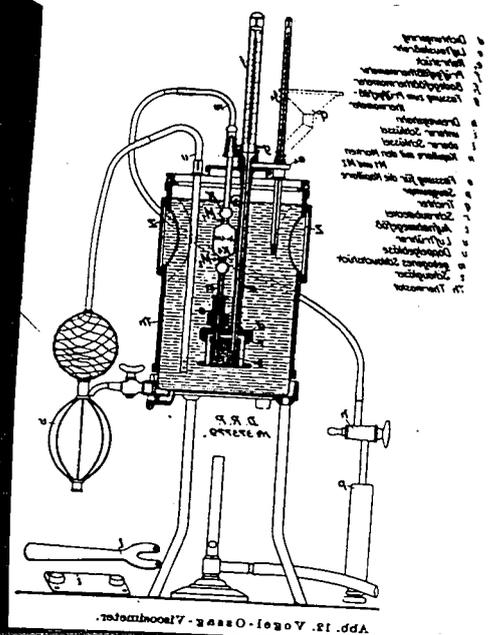
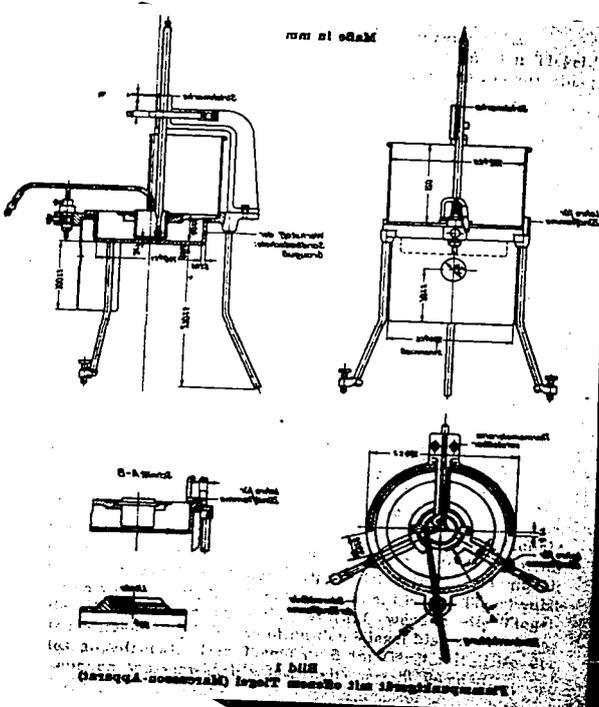
Höppler-Viskosimeter

Abb. 10



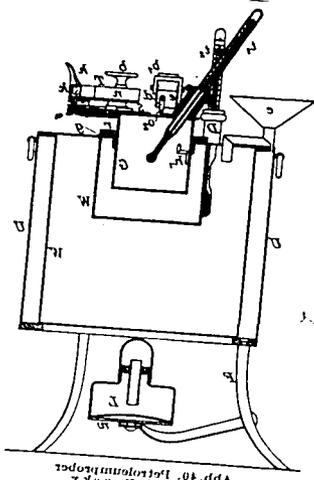
Apparat zur Siedepunktbestimmung
mit Atherverdampfung-Glasgefäßverfahren
nach Stellung

Abb. 11



00850

000851



App. 10. Patentanspruch
nach Art. 12. Pat. G. B. 1892.

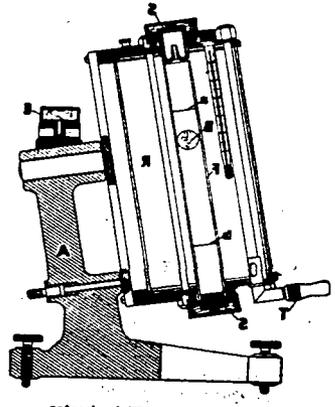


Bild 1. Hobbler-Abkürzer

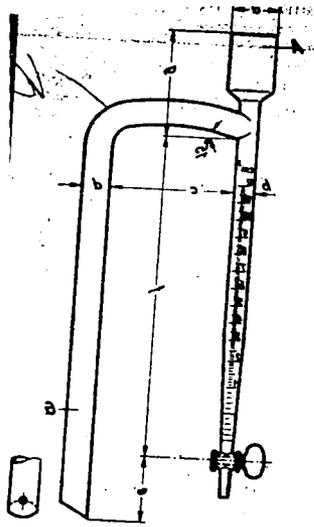


Bild 1
Vorrichtung zur Wassermessung

Ruhrchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holten

Abt. Vkl.-L./Em.

Fritz Schulz jun.
Oberhausen-Holten, den 20. Juli 39.

000852

Herrn Dir. Dr. Hagemann
Dir. Waibel
Dr. Velde ✓

Betr.: Methode zur Bestimmung der Ölbindefähigkeit von
Wachsstoffen.

Bei der Firma Frits Schulz jun. A.G. Leipzig ist folgende Methode in Gebrauch.

In einem Reagenzglas wird 1 g Wachs in 10 g Lösungsmittel im Wasserbad heiß gelöst. Die Mischung wird bei Zimmertemperatur abgekühlt. Alsdann wird die Mischung geschüttelt und leicht erwärmt und gleichzeitig die Bindung beobachtet. Bei den einzelnen Wachsen kann man dann schon deutliche Unterschiede wahrnehmen. Zur schärferen Bestimmung der Ölbindefähigkeit wird die Mischung sodann noch mit einem Gramm Chloroform versetzt. Wachse mit ausgesprochen guter Ölbindefähigkeit halten daⁿⁿ noch Stand.

Motor-Methode /
Unterlage für die Sitzung des Qualitäts-Ausschusses
der Vigru Kraftstoffindustrie am 6.5.1943

I. Klopfprüfmethoden und ihre Übertragbarkeit auf das Klopfverhalten
im Fahrzeugmotor.

Die in einem Laboratoriumsprüfmotor (CFR- oder IG-Motor) bestimmte Oktanzahl soll für das Klopfverhalten des Kraftstoffes im Fahrzeugmotor einen Anhalt geben. Zur Ermittlung einwandfreier Werte wäre es notwendig, die Prüfbedingungen denen des praktischen Betriebes genau anzugleichen. Das ist jedoch unmöglich, weil das Klopfverhalten der Kraftstoffe nicht nur unterschiedlich ist zwischen den verschiedenen Motortypen, sondern sogar je nach Betriebszustand zwischen Fahrzeugmotoren der gleichen Art.

Für die international festgelegten Einzylinderprüfmotoren sind die Betriebsbedingungen nur in zwei Punkten festgelegt:

	<u>Drehzahl</u>	<u>Vorheizung</u>
Research-Methode	600 U/min.	nichts
Motor-Methode	900 "	149°C

Der bei der Motor-Methode angewandte hohe Temperaturgrad der Vorwärmung wird bei einem Gebrauchsmotor auch unter den außergewöhnlichsten Umständen nicht erreicht. Für die Amerikaner war diese Temperaturbelastung aber die einzige Möglichkeit, um die nach ihrer Meinung notwendige Erniedrigung der vorher nach der Research-Methode gemessenen Oktanzahl zu erreichen. Die Drehzahlerhöhung von 600 auf 900 reichte hierfür nicht aus. Ihre weitere Erhöhung, etwa auf den bei Fahrzeugmotoren üblichen Wert, ließ die Methode der Springstammessung nicht zu.

Daß im Prüfmotor infolge seiner besonderen Bauart niemals die Betriebsbedingungen der Praxis, unter denen der Gebrauchsmotor arbeiten muß, getreu wiederholt werden können, ist allseits anerkannt. Nach dem heutigen Stand der Prüfverfahren muß man sich unter diesen Umständen damit begnügen, zwischen den im Prüfmotor erhaltenen Klopf-

wert und dem Durchschnittsverhalten der Kraftstoffe im praktischen Fahrbetrieb unter Inkaufnahme erheblicher Streuwerte eine a n n ä - h e r n d e Übereinstimmung zu erzielen.

Daß auch im Ausland und gerade in den USA, dem Mutterland der international eingeführten Klopfmethoden, diese Grenzen der bisherigen Entwicklung klar erkannt werden, zeigen die nachfolgenden Literaturstellen. Sie sind charakteristisch für das Bemühen, falsche Messungen des Prüfmotors durch Bildung von Mittelwerten aus verschiedenen Prüfmethoden, durch Einsatz von regional und klimatisch bedingten Konstanten oder durch Einführung von Berichtigungswerten oder durch Zusatz-Oktan ziffern im Interesse einer gerechten Kraftstoffbewertung auszugleichen.

- a) Aus dem SAE-Journal Nr. 4 Band 47 vom Oktober 1940 "Better Fuels for Better Engines" von William H. Hubner, Refinery Technology Division, Ethyl Gasoline Corp.

Mit der Festsetzung einer Kenngröße für das Klopfverhalten eines Kraftstoffes entsteht dem Kraftstoffherzeuger die besondere und schwierige Aufgabe, wie das Klopfverhalten eines Fahrzeuges auf der Landstraße mit entsprechenden Laboratoriumsprüfmethoden in Beziehung zu setzen ist. Der Erzeuger ist sich darüber klar, daß das endgültige Urteil über den Klopfwert vom Fahrer aufgrund der Leistungsfähigkeit des Benzins in seinem eigenen Wagen ausgesprochen wird. Die Lage wird durch die Tatsache noch weiter kompliziert, daß etwa 25.000.000 Personenwagen und 5.000.000 Lastkraftwagen und Autobusse in allen Beanspruchungsstufen zugelassen sind und durch den Umstand, daß die Ansichten darüber auseinandergehen, welcher Grad des Klopfens unzulässig ist. Der einzige Weg, auf dem der Erzeuger mit Sicherheit zu einem Kraftstoff mit bestem Straßenverhalten gelangt, ist, zunächst durch eine hinreichende Zahl von Straßenversuchen unter verschiedenen Betriebsbedingungen und in einer Anzahl von verbreiteten Fahrzeugen die gewünschte Kraftstoffzusammensetzung zu bestimmen und dann eine oder mehrere Laboratoriumsprüfmethoden zu benutzen, um die Gleichmäßigkeit des Produktes sicherzustellen. Es ist also seine zweite Aufgabe, die Laboratoriumsprüfmethode oder die Kombination solcher Methoden zu finden, welche es ihm gestatten, die Klopfestigkeit während der Produktion zu überwachen. Verschiedene größere Erzeuger haben zur Kontrolle der Gleichmäßigkeit ihrer Produkte eine Kombination der Motor- und Research-Methode angenommen. In verschiedenen Teilen des Landes werden die Oktanzahlen für regular-grade Benzine mit 74 bis 75 Oktan nach Motor- und 80 Oktan nach Research-Methode angegeben, sowie 80 Oktan nach Motor- und 86 bis 87 Oktan nach Research-Methode für premium-grade-Benzine. Es ist anzunehmen, daß zurzeit der Mittel-

Das Motor- und Research-Methode einen besseren Anhalt für die Fignung eines durchschnittlichen Kraftstoffes in einem Durchschnittswagen liefert, als jede Methode für sich.

- b) Knock-Testing in the Laboratory and in Service, von Graham Edgar, Leiter der Versuchsabteilung und Vizepräsident der Ethyl-Gasoline Corp., aus SAE-Journal September 1938.

Da man in den Vereinigten Staaten feststellen mußte, daß die in verschiedenen klimatischen Verhältnissen vorhandenen Unterschiede der Straßenklopfwerte besonders unangenehm in Erscheinung traten, schlägt Edgar vor, zwei Laboratoriumswerte zu bestimmen, die einmal unter milden, das andere Mal unter schwereren Prüfbedingungen erhalten werden. Unter Zuhilfenahme geeigneter Festwerte könnte aus diesen beiden Klopfwerten eine einzige Zahl berechnet werden, die dem für den Verkauf eines Kraftstoffes maßgebenden Straßenklopfwert nahekäme. Durch entsprechende Wahl der Festwerte könnten für ein bestimmtes Land sowohl die klimatisch und jahreszeitlich bedingten Verhältnisse als auch die besonderen Eigenschaften der in diesem Land handelsüblichen Kraftstoffe berücksichtigt werden, sodaß auf diese Weise wenigstens hinsichtlich der Laboratoriumsprüfverfahren gleiche Vereinbarungen in allen Ländern getroffen werden könnten.

Edgar gibt weiterhin an, daß die Mehrzahl der in den Vereinigten Staaten erzeugten Kraftstoffe aus Mischungen von straight-run-Benzin mit gecrackten Anteilen und Bleizusatz bestehen, während diejenigen Kraftstoffe, deren Straßenverhalten am schwierigsten zu beurteilen ist, wie z.B. hochgecrackte Benzine mit hohen Oktanzahlen, Benzol- und Alkoholmischungen, sowie straight-run-Benzine von hoher Flüchtigkeit mit oder ohne Bleizusatz nur einen verhältnismäßig kleinen Teil des Benzinabsatzes darstellen.

- c) Aus dem von französischer Seite abgegebenen "rapport de la commission de détonation" der Internationalen Konferenz der Benzolerzeuger, vorgelegt am 24.6.1935, in Rom:

Im Jahre 1934 wurde auf der Vollversammlung in München der Beschluss angenommen, daß keine Veranlassung vorliege, die amerikanische Anregung sich zu eigen zu machen, durch Erhöhung des Oktanwertes die Unterbewertung von Benzol und deren Gemischen hinsichtlich des Klopfwertes auszugleichen, wenn der Oktanwert nach der Motor-Methode bestimmt wird; es sollte vielmehr zweckmäßig die Herabsetzung der Ansaugtemperatur dieser Treibstoffe auf ca. 50°C (112°F) für die Bestimmung des Oktanwertes ins Auge gefaßt werden. Unsere britischen Kollegen mußten gleich nach ihrer Rückkehr aus München diesen ihren Standpunkt revidieren. Die britischen Delegierten bzw. Vertreter der Institution of Petroleum Technologists waren, nachdem sie an den Versuchen in Uniontown (Ort wo die amerikanischen Straßenklopfversuche durchgeführt werden) teilgenommen hatten, soeben heimgekehrt. Die

Frage der benzolhaltigen Kraftstoffe hatte so wenig Bedeutung für die Vereinigten Staaten, daß auf eine Änderung der in Uniontown beschlossenen Temperaturbedingungen nicht gerechnet werden konnte. Der amerikanische Untersuchungsausschuß (C.F.R.) machte gegen den Vorschlag des englischen Untersuchungsausschusses (I.P.T.), für die nach der Motor-Methode mit diesen Treibstoffen erzielten Resultate gewisse Berichtigungsfaktoren anzuwenden, keine Einwände geltend.

Die angeführten Literaturstellen sprechen für sich selbst. Sie zeigen eindeutig, daß selbst die Amerikaner, obwohl bei ihnen das Problem der aromatenhaltigen Kraftstoffe praktisch kaum gegeben ist, die mit der Motor-Methode erzielten Ergebnisse nicht vorbehaltlos hinnehmen und sich durchaus dessen bewußt sind, daß auch die Ergebnisse der Motor-Methode sich nicht mit denjenigen der Praxis decken.

II. Einführung der Motor-Methode in Deutschland

In Deutschland war bisher die Research-Methode zur Klopfmessung von Autokraftstoffen üblich. Straßenklopfversuche großen Umfanges, die dem Qualitätsausschuß bereits im vergangenen Jahre vorlagen, rechtfertigten im Vergleich mit den Laboratoriumsmessungen die Research-Methode. Eine weitere Bestätigung ergab sich aus dem Verhalten der Benzol-Gemische im praktischen Fahrbetrieb: Der für diese nach der Research-Methode gemessenen höheren Oktanzahl entsprach die Praxis, daß bei klopfendem Benzinbetrieb die Verwendung von Benzol-Gemischen ohne Klopferscheinungen erfolgte - eine Tatsache, die übrigens in der immer weiter greifenden Verwendung von Benzol-Gemischen auf dem Treibstoffmarkt ihren Ausdruck fand. Dabei lag die Oktanzahl der Benzol-Gemische, nach der Motor-Methode gemessen, wenn nicht niedriger so jedenfalls nur wenig über der Oktanzahl des preisgünstigen Fahr-Benzins.

Ab 1.4.1943 verlangt das Heereswaffenamt die allgemeine Einführung der Motor-Methode für die Klopfwertmessung in Deutschland. Begründet wird diese Forderung damit, daß bei den Temperatur-Verhältnissen, wie sie bei der Panzerwaffe vorlägen, die Motor-Methode für aromatenarme wie auch für aromatenreiche Kraftstoffe Klopfwerte liefere, die der Praxis mehr als diejenigen der Research-Methode entsprächen. Die danach geforderte OZ 71/Motor-Methode wird unterschiedslos von a l l e n, also auch den aromatenreichen, Kraftstoffen verlangt.

Tatsächlich entsprechen die Versuchsbedingungen der Motor-Methode aber keineswegs den Fahrbedingungen des zivilen Verkehrs. Dort liegen vielmehr Motor-Temperaturen vor, bei denen sich die Temperaturempfindlichkeit aromatenreicher Kraftstoffe nicht annähernd in dem durch die Motor-Methode charakterisiertem Umfange auswirkt. Mit andern Worten: Gegenüber dem Kraftstoffanspruch des zivilen Verkehrs werden aromatenreiche Kraftstoffe durch die Motor-Methode eindeutig u n t e r bewertet.

Die Einführung der Motor-Methode stellt also die deutsche Kraftstoffindustrie an einen Scheideweg. Anders als in den USA ist der überwiegende Teil der deutschen Kraftstoffe mehr oder weniger aromatenhaltig. In diesem Zusammenhang sei, von Motorenbenzol abgesehen, vor allem auf die Hydrierung hingewiesen, die den überwiegenden Teil des deutschen Kraftstoffbedarfs in aromatenhaltigen Benzinen liefert, und auf die erfolgreichen Versuche der Aromatisierung solcher Benzine, die von Natur aus nicht aromatenhaltig sind. Auch die Luftwaffe hat sich in den letzten Jahren in steigendem Umfange für aromatenhaltige Kraftstoffe interessiert.

In Deutschland ist unter diesen Umständen die qualitative Kraftstoffentwicklung, an der Heer und Wirtschaft gleichermaßen interessiert sind, nicht von den Aromaten zu trennen. Voraussetzung jeden qualitativen Fortschritts ist aber ein Erlösanreiz für den Erzeuger, wie man vor dem Kriege das Zweikraftstoff-System bot, indem es den aromatenhaltigen Kraftstoffen in einer zu einem Mehrpreis verkauften Superqualität einen Mehrerlös sicherte. Die heutige Lage - gleiche Tonnen-Erlöse der Erzeuger für alle Autobenzinqualitäten und Ausgleich der Klopfestigkeitsunterschiede durch Blei - ist eine Prämie auf den Stillstand, die nur aus den gegenwärtigen Verhältnissen heraus vertreten werden kann. Mit Einführung der Motor-Methode droht aber die Gefahr einer dauernden Unterbewertung der aromatenhaltigen Superkraftstoffe, die deren bisherigen Mehr-Erlös die Grundlagen entzieht und damit auch für den Erzeuger die Herstellung aromatenhaltiger Kraftstoffe uninteressant macht.

Wir anerkennen die für das Heereswaffenamt bei seiner Forderung nach Einführung der Motor-Methode maßgebenden Gesichtspunkte und sehen im übrigen auch unsererseits einen Weg, der von verschiedenen Seiten als wünschenswert angegebenen Vereinheitlichung der internationalen Bestimmungen über die Klopfwertmessung entgegen kommt. Es scheint uns aber zu diesem Zwecke nicht notwendig, durch Einführung einer Prüfmethode, die in ihren Anforderungen unbestritten über die im zivilen Fahrtrieb gegebenen Voraussetzungen weit hinausgeht, die aromatenhaltigen Superkraftstoffe vor ihre Existenzfrage zu stellen und einen ganzen Bereich der qualitativen Kraftstoffentwicklung aufs Spiel zu setzen. Wir schlagen darum - in Anlehnung an die zitierten Überlegungen des Auslandes - vor, den nach der Motor-Methode gemessenen aromatenhaltigen Kraftstoffen Zusatzoktanziffern zu geben mit der Maßgabe, daß der ohne Zusatziffern gemessene Oktanwert dieser Kraftstoffe dem vom Heer gestellten Mindestanspruch nach OZ 71/Motor-Methode entsprechen muß. Auf diese Weise ist dem Verlangen des HWA Rechnung getragen, daß alle deutschen Kraftstoffe den Qualitätsanforderungen des Heeres genügen, ohne dass im zivilen Bereich den aromatenhaltigen Kraftstoffen der Weg der Superqualität und damit des Mehrerlöses versperrt wird.

III. Höhe der Zusatz-OZ für aromatenhaltige Kraftstoffe

Das Heereswaffenamt stützt seine Forderung nach Übernahme der Motor-Methode u. a. auf Prüfstands-Versuche, die in seinem Auftrage auf dem Prüfstand der RKS Ende 1941/Anfang 1942 durchgeführt wurden. Es sollten bei diesen Versuchen die Kraftstoffansprüche festgelegt werden, die unter den Temperaturverhältnissen Nord-Afrikas von den thermisch hoch belasteten Motoren gestellt werden.

a) RKS-Versuchsbedingungen:

Bei den RKS-Versuchen wurde der betr. Motor bei rd. 3000U/min. unter Vollast 2 Minuten lang warm gefahren, nachdem vorher die festgelegten Luft- und Kühlwassertemperaturen erreicht waren und anschließend bis auf 800 U_{min} innerhalb 2 Minuten unter Vollast heruntergebremst. Hierbei durfte nur leichtes Klingeln auftreten, wobei die Klopfstärke durch das Gehör beurteilt wurde. Für jeden Motor

000859

Page 7 missing

ner kloppfreudigsten Drehzahl konstant mit Vollast gefahren und da bei auf die gewünschten Temperatur-Bedingungen eingestellt wird, die sich, weil der Motor immer mit konstanter Drehzahl läuft, dann leicht einhalten lassen. Darauf wird der Kraftstoff des beginnenden Klopfens ausgewählt. und auch der Klopfen läßt sich wiederum genau festhalten, da sich der Motor bei einer konstanten Drehzahl auf ein konstantes Geräuschniveau einstellt.

c) Versuchsergebnisse

Herausgegriffen werden nachstehend die drei Temperaturbereiche, die den Betriebsbedingungen der zivilen Kraftfahrt am relativ nächsten kommen:

Ansaug-Lufttemperatur	40°C	60°C	60°C
Kühlwassertemperatur	90°C	80°C	90°C

Es wurden im einzelnen folgende Mittelwerte der U n t e r bewertung des Benzol-Gemisches gegen ein im Versuchsmotor kloppf g l e i c h e s Bleibenzin ermittelt:

1) RKS-Versuche (siehe a)	1,10	0,48	0,54
2) BV-Versuche unter RKS-Bedingungen	3,80	2,80	3,20
3) BV-Versuche unter BV-Bedingungen (siehe b)	4,60	4,40	4,80

Selbst unter Beibehaltung der RKS-Versuchsbedingungen-ergeben sich nach den BV-Versuchen durchschnittlich 3 OZ als Unterbewertung des Benzol-Gemisches - ein Beweis dafür, wie sehr die Bildung von Mittelwerten und die Messung in anderen Motoren das Ergebnis beeinflussen können. Unter den BV-Versuchsbedingungen, die u.E. ein übersichtlicheres Arbeiten gestatten, liegt die Unterbewertung sogar zwischen 4 und 5 OZ. Den Unterschied gegenüber der sich nach den RKS-Versuchen ergebenden geringeren Unterbewertung erklären wir uns damit, daß die von der RKS untersuchten Motore im Durchschnitt höhere Kraftstoffansprüche stellten als sie - gleichgültig, ob nach Motor-

oder Research-Methode gemessen - überhaupt von den zurzeit handelsüblichen Kraftstoffqualitäten erfüllt werden. Ob dies auf die Motore oder auf die Frage der Übertragbarkeit von Prüfstandsversuchen auf das Landstraßenverhalten zurückzuführen ist, kann ohne diesbezügliche Versuche nicht angegeben werden.

Als Zusatz-OZ für aromatenhaltige Kraftstoffe schlagen wir aufgrund unserer Versuchsergebnisse vor:

Bei 10-19 Vol.-% Aromatengehalt	
" 20-29 " " "	+ 1 OZ
" 30-39 " " "	+ 2 OZ
" 40 und mehr " "	+ 3 OZ
	+ 4 OZ

Wir sind uns darüber im klaren, daß die bisherige Versuchsbasis für die vorgeschlagenen Ziffern noch verhältnismäßig schmal ist. Geht man aber den auch in der Auslandsliteratur mehrfach erwähnten Weg des Mittelwertes zwischen Motor- und Research-Methode, so kommt man zu praktisch dem gleichen Ergebnis. Bei einer Reihe von uns als Prüfstelle des ZB untersuchter Benzol-Gemische des ZB ergaben sich folgende Klopfwertunterschiede zwischen Motor- und Research-Methode:

<u>Motor-Methode</u>	<u>Research-Methode</u>	<u>Unterschied</u>
70,2	78,2	8,0
69,6	77,5	7,9
70,0	79,5	9,5
70,7	<u>77,6</u>	<u>6,9</u>
<u>69,8</u>	77,8	8,0
68,8	76,5	7,7
69,8	78,5	8,7
69,3	77,4	7,1

Im Durchschnitt ergibt sich also ein Klopfwertunterschied von 8 OZ, dessen Mittel genau der von uns vorgeschlagenen Zusatzziffer von 4 OZ für Gemische mit 40 und mehr Vol.-% Aromatengehalt entspricht.

000862

- 10 -

Auch aufgrund früherer Straßenklopffversuche, die gegenüber vorstehenden Prüfstandsergebnissen noch wesentlich größere Unterschiede aufwiesen - siehe auch das dem Qualitätsausschuß im vergangenen Jahre eingereichte Material - sind wir der Überzeugung, daß die von uns vorgeschlagenen Zusatz-OZ keinesfalls zu hoch gewählt sind. Sie ermöglichen andererseits den Weg e i n e r Meßmethode nach den Vorschlägen des HWA, eine annähernd gerechte Bewertung der aromatenhaltigen Kraftstoffe und im Wege einfacher Abänderung die jederzeitige Anpassung an die Entwicklung sowohl der Motorenkonstruktion als auch der Kraftstoffqualitäten.

Bochum, den 17.4.1943
W.-Techn.



Motor-Methode /
 Unterlage für die Sitzung des Qualitäts-Anschusses
 der Wigr Kraftstoffindustrie am 6.5.1943

IV. Ermittlung des Aromatengehaltes von Kraftstoffen.

1. Von dem auf Aromatengehalt zu prüfenden Kraftstoff wird zunächst der Anilin-Punkt bestimmt.
 Die Bestimmung des Anilin-Punktes erfolgt in üblicher Weise: 10 ccm des zu prüfenden Kraftstoffes werden mit 10 ccm frisch destillierten Anilins zusammengegeben. In die Mischung taucht ein in $\frac{1}{10}$ Grade geteiltes Thermometer ein. Unter ständiger Rühren erwärmt man langsam, bis das Flüssigkeitsgemisch sich klar löst, läßt dann unter ständiger weiteren Rühren abkühlen, bis eine Trübung eintritt. In dem Augenblick, in dem die Quecksilberkugel des Thermometers nicht mehr erkennbar ist, liest man die Temperatur ab. Diese Temperatur wird als Anilin-Punkt bezeichnet.
2. Eine weitere Probe wird mit dem doppelten Volumen Schwefelsäure, 100,2 bis 100,4 %, zwecks Entaromatisierung geschüttelt.
 In einen oben kugelförmig erweiterten Schüttelzylinder gibt man 60 ccm 100,2 bis 100,4 %ig. Schwefelsäure und 30 ccm des zu entaromatisierenden Kraftstoffes, und schüttelt 5 Min. lang durch, taucht das Gefäß weitere 5 Min. in Wasser von 45°C und schüttelt zur Beendigung der Reaktion noch einmal 5 Min. lang kräftig durch. Man läßt absitzen, trennt den Kraftstoff von der Säure (am besten über Nacht absitzen lassen) und bestimmt von dem entaromatisierten Kraftstoff abermals den Anilinpunkt.
3. Von einer weiteren Probe des Kraftstoffes wird die Bromzahl ermittelt. Die Ermittlung der Bromzahl geschieht nach folgender Methode:
 Man pipettiert 5 ccm der Probe in ein 150 ccm fassendes Stöpselglas, gibt aus einer in $\frac{1}{20}$ ccm geteilten Burette $\frac{n}{10}$ Kaliumbromidbromatlösung im Überschuss dazu (der Überschuss soll nicht mehr als 1 ccm betragen), versetzt mit 10 ccm 20 %iger Schwefelsäure und schüttelt 5 Minuten lang, wobei man die Probe zum Schutz gegen Einwirkung von Licht mit einem Tuch um-

- 2 -

hilft. Das nicht verbrauchte Brom wird mit $n/20$ arseniger Säure zurücktitriert. Zu Beginn der Rücktitration setzt man zweckmässig zunächst 1 ccm arseniger Säure zu und schüttelt gut durch. Dann setzt man weiter je $1/2$ bis $1/4$ ccm arsenige Säurelösung zu, wobei man jedesmal gut durchschüttelt, bis die durch das überschüssige Brom bedingte Gelbfärbung der Benzolschicht sicher verschwunden ist. Nunmehr liegt ein Überschuss an arseniger Säure vor, der mit Bromidbromatlösung zurücktitriert werden muss. Als Indikator setzt man 1-2 Tropfen Methylorangefärbung zu. Die Titration ist beendet, wenn durch Spuren von Brom der zugesetzte Indikator zerstört, d.h. entfärbt ist.

Aus dem Anilinpunkt 1) (Original-Anilinpunkt) und dem Anilin-Punkt 2) (Anilinpunkt des entaromatisierten Kraftstoffes) und der Bromzahl 3) wird der Aromatengehalt wie folgt errechnet:

AP 2) wird von AP 1) abgezogen. Von der Differenz subtrahiert man die mit dem Faktor 0,65 multiplizierte Bromzahl. Man erhält dann den Gehalt an Aromaten in Volumenprozent.

Beleg-Analyse:

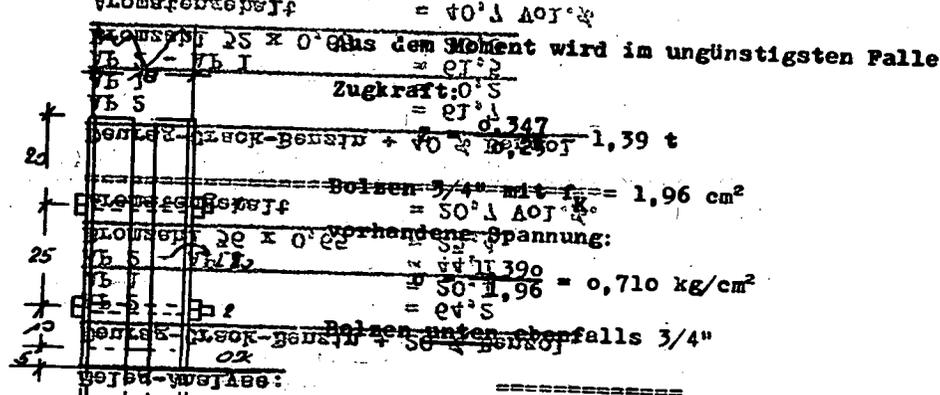
Deurag-Crack-Benzin + 20 % Benzol.

AP 2	= 64,2
AP 1	= 20,1
AP 2 - AP 1	= 44,1
Bromzahl $36 \times 0,65$	= 23,4
Aromatengehalt	= 20,7 Vol.%

Deurag-Crack-Benzin + 40 % Benzol

AP 2	= 61,7
AP 1	= 0,2
AP 2 - AP 1	= 61,5
Bromzahl $32 \times 0,65$	= 20,8
Aromatengehalt	= 40,7 Vol.%

Pos. 6 (Bolzen 1 u. 2.)

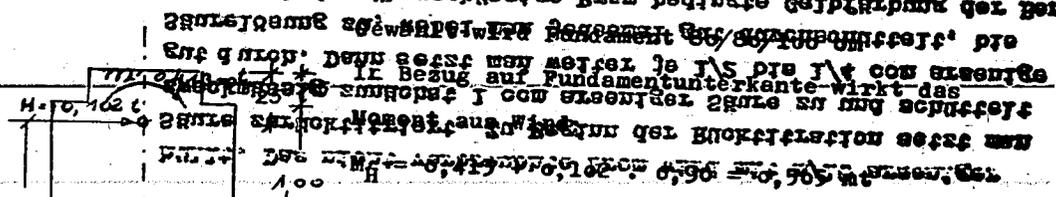


Pos. 6 (U-Eisen Zange.)

Das Einspannmoment wird in 25 cm unter Fundament-
 blattkante neu eingebracht. Das Moment wird im ungünstigsten Falle
 oberkante angesetzt.
 VB 5) $M = 0,5 \cdot 0,1 = 0,05 \text{ t}\cdot\text{m}$
 Erforderliches Widerstandsmoment:
 $M = 0,05 \text{ t}\cdot\text{m}$

Aus praktischen Gründen werden 2 U 20 gewählt.
 Die U-Eisen sind so zu lagern, dass die Normalkraft unbedeutend
 ist. Innerer Abstand: 170 mm.
 Die U-Eisen sind so zu lagern, dass die Normalkraft unbedeutend
 ist. Innerer Abstand: 170 mm.

Pos. 7



- 5 - Belastung:
 von oben: = 1,97 t
 Gewicht des Fundamentes:
 $0,80 \cdot 0,80 \cdot 1,15 \cdot 2,400 = 1,76 \text{ t}$
 Gewicht der 2 U 20: $2 \cdot 1,65 \cdot 0,025 = 0,08 \text{ t}$
 $\sum N = 3,81 \text{ t}$

- 3 -

Ungar. straight-run-Benzin + 20 % Benzol

AP 2	= 58,7
AP 1	= 24,1
AP 2 - AP 1	= 34,6
Bromzahl $1,3 \times 0,65$	= 0,85
Aromatengehalt	= 55,7 Vol.%

Ungar. straight-run-Benzin + 40 % Benzol

AP 2	= 58,6
AP 1	= 2,6
AP 2 - AP 1	= 56,-
Bromzahl $1,3 \times 0,65$	= 0,85
Aromatengehalt	= 55,15 Vol.%

Die Werte scheinen zu hoch zu sein. Das ungarische straight-run-Benzin enthält jedoch zweifellos Aromaten, sei es, dass diese von Hause aus als natürliche Aromaten darin enthalten sind, sei es, dass der zur Verfügung stehenden Probe aus irgend einem Grunde bereits Aromaten beigemischt wurden. Das straight-run-Benzin zeigt eine Dimethylsulfatzahl von 18. Wendet man die obige Anrechnung auf das Original-Benzin selbst an, so erhält man folgenden Aromatengehalt:

Ungar. straight-run-Benzin (Original)

AP 2	= 58,9
AP 1	= 43,9
AP 2 - AP 1	= 15,-
Bromzahl $0,9 \times 0,65$	= 0,6
Aromatengehalt	= 14,4 Vol.%

Zieht man diese für das Original-Benzin gefundene Aromatenzahl von dem oben ermittelten ab, so erhält man für die zusätzlichen Benzolaromaten 19,7 (bei 20-% Zusatz), bzw. 40,7 (bei 40 % Zusatz)

Auch bei Fischer-Benzinen gibt die Methode gute Werte, wie die nachfolgenden Beispiele zeigen:

Bergkamen-Benzin + 20 % Benzol

AP 2	= 69,8
AP 1	= 24,5
AP 2 - AP 1	= 45,5
Bromzahl $38 \times 0,65$	= 24,7
Aromatengehalt	= 20,8 Vol.%

Die Windkräfte in horizontaler Richtung werden durch die parallel zur Windrichtung liegenden Pfetten durch die vorhandene Dachschalung auf die 4 Eckpunkte verteilt, sodass keine Momente in horizontaler Richtung (Wind) auftreten.

$M = 2.510 \cdot 5.82 = 2.16 \text{ mt}$ (per 10 m Sparren)
 Erforderliches Widerstandsmoment

$W = \frac{21600}{100} = 2160 \text{ cm}^3$
 Vorhanden: Ist Profil 18/26 cm mit $W = 2030 \text{ cm}^3$

Vorhandene Spannung: $\sigma = \frac{21600}{2030} = 10.64 \text{ kg/cm}^2$
 Die Ausführung wird vollkommen ausreichen, da die zulässige Spannung $\sigma_{zul} = 12 \text{ kg/cm}^2$ ist.

Pos. 3: Sparren parallel zur Sparrenlage.
 Die Belastung ist unbedeutend, aus architektonischen Gründen wird jedenfalls Querschnitt 18/26 cm gewählt.

Pos. 4: Stiel zur Aufnahme der Pos. 3.)
 Belastung: $q = 0.510 \cdot \frac{5.82}{2} = 1.50 \text{ t}$
 von der Pfette, parallel zur Sparrenlage: $(0.030 + \frac{0.110 \cdot 0.625}{0.75}) \cdot \frac{6.50}{2} = 0.40 \text{ t}$
 Eigengewicht des Stiels: $0.18 \cdot 0.18 \cdot 0.650 \cdot ca. 3.40 = ca. 0.07 \text{ t}$
 zus. $q = 1.97 \text{ t}$

<u>Bergkamen-Benzin + 40 % Benzol</u>	
AP 2	= 71,5
AP 1	= 10,4
AP 2 - AP 1	= 61,1
Bromzahl $32 \times 0,65$	= 20,8
Aromatengehalt	= 40,3 Vol.-%

<u>Hoesch-Benzin + 20 % Benzol</u>	
AP 2	= 70,0
AP 1	= 42,3
AP 2 - AP 1	= 27,7
Bromzahl $19 \times 0,65$	= 12,5
Aromatengehalt	= 15,2 Vol.-%

Hier liegt eine Fehlbestimmung vor. Der Fehler konnte noch nicht ermittelt werden.

<u>Hoesch-Benzin + 40 % Benzol</u>	
AP 2	= 70,3
AP 1	= 19,6
AP 2 - AP 1	= 50,7
Bromzahl $16 \times 0,65$	= 10,5
Aromatengehalt	= 40,4 Vol.-%

Auf reine unvermischte Fischer-Benzine angewandt ergibt die Methode negative Benzolwerte. Für Fischer-Benzine in unvermishtem Zustand wird der zweifellos richtige O-Wert erhalten, wenn man nicht mit dem Faktor 0,65, sondern mit dem Faktor 0,58 die gefundene Bromzahl multipliziert. Es konnte noch nicht ermittelt werden, worauf die merkwürdige Tatsache zurückzuführen ist, dass der Faktor für das unvermischte Fischer-Benzin nicht stimmt, dagegen für die mit Benzol vermishten Benzine den richtigen Aromatengehalt aufzeigt. Wie so oft, nehmen Fischer-Benzine hier analytisch eine Sonderstellung ein.

Pos. 5. (Bolzen 1 u. 2.)



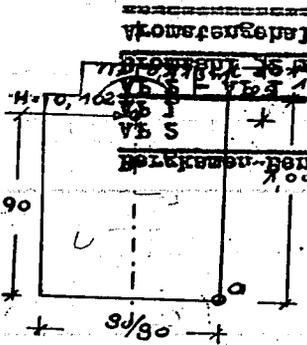
Aus dem Moment wird im ungünstigsten Falle
Zugkraft:

$$Z = \frac{0,347}{0,25} = 1,39 \text{ t}$$

Das Einspannmoment wird in 25 cm unter Fundament-
oberkante angesetzt.
 $M = 0,102 \cdot 0,65 = 0,0663 \text{ mt}$
 Erforderliches Widerstandsmoment:
 $W_x = \frac{41300}{1200} = 34,4 \text{ cm}^3$
 Hier ist eine U 20 gewählt.
 Aus praktischen Gründen werden 2 U 20 gewählt.
 Momente der Bolzenkraft unbedeutend.
 Innerer Abstand: $a_1 = 170 \text{ mm}$.

VB S - VB J	$= 10^2$
VB J	$= 10^2$
VB S	$= 10^2$
VB S - VB J	$= 15^2$
VB J	$= 15^2$
VB S	$= 10^0$

Pos. 7. (Fundament.)



Gewählt wird Fundament 80/80/100 cm
 Bezug auf Fundamentunterkante wirkt das
 Moment aus Wind:
 $M = 0,102 \cdot 0,90 = 0,0918 \text{ mt}$
 Belastung:
 von oben: $= 1,97 \text{ t}$
 Gewicht des Fundamentes:
 $0,80 \cdot 0,80 \cdot 1,15 \cdot 2,400 = 1,76 \text{ t}$
 Gewicht der 2 U 20: $2 \cdot 1,65 \cdot 0,0253 = 0,08 \text{ t}$
 $\sum N = 3,81 \text{ t}$

Abhängigkeit der Klopfanzeige von der Zündeneinstellung

000871

Verdichtungsgrad $\epsilon \sim 4,1$

Schaubild 7

Kl. Anzeige

100

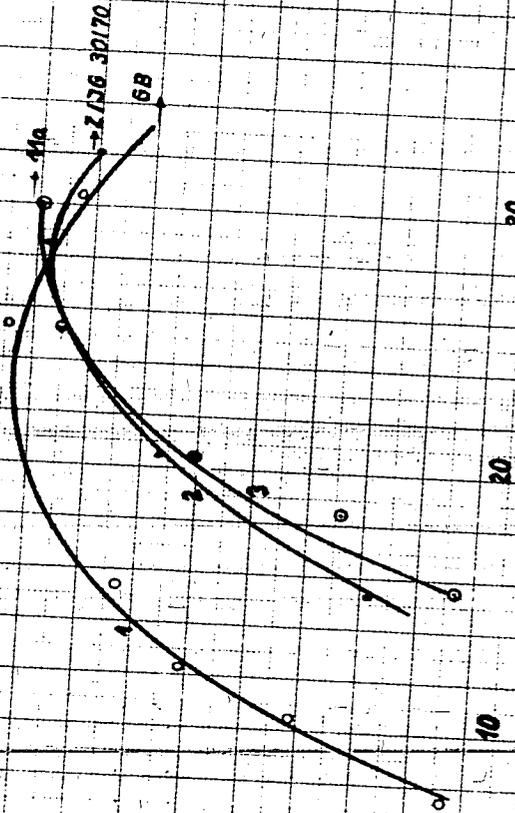
80

60

40

20

0



1. Grundbenzin Sy

2. Mischung Z/3G -
Eichbenzin 30/70

3. Einstell Kraftstoff M4

Grad Kurbelwinkel vor o.T.

30

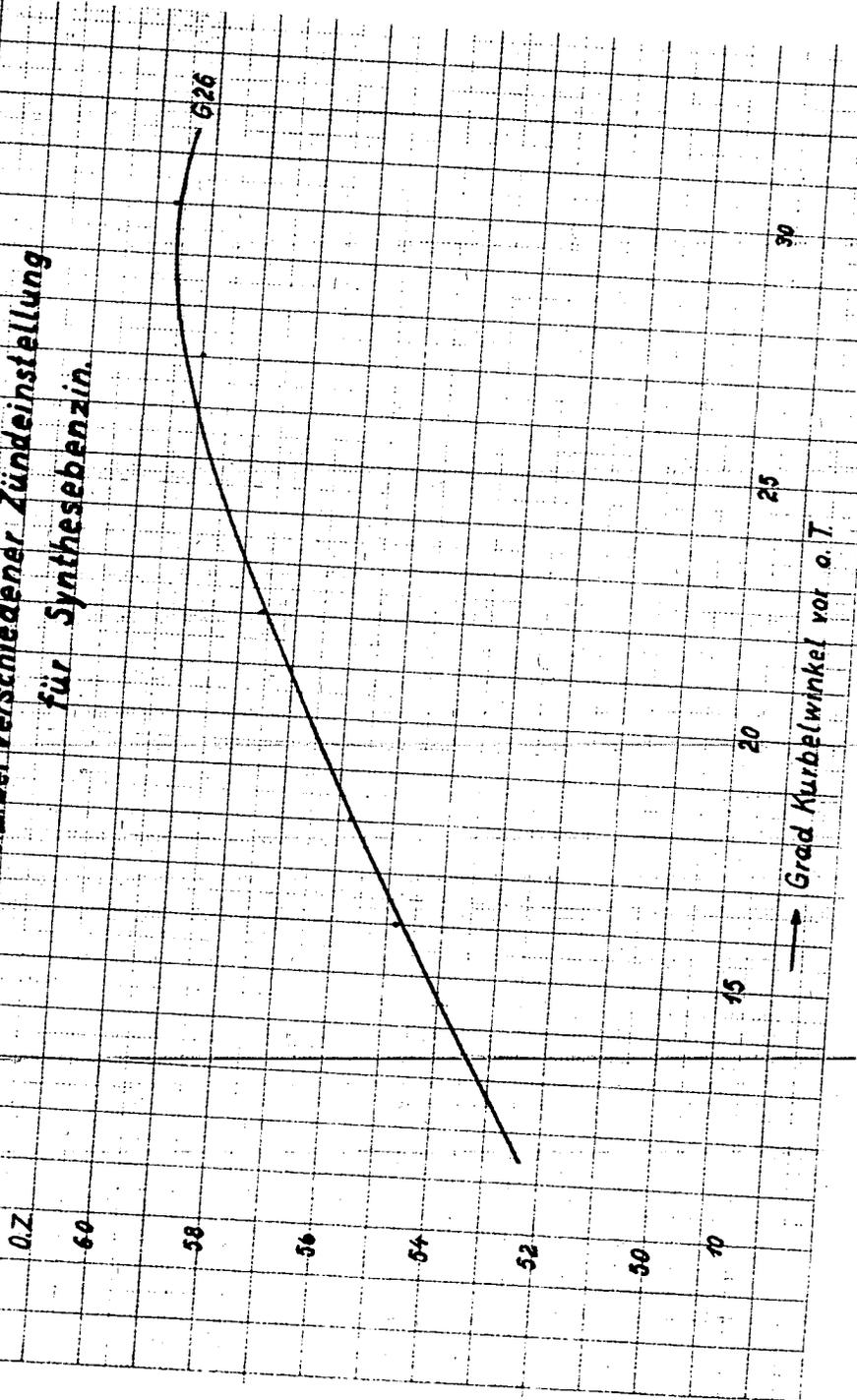
20

10

Schaubild 8

000872

*O.Z. bei verschiedener Zündeneinstellung
für Synthesebenzin.*



→ Grad Kurbelwinkel vor o.T.

000873

Ruhrchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holten
Abt. HI/Ke/Boh.

Oberhausen-Holten, den 26. Januar 1937.

Herrn Dr. Schaller

Kobaltfabrik

EW-2 2.37

Herrn Dr. Herber Nr 3/2

Schaller

Abt. I

Herrn Dr. R o e l e n, Benzolversuchsanlage.

Vergang: Ihr Schreiben vom 14.1.1937.

Betr.: Kobalt-Schnellbestimmung.

Bezüglich der Titration mit Zinkoxyd und Permanganat sind unsererseits die gleichen Erfahrungen gemacht worden wie im E.-Labor.

Die Bestimmung mittels Cyankalium ist nachzulesen bei E. Rupp (Ch. Ztg. 34 (1910) 322).

Die iodometrische Bestimmung (Oxydation der alkalischen Lösung mit H_2O_2 , Behandlung des ausgeschiedenen Niederschlages mit KJ in saurem Lösung und Titration des ausgeschiedenen Jods mit Thioharnstoff) kann nach unseren Erfahrungen ebensowenig wie die Titration mit Zinkoxyd und Permanganat als Schnellmethode angesprochen werden.

Die gewichtsanalytische Bestimmung mittels α -Nitro- β -naphthol ist unbequem.

Bezüglich der kolometrischen Bestimmung sind von uns folgende Erfahrungen gemacht worden:

Die Farbe von Lösungen, die das Kobalt als einfaches Ion enthalten ist nicht tief und nicht intensiv genug um mit den verwendeten Photometer Messungen von genügender Genauigkeit zu gestatten. Auf Zusatz von Weinsäure, Natronlauge und H_2O_2 vertieft sich die Farbe erheblich und nimmt an Intensität zu, sodass hinreichend genaue Messungen erfolgen können. Leider stellte sich aber heraus, dass die so erhaltenen Färbungen nicht beständig waren. Die weitere Verfolgung dieser Angelegenheit wurde unterbrochen, da für unsere Zwecke eine ausgesprochene Schnellmethode nicht erforderlich war, weil

Durchschrift

diese Methoden fast immer mehr Arbeit erfordern als die normalen Methoden und daher für Reihenbestimmungen weniger geeignet sind. Ob mit dem lichtelektrischen Photometer nach Lange gemauer gemessen werden kann als mit dem von uns benutzten Stufenphotometer von Zeiss mit visueller Beobachtung, sodass die Farbe des einfachen Co-Jons ausreicht, kann zurzeit von hier aus nicht beurteilt werden.



Mauche

Ddr.: Ma
F
P1
K1
Scha

A b s c h r i f t :
an Angew. Chemie v. 12. März 1938 (Seite 146)

Verbesserte calorimetrische Heitzwertbestimmung flüssiger Brennstoffe Plattingefäßchen.

Von Dipl. Ing. M. Richter und Marg. Jaeschke
Deutsche Versuchsanstalt für Luftfahrt e.V. Berlin-Adlershof,
Institut für Betriebsstofforschung.
Eingeg. 23. Dezember 1937

Bei der Bestimmung des Heitzwertes flüssiger Stoffe in der Bombe nach Berthelot-Mahler-Kroeker hat sich die bekannte Versuchsanordnung in Gelatinekapseln¹⁾ als sehr unzweckmäßig erwiesen, da die vollständige Verbrennung bei den Gelatinekapseln nicht immer gewährleistet ist. Geringe unverbrannte Kapselreste, die man nicht immer gleich wahrnehmen kann, liefern bei der Ausrechnung zu niedrige Werte. Dies macht sich recht deutlich bemerkbar, da die Gelatinemasse verhältnismäßig schwer ist. Man benutzt für eine Heitzwertbestimmung eine Kapsel von 0,14-0,16 g mit etwa 660 - 760 WE entsprechend einer Verbrennungswärme der Gelatinemasse von 475 kcal/kg. Außerdem kommen direkte Fehlbestimmungen durch Herunterfallen der Kapseln vor, die bekanntlich mittels einer Drahtschleife zwischen den Polen aufgehängt wird. In diesem Falle beobachtet man zwar durch Aufleuchten der Birne, daß eine Zündung stattgefunden hat, aber erst durch das Nichtansteigen der Temperatur erkennt man, daß die Substanz nicht verbrannt ist.

Um eine Hilfssubstanz-möglichst-auszuschalten, sind wir dazu übergegangen, den Brennstoff im Plattingefäß zu verbrennen, welches bei flüchtigen Substanzen mit einem feinen Collodiumhäutchen überspannt wird.

Collodium hat den Vorteil, der besseren Endzündbarkeit und Verbrennlichkeit. Letztere wird bei der Gelatinemasse von Luftfeuchtigkeit und Licht ungünstig beeinflusst. (Die Kapseln sind deshalb trocken und unter Lichtabschluß aufzubewahren.) Collodium ist außerdem sehr leicht; man braucht für die Bestimmung nur ungefähr 10 mg. Da die Verbrennungswärme etwa 247 kcal/kg beträgt, braucht man die Hilfssubstanz mit 1-4 WE praktisch gar nicht in Rechnung zu setzen. Von der eigentlich zu bestimmenden Substanz kann man 0,8 g einwiegen, um die gewünschte Temperaturerhöhung von ungefähr 3° zu erhalten.

Für eine außerordentliche Heizwertbestimmung wird man am besten eine größere Menge Collodium zurückstellen, deren Verbrennungswärme eindeutig festgelegt werden muß:

Auf mehrere recht große Uhrgläser gibt man einige Tropfen Collodium, läßt die Flüssigkeit sich gleichmäßig verteilen und legt die Gläser umgekehrt auf den Tisch, so daß überschüssiges Collodium herunterlaufen kann und das Häutchen gleichmäßig dünn wird. Man läßt am besten über Nacht stehen, so daß der Äther vollkommen verdunstet ist, und bestimmt den Heizwert des Collodiums - wie üblich - mit etwa 0,4g bis 0,7 g.

Das zur Verbrennung von Benzin und Ölen zu benutzende Platingefäß (s. Abb.) hat eine Gesamthöhe von 21 mm und einen Durchmesser von 11 mm. Oben ist es mit einer Rille versehen, in der ein Ring (e) zu liegen kommt, mit dessen Hilfe man das Häutchen (g) über das Gefäß spannen kann. Zur besseren Handhabung ist der Ring mit einem Gelenk versehen und hat an seiner Öffnung einen Bügelverschluß (d), so daß er fest anschließt. Hier gewinnt das Schälchen auch seinen Halt, wenn man es durch den am unteren Ende der Sauerstoffzuleitung (b) befestigten Ring (f) gleiten läßt. Zur Zündung benutzen wir einen ungefähr 6 cm langen Nickelindraht (c), dessen geringe Verbrennungswärme nicht in Rechnung gesetzt zu werden braucht, da nur ein kleiner Teil des Drahtes verbrennt. Auf Grund zahlreicher Versuche hat es sich als zweckmäßig erwiesen, das ein Ende des Zünddrahtes mit oder am Bügelverschluß zu befestigen (s. Abb.) und das noch freie Ende mit dem als zweiten Pol dienenden benachbarten Platinstab (a) zu verbinden. Dieser Kontakt genügt, um eine Zündung herbeizuführen, die das leicht entzündbare Collodiumhäutchen aufflammen und somit das Benzin zur Verbrennung gelangen läßt. Die Anordnung der Zündung ist einfach, schließt Fehlzündung aus und hat den großen Vorteil, daß keine Substanz verloren geht. Die Verbrennung ist vollständig. Dies zeigen die folgenden Beleganalysen, deren Fehlergrenze bei Benzin und atherischen Stoffen ebenso annehmbar ist, wie bei Ölen. Bei letzteren (zurück) wird die Zündung durch das Fortlassen des Collodiumhäut-^{ver}chens wesentlich vereinfacht. Der Zünddraht geht direkt vom oberen Pol durch das Öl in das Platineimerchen, wo er den Boden berührt. Aus der Darstellung der Laboratoriumsergebnisse ist zu ersehen, daß die größte Differenz aus zwei Parallelversuchen 25 WE beträgt, das würde einer Fehlergrenze von etwa ± 12 WE entsprechen. Zieht man zum

Vergleich die Untersuchungsergebnisse von früheren Bestimmungen mit Platinkapseln heran, die eine Fehlergrenze bei exakter Durchführung immerhin von ± 30 WE haben, so dürfte die vorgenannten Verbesserung nicht nur wegen ihren einfachen Versuchsdurchführung, sondern auch wegen der geringen Fehlerdifferenz zwischen zwei Versuchen der Vorzug zu geben sein.

Laboratorium.
Dr. V. K.

Oberhausen-Holten, den 5. September 1935

000878

Herrn Dir. Prof. Dr. Martin,
Herrn Dipl. Ing. Alberts,
Herrn Dr. Fischer,
Benzinanlage

is besonders!

Betr.: Trennung von Propylen und Athylen in Anwesenheit
von Kohlenoxyd und Athan.

Die Trennung der einzelnen Olefine in Gasgemischen, die einen hohen Prozentsatz an ungesättigten Verbindungen enthalten, ist in den letzten Jahren wiederholt untersucht worden. (An neuerer Literatur vgl. Schuffen, Gasanalyse in der Technik S 41 ff., Davis und Quiggle, Ind. and Eng. Chem. Analytical Edition 1930, S. 39, Marcovitsch und Moore C. 1932 I, 322). Das Absorptionsmittel für Propylen war vorwiegend Schwefelsäure verschiedener Konzentration. Eine vollständige Trennung läßt sich aber mit Schwefelsäure nicht durchführen, da neben Propylen immer etwas Athylen aufgenommen wird, so daß man darauf angewiesen ist, die einzelnen Absorptionen unter genau reproduzierbaren Bedingungen durchzuführen und auf den Sullpunkten extrapolieren. Die Absorption des Athylens wird in mit Metallsalzen aktivierter konz. Schwefelsäure durchgeführt. In den meisten Fällen wird als Aktivierungsmittel 1,5 % Silbersulfat zugesetzt. Es ist bekannt, daß frisch hergestellte Silbersulfat-schwefelsäure Kohlenoxyd und Athan je nach den ihren Partialdrücken in recht beträchtlichem Maße absorbieren kann.

Der Grund für die Durchführung unserer Versuche war folgende Beobachtung: Wird zur Absorption des Propylens stark verbrauchte Schwefelsäure (gelb-gefärbt) verwendet, so ergibt die Summe von Propylen und Athylen einen geringeren Wert als bei gemeinsamer Absorption in Silbersulfatsäure. Diese Erscheinung ist, wie sich später herausstellte, darauf zurückzuführen, daß bei der Absorption der hochpolymeren Olefine in Schwefelsäure Umsetzungen stattfinden, die zu gesättigten Kohlenwasserstoffen mit merklichem Dampfdruck führen. Eine nähere Untersuchung dieser auffallenden Erscheinung findet sich bei Ormandy und Claven C. 1928I, 866, 1478; C. 1929I 500, C. 1930 I 2716.

Wir haben unsere Untersuchungen mit einem Gasgemisch durchgeführt, das ähnlich zusammengesetzt war wie das Rohäthylen für

die Chem. Fabrik Holten. Es enthielt

ca.	5 - 6	%	C_3H_6
	30 - 35	%	C_2H_4
	3,0 - 3,5	%	CO
	30 - 40	%	C_2H_6

etwas CO_2 , O_2 und Rest H_2

Propylen und Kohlenoxyd wurden nach Moser, Beinderstellung der Gase hergestellt, Propylen aus Isopropylalkohol und Phosphorsäure bei 220° , Kohlenoxyd aus Ameisensäure und Schwefelsäure. Das Propylen wurde teilweise zur Reinigung fraktioniert ~~destilliert~~ destilliert, teilweise auch direkt über Wasser aufgefangen, da sich geringe Verunreinigungen des Propylen in der Analyse nicht auswirkten infolge seiner geringen prozentischen Beteiligung am Gesamtgemisch. Athan wurde in Flaschen von der chemischen Fabrik Holten bezogen und lediglich vor seiner Verwendung durch Überleiten über Silberulfatsäure von den ungesättigten Bestandteilen befreit. Athylen wurde z.T. in Flaschen von der Chem. Fabrik Holten bezogen, z.T. auch aus Athylalkohol und Phosphorsäure hergestellt. Das Athylen der Chem. Fabrik Holten war ebenso wie das aus Alkohol gewonnene frei von Propylen.

Die Gasanalysen wurden in einem normalen Orsatapparat durchgeführt, dessen Burette eine $1/10 \text{ cm}^3$ Einteilung hatte. Für die ersten Analysen wurden je 100 cm^3 des Gasgemisches in der Burette hergestellt, später wurden die Gase in einer 3 Ltr.-Flasche gemischt, um mit derselben Gas Mischung mehrere Analysen auszuführen. Dieses Verfahren hat sich besonders bewährt, wenn mit der gleichen Absorptionslösung Reihenversuche durchgeführt werden konnten müßten.

Da die Einhaltung konstanter Absorptionsbedingungen besonders wichtig ist, wurden sämtliche Ablesungen mit der Stoppuhr durchgeführt. Nach der Ablesung wurde das Gas zur nächsten Absorption $1/2$ Minute in die Absorptionslösung eingeleitet, $1/2$ Minute ~~maxis~~ herausgeleitet und dann nach $3/4$ Minute abgelesen. Der größte Teil der Sperrflüssigkeit war dann in der Burette zusammengelaufen.

Die Extrapolation kann graphisch oder rechnerisch durchgeführt werden. Wir haben meist rechnerisch extrapoliert, da es schneller geht und zu den gleichen Ergebnissen führt wie die graphische Methode. In Anlage 1 ist als Beispiel eine Rechnung durchgeführt. In Fig. 1 ist für die gleiche Analyse die graphische

Extrapolation ausgeführt worden. In beiden Fällen werden die gleichen Werte gefunden.

Folgende Absorptionsmittel wurden angewandt:

Propylen: 87 %ige Schwefelsäure, konz. Schwefelsäure

Athylen: Silbersulfat-Schwefelsäure, rauchende Schwefelsäure, Bromwasser

Kohlenoxyd: β -Naphthol Lösung, das ist 5 Gew. % β -Naphthol in cuprosulfathaltiger Schwefelsäure.

I. Bestimmung von Propylen.

a) Verwendung von 87 %iger Schwefelsäure.

Die ersten Versuche mit 87 %iger Schwefelsäure ergaben, daß bei gleichzeitigem Vorhandensein von viel Athylen kein scharfer Endpunkt erreicht wird, d.h. daß Athylen mit absorbiert wird. Die Absorption verläuft sehr viel langsamer als mit konz. Schwefelsäure. Dadurch wird die Extrapolation besonders schwierig. (Anl. 2 Vers. 1+2).

Weiterhin wurde noch versucht durch Schütteln mit 87 %iger Schwefelsäure das gesamte Propylen zu entfernen. Bei 3 Minuten schütteln ergaben sich die Zahlen von Anlage 2, Vers. 3-5. Aus den Zahlen geht hervor, daß man rein empirisch für jeden Propylengehalt eine Schütteldauer angeben kann, innerhalb deren das gesamte Propylen absorbiert ist. Für Gase mit unbekanntem Propylengehalt oder wechselndem Propylengehalt ist daher die Extrapolationsmethode praktischer. Bei den folgenden Versuchen wurde auch nur mit dieser Methode gearbeitet und nur konz. Schwefelsäure verwendet.

Die Athylenbestimmung blieb unberührt von der Wahl des Absorptionsmittels für Propylen, solange es sich bei diesem um frische Lösungen handelte, wenn man den zum Ziel absorbierten Betrag bei der nachfolgenden Absorption dem Athylen zurechnete.

b) Verwendung von konzentrierter Schwefelsäure.

Die ersten Versuche wurden mit reinen Propylen-athylen-Stickstoff-Mischungen ausgeführt. Das Absorptionsmittel für Athylen war immer Silbersulfat-Säure. In Anlage 3 sind diese orientierenden Vorversuche zusammengestellt. Die Übereinstimmung zwischen angewandten und gefundenem Propylen ist als recht gut zu bezeichnen bis auf Versuch 7, 8 und 9. Bei Athylen sind, bei Versuch 8+9, die Unterschiede zwischen angewandten und gefundenen Mengen ebenfalls besonders krass. Wurde dagegen mit der gleichen Silbersulfat-Säure die Gesamtmenge der Gase bestimmt, so ergab sich immer

Bereinstimmung zwischen angewandtem und gefundenem $C_{24}H_{36}$ ($C_3H_6 + C_2H_4$)

z.B. $C_{24}H_{36}$	
Angewandt	gefunden
55,5 % (13,8+41,7)	55,4 %
55,8 % (7,4+48,4)	55,8 %

Zur Aufklärung dieser auffallenden Erscheinung wurden Reihenversuche unternommen mit einer größeren Menge eines einheitlichen Gasgemisches, das neben Propylen und Athylen auch Kohlenoxyd und Methan enthielt. Auf Grund der Ergebnisse der Vorversuche war es zu vermuten, daß Fehler dadurch entstehen, daß die in der konz. Schwefelsäure der vorhergehenden Analysen aufgenommenen Propylenmenge den gefundenen Gehalt an Athylen beeinflusst. Um diese Alterung schneller zu erreichen wurden nach jeder Analyse in der konzentrierten Schwefelsäure weitere 30 cm³ Propylen absorbiert. (s. Anlage 4). Nach Aufnahme von ungefähr 60-70 cm³ Propylen in der konz. Schwefelsäure treten die ersten Unregelmäßigkeiten bei der Bestimmung des Propylens auf. Das Athylen bleibt zuerst davon unberührt, bei weiterer Alterung weicht dann der gefundene Athylenwert von angewandten deutlich nach unten ab (Vers. 18 + 19). Wird dann frische konz. Schwefelsäure verwandt, so findet man die Zahlen von Vers. 20-23, d.h. vollständige Bereinstimmung sowohl bei Propylen und Athylen. Das Athylen ist dabei in der gleichen Silbersulfatsäure absorbiert worden, wie vorher.

Diese Analysenergebnisse finden eine Erklärung, wenn man nach Ormandy und Craven (s.O.) annimmt, daß nach der Aufnahme des Propylens und der höheren Kohlenwasserstoffe in der konzentrierten Schwefelsäure Umsetzungen stattfinden, die zu höheren gesättigten Kohlenwasserstoffen führen, die einen merklichen Dampfdruck besitzen. Leitet man das propylenhaltige Gas in die gesättigte konz. Schwefelsäure ein, so wird einerseits Propylen und Athylen absorbiert, andererseits aber auch eine bestimmte Gasmenge frei. Dadurch wird der konstante Absorptionsfaktor, der dem Athylen entspricht, zu klein und man findet entsprechend weniger Athylen. Auch der Propylenwert kann weitgehend beeinflusst werden.

Die in der Schwefelsäure entstehenden Kohlenwasserstoffe sind von uns auch nachgewiesen worden. Dazu wurden in der Burette ca 60 cm³ 99,8 %iger Stickstoff abgemessen und durch die verbrauchte Lösung geleitet. Bei einmaligem Durchleiten ergab sich eine Volumenzunahme von ca. 0,2 - 0,3 cm³. Das Durchleiten wurde so lange fortgesetzt, bis die Volumenzunahme 4 cm³ betrug. Olefine, Sauerstoff,

Kohlenoxyd und Wasserstoff waren in den 4 cm³ nicht enthalten. Bei der Verbrennung über Kupferoxyd bei 700-800° wurden 17,3 cm³ CO₂ gebildet. Es müssen also z.T. sehr hoch polymere Produkte entstanden sein.

Als praktische Folgerung für Gasanalysen ergibt sich aus den Versuchen folgendes: Der Nachweis von mehr als 1% Propylen auch neben viel Äthylen kann bei Verwendung von konz. Schwefelsäure mit Hilfe der Extrapolationsmethode durchgeführt werden. Dabei darf aber die konz. Schwefelsäure mit höchstens 6-70 cm³ Propylen angereichert werden. Danach muß sie ausgewechselt werden.

II. Bestimmung von Äthylen.

Von den drei zur Bestimmung des Äthylen verwandten Absorptionmitteln haben rauchende Schwefelsäure und Bromwasser den Nachteil, daß SO₂- bzw. Bromdämpfe vom Gas mitgerissen werden, sodaß nach jeder Absorption das Gas mittels Kalilauge von mitgerissenen Bestandteilen befreit werden muß. Äthan wird von allen Absorptionmitteln ziemlich gleichmäßig absorbiert, während Silbersulfat-~~saure~~ noch Kohlenoxyd aufnimmt.

Zunächst wurden wieder einige Vorversuche ausgeführt mit Gasgemischen, die aus Propylen, Äthylen, Äthan und Stickstoff (also ohne Kohlenoxyd) bestanden. (s. Anlage 5). Die Vorversuche geben noch kein klares Bild der vorliegenden Verhältnisse. Teilweise stimmen die Zahlen sehr gut überein, teilweise weichen sie auch recht erheblich voneinander ab. Irgendwelche Unterschiede zwischen Bromwasser, rauchender Schwefelsäure und Silbersulfat-~~saure~~ bestehen nicht. Bei allen wird bei dem Äthylengehalt von 10-15% ein konstanter Endwert erreicht, d.h. es wird bei diesem Äthanpartialdruck so wenig Äthan absorbiert, daß die Analysegenauigkeit nicht ausreicht es zu bestimmen. Steigt der Äthanpartialdruck an, (Vers. 31, 44, 8% C₂H₆) so ist in Silbersulfat-~~saure~~ Schwefelsäure kein konstanter Endwert zu erreichen.

Die Hauptversuche wurden mit einem Gasgemisch ausgeführt, das Propylen, Äthylen, Kohlenoxyd und Äthan enthielt (s. Anlage 6). In allen Fällen wurde nach der Extrapolationsmethode das gesamte Propylen und Äthylen wiedergefunden. Der konstante Faktor wurde in allen Absorptionmitteln ungefähr nach der 6.-7. Absorption erreicht und betrug für einmaliges Durchleiten gleichmäßig 0,1-0,2%. Aus den Analyseergebnissen geht hervor, daß frische Silbersulfat-~~saure~~ Schwefelsäure hinsichtlich der Absorption von Äthan gegenüber Bromwasser und rauchender Schwefelsäure keinen Vorteil besitzt.

Bei gealterter Silbersulfatsäure wird der konstante Faktor allmählich kleiner (s. Anlage 7).

Ein größerer Unterschied zwischen den drei Absorptionsmitteln besteht nur in der Aufnahmefähigkeit für Kohlenoxyd; während frische Silbersulfatsäure Kohlenoxyd in größerer Menge absorbiert, zeigen Bromwasser und rauchende Schwefelsäure praktisch keine Aufnahmefähigkeit dafür. In der folgenden Tabelle sind einige Zahlen zusammengestellt, die für einen größeren Konzentrationsbereich des Kohlenoxyds die Absorption in Silbersulfatsäure gut erkennen lassen.

Tabelle 1

Analyse von Äthylen-, Kohlenoxyd-, Äthan-Mischungen.

Absorptionsmittel	Äthylen		konst. Abnahme	Kohlenoxyd		Äthan angewandt
	Ange wandt	gefunden		Ange wandt	gefunden	
rauchende Schwefelsäure	31,9%	31,7%	0,4	6,3%	6,0%	58,6% (93 % 1g)
Silbersulfatsäure	31,9%	32,4%	0,4	5,6%	2,8%	59,6% "
rauchende Schwefelsäure	28,7%	28,6%	0,4	9,8%	9,6%	55,6% "
Silbersulfatsäure	29,1%	29,0%	0,5	10,6%	6,6%	54,3% "
rauchende Schwefelsäure	31,5%	31,2%	0,4	15,4%	15,2%	50,0% "
Silbersulfatsäure	31,6%	31,7%	0,8	15,4%	8,2%	49,3% "

In der Silbersulfatschwefelsäure sind bis zu 50% des Kohlenoxyd absorbiert worden. Dabei richtet sich die Menge des Absorbierten lediglich nach dem Partialdruck des Kohlenoxyd und der Absorptionsdauer für Äthylen.

Es blieb jetzt noch zu klären, ob sich die Aufnahmefähigkeit der Silbersulfatsäure für Kohlenoxyd und Äthan nach stärkerer Aufnahme veränderte. Maßgebend war dafür sowohl der gefundene Kohlenoxydgehalt, als auch die konstante Abnahme bei der Äthylenbestimmung. In Anlage 7 sind die Reihenversuche, die alle mit der gleichen Silbersulfatsäure ausgeführt wurden, zusammengestellt.

Zur schnelleren Alterung der Silbersulfatsäure wurden nach jeder Analyse zusätzlich eine bestimmte Athylenmenge absorbiert. Aus den Zahlen geht hervor, daß bei 35-37 % Athan selbst nach Absorption von 6000 cm³ Athylen in 250 cm³ Säure keine Konstanz zu erzielen ist. Die Aufnahmefähigkeit für Kohlenoxyd geht etwas schneller herunter. Im vorliegenden Falle ist aber erst nach 15 Analysen und beinahe 2000 cm³ Athylen eine annähernde Bereinstimmung zwischen angewandtem und gefundenem Kohlenoxyd festzustellen. Da für andere Kohlenoxydgehalte ein anderer Absorptionsverlauf zu erwarten ist, ist Silbersulfatsäure zur Bestimmung von Athylen neben viel Kohlenoxyd ungeeignet.

Als praktische Folgerung ergibt sich also für Gase, bei denen Athylen neben Kohlenoxyd und Athan zu bestimmen ist, folgendes:

a) Liegt ein Gas vor, das neben Athylen weniger als 1 % Kohlenoxyd enthält, so wendet man am zweckmäßigsten zur Athylenbestimmung Silbersulfatschwefelsäure an, da das Kohlenoxyd in diesem Falle praktisch nicht stört und die Silbersulfatsäure vor rauchender Schwefelsäure und Bromwasser den Vorteil besserer Handhabung besitzt. Ist in dem Gas außer Kohlenoxyd noch Athan ^{mit} mehr als 15 % enthalten, so wird unter Umständen, je nach dem Alter der Silbersulfatsäure, Athan in merklichen Mengen absorbiert und es muß auf den Nullpunkt extrapoliert werden.

b) Liegt ein Gas vor, das neben Athylen mehr als 1 % Kohlenoxyd enthält, so wendet man am zweckmäßigsten zur Athylenbestimmung rauchende Schwefelsäure oder Bromwasser an. Für Athan gilt das unter a) Gesagte.

III. Bestimmung von Propylen und Athylen im Koksgas.

Die bisherigen Methoden zur Trennung der ungesättigten Kohlenwasserstoffe können nicht mehr angewandt werden, wenn es sich um die exakte Bestimmung kleiner Mengen handelt; z.B. liegt im Koksgas ein Gasgemisch vor mit ungefähr 2,0-2,5 % Olefinen, von denen 0,2-0,5 % Propylen, 1,5 - 2,0 % Athylen sind. In einem solchen Gasgemisch wird die Gesamtmenge der Olefine nach Haber-Gochelhäuser in der Dunst-Bürette bestimmt. Dazu wird eine abgemessene Gasmenge mit angesäuertes n/10 Bromid-Bromatlösung geschüttelt und das überschüssige Brom unter Zusatz von Jodkalium mit Natriumthiosulfat zurücktitriert. Eine zweite Probe wird mit ca. 10 cm³ 87 %iger Schwefelsäure einige Minuten geschüttelt zur

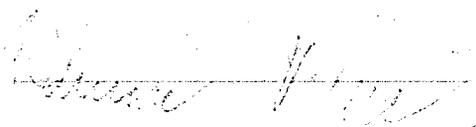
Entfernung des Propylen und das zurückbleibende Athylen wieder mit Bromid-Bromatlösung bestimmt.

Unsere Versuche erstreckten sich darauf festzulegen, wie lange mit 27 Niger Schwefelsäure geschüttelt werden muß, um gerade das vorhandene Propylen auszuwaschen. Dazu wurde in einer 3 Ltr.-Flasche ein Gemisch hergestellt, das ungefähr die Zusammensetzung des Koksgases hatte, hinsichtlich Propylen, Athylen, Kohlenoxyd, Athan und Methan. (Ergebnisse s. Anlage. 8). Die Resultate zeigen, daß von 1/2 Minuten bis 5 Minuten schütteln die gleichen Zahlen erhalten wurden. Dagegen war der Athylengehalt noch zu hoch, wenn nur 1 Minute geschüttelt wurde. Die Schüttelzeiten sind nicht länger als 5 Minuten ausgedehnt worden, da nur die untere Grenze für die Bestimmung von Bedeutung ist. In den beiden Versuchsreihen beträgt der mittlere Fehler $+0,05\%$ und $-0,05\%$, so daß insgesamt mit $\pm 0,05\%$ gerechnet werden muß. Auf Propylen- und Athylen bezogen beträgt er also ca 10% bzw. 3% .

Als praktische Folgerung ergibt sich für diese Bestimmung eine mittlere Schüttelzeit von etwa 3 Minuten.

Anlagen.

Dire.: H.-St.



000887

Anlage 2

Versuche mit 67 Faser Jahre.

Versuch Nr.	Angewandt oom	Verlauf der Adsorption	Verlaufe mit 67 Faser Jahre.					sonst. Abnahme	Gefundener Wert	
			(Die Zahlen bedeuten die Volumensnahme in oom)							
1	9,7	2,6 0,2 0,1	2,1 0,0 0,0	1,2 0,0 0,1	0,8 0,4 0,0	0,7 0,0 0,0	0,3 0,1 0,1	0,2 0,0 0,1		
2	5,8	2,9	1,8	0,7	0,6	0,4	0,2	0,2	0,66	9,6 oom
3	9,4	3 Minuten schütteln mit 67 Faser saure								
4	7,8	"	"	"	"	"	"	"		5,2 oom
5	14,2	"	"	"	"	"	"	"		9,1 oom
		"	"	"	"	"	"	"		7,7 oom
		"	"	"	"	"	"	"		13,3 oom

000888

Anlage 2

Versuche mit konzentrierter H_2SO_4

a) Orientierende Versuche.

Versuch
nr.

Angewandt
vom $C_{24}H_{16}$

Vorlauf der Absorption

(Kohlenoxyd und Athan nicht anwesend).

Konst. Gefundener
Abnahme

wert

$C_{24}H_{16}$

angewandt

Gefunden

Sefunden

6

10,6
0,7

1,4
0,7

0,7
0,6

0,5
0,8

0,67

10,7

36,3

36,0

7

8,3

1,1
0,7

0,7
0,7

0,5
0,5

0,7
0,7

0,64

7,5

44,6

44,9

8

10,6

1,5
0,6

0,7
0,6

0,6
0,6

0,7

0,61

9,6

46,8

44,1

9

7,6

1,3

0,5

0,6

0,6

0,58

6,9

47,1

45,7

10

8,9

2,4

0,9

0,8

0,8

0,40

8,6

46,6

40,2

11

7,6

1,5

0,7

0,6

0,5

0,61

7,3

45,5

45,1

12

7,9

1,6

0,9

0,7

0,7

0,7

7,6

48,4

48,1

000889

Anlage 4

Versuche mit konz. H_2SO_4

b) Hauptversuche.

Vers. Angewandt
Nr. % C_2H_4

Konst. Abnahme %

Gefunden %

C_2H_4 Abgew. Gef.

Bestimmung von Propylen neben Äthylen.

Zur künstl. Alters-
in H_2SO_4 konz.
absorb. C_2H_4

Angewandtes
Gemisch

13	6,0	0,6,6	6,1	35,7	35,5	31,0 cm ³	CO ₂	0,3 %
14	6,0	0,6	6,1	35,7	35,5	65,0 "	C ₂ H ₆	6,0 %
15	6,0	0,6	5,5	35,7	36,2		C ₂ H ₄	35,7 %
16	6,0	0,7	5,6	35,7	35,5	99,2 "	O ₂	0,7 %
17	6,0	0,7	5,5	35,7	35,5		CO	3,5 %
19	6,0	0,6	6,1	35,7	34,9	137,2 "	H ₂	0,3 %
20	6,0	0,6	5,9	35,7	34,6	134,7 "	C ₂ H ₆	36,6 %
21	6,0	0,9	6,0	35,7	35,6		N ₂	16,9 %
22	6,0	0,8	6,1	35,7	35,5			
23	6,0	0,8	6,1	35,7	35,5			
24	6,0	0,8	6,1	35,7	35,5			

Bei Verwendung von frischer H_2SO_4 konz. und der gleichen Silberulfatsulfureisäure.

000890

Anlage 5

a) Ververzuch.

Ver. Nr.	$\frac{C_2H_6}{\text{Angew. Gef.}}$	$\frac{C_2H_4}{\text{Angew.}}$	Bestimmung von C_2H_4 neben C_2H_6	Absorptions-Verlauf	Konst. Faktor	$\frac{C_2H_4}{\text{Gef.}}$	$\frac{C_2H_6}{\text{Angew.}}$
25	7,4	6,6	Absorptionsmittel	nicht im einzelnen verfolgt.	0,0	39,6	11,0
26	9,2	8,6	Silbersulfat-schwefelsäure	"	0,0	37,5	14,4
27	7,6	7,5	rauchende H_2SO_4	"	0,03	40,7	15,8
28	8,7	8,6	"	"	0,0	38,0	16,9
29	7,9	7,9	Silbersulfat-schwefelsäure	"	0,0	39,2	13,6
30	7,4	7,5	Bromwasser	"	0,0	39,4	15,4
31	7,7	7,2	"	"	0,0	42,1	12,5
32	7,9	7,8	Silbersulfat-schwefelsäure	"	0,1-0,2	40,7	44,0

000891

APLeve 6

Bestimmung von Athylen neben Kohlenoxyd und Athan.

b) Hauptbestandteile.

Veru. Nr.	C ₂ H ₆		C ₂ H ₄		Absorptionsmittel	Verlauf der Absorption (wie Zahlen bedeuten die Vol.-Abn./Absorpt. in cem)		sonst. Faktor	Angewandtes Gas					
	Angew. %	gef. %	Angew. %	gef. %		in cem	in cem		Angew. %	gef. %				
32	5,9	5,8	34,6	34,2	Silbersulfat-schwefelsäure (halb verbr.)	27,1 0,2	4,2 0,0	1,9 0,1	1,0 0,1	0,03	3,2	2,9	CO ₂	0,3
32	5,9	6,0	34,6	34,0	"	27,8 20,1	4,0 0,2	1,7 0,1	3,7 0,1	0,12	3,2	2,9	C ₂ H ₆	5,9
34	5,9	5,9	34,6	34,7	" (frisch ein-gefüllt)	20,6 0,3	4,1 0,2	1,8 0,2	0,7 0,2	0,2	3,2	2,5	CO ₂	0,7
35	ges. Unim.-best. Angew. 40,5 %				"	30,9 0,3	5,7 0,2	2,7 0,2	1,2 0,2	0,2	3,2	2,5	H ₂	0,3
36	5,8	5,9	34,6	34,3	rauchende Schwefelsäure	25,5 0,2	7,5 0,2	1,8 0,6	0,6 0,2	0,2	3,2	3,1	C ₂ H ₆	39,5
37	ges. Unim.-best. Angew. 40,5 %				"	25,2 0,2	10,2 0,2	3,9 0,1	1,0 0,2	0,16	3,2	3,1	H ₂	15,5
38	5,9	5,9	34,6	34,9	Bromwasser	6,4 2,3	3,9 1,1	3,4 0,1	3,9 0,1	0,1	3,2	3,1		
39	ges. Unim.-best. Angew. 40,5 %				"	14,0 0,3	11,5 0,2	8,2 0,1	5,0 0,1	0,1	3,2	3,1		
40	5,9	5,8	34,6	34,9	"	13,9 0,1	9,0 0,1	3,7 0,1	0,4 0,1	0,1	3,2	3,1		
41	5,9	5,8	34,6	34,8	rauchende Schwefelsäure	21,1 0,1	3,3 0,1	1,0 0,2	0,2 0,0	0,2	3,2	3,1		

000892

Anlage 7

C₂H₄-Bestimmung neben CO und C₂H₆

Ver. Nr.	C ₂ H ₆		C ₂ H ₄		Konst. Abnahme	CO		Zur künstl. Atm. in Silberulfats. absorbiert	In der Silberulfats. und insgesamt absorbiert	C ₂ H ₆ Angew. %
	Angew. %	Verf. %	Angew. %	Verf. %		Angew. %	Verf. %			
13	6,0	6,1	35,7	35,5	0,2	3,5	2,5	36,5		36,6
14	6,0	6,1	35,7	35,5	0,2	3,5	2,3			36,6
15	6,0	5,5	35,7	36,2	0,15	3,5	2,8	32,5		36,6
16	6,0	5,6	35,7	35,9	0,1	3,5	2,9	34,5		36,6
17	6,0	5,5	35,7	35,5	0,1	3,5	3,0			36,6
18	6,0	5,8	35,7	36,2	0,1	3,5	3,1			36,6
19	6,0	6,1	35,7	34,9	0,1	3,5	3,1	32,3	oa 300 oom	36,6
20	6,0	5,9	35,7	34,6	0,1	3,5	3,1	32,3		36,6
42	ges. Osm. ang.		41,7	41,5	0,1	3,5	3,2	31,5		36,6
21	6,0	6,0	35,7	35,6	0,1	3,5	3,2			36,6
22	6,0	6,1	35,7	35,5	0,1	3,5	3,2	110,5		36,6
23	6,0	6,1	35,7	35,5	0,1	3,5	3,2	205,5	oa 600 oom	36,6
24	6,0	6,1	35,7	35,5	0,1	3,5	3,2	217		36,6
43	6,1	6,1	34,4	34,6	0,075	3,5	3,2		oa 1100 oom	36,6
44	6,1	6,1	34,4	34,4	0,1	3,5	3,3	216,5		36,6
45	6,1	6,1	34,4	34,3	0,1	3,5	3,3	209		35,6
46	ges. Osm. best.		40,5	40,2	0,075	3,5	3,3	209		35,6
47	"	"	40,5	40,4	0,05	3,5	3,3	223,5	oa 2000 oom	35,6
48	"	"	40,5	40,5	0,025	3,5	3,2	399,5		35,6
49	"	"	40,5	40,5	0,025	3,5	3,3	498,0	oa 3000 oom	35,6
50	"	"	40,5	40,3	0,035	3,5	3,3	504,5		35,6
51	"	"	40,5	40,5	0,05	3,5	3,3	507,0	oa 4200 oom	35,6
52	"	"	40,5	40,5	0,05	3,5	3,3	517,5		35,6
53	"	"	40,5	40,4	0,05	3,5	3,3	516,0	oa 5600 oom	35,6
54	"	"	40,5	40,2	0,075	3,5	3,3	507	oa 6800 oom	35,6

000893

Anlage 8

Trennung von Propylen und Athylen im Koksgas.

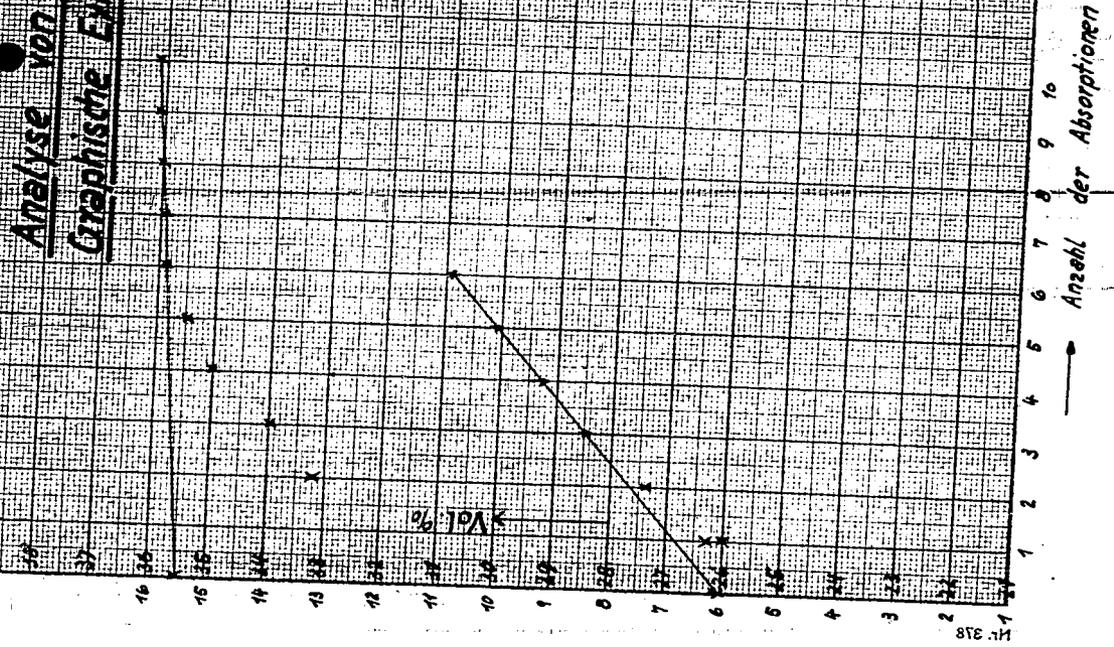
Vers. Nr.	Ges. Unia. Angew. %	Schütteln mit 37 wiger Säure in Min.	C ₂ H ₆		C ₂ H ₄		Differenz	Angewandtes Gasgemisch
			Angew. %	gef. %	Angew. %	gef. %		
38	2,22	2,23	-	-	-	-	-	-
39	-	-	0,61	0,40	1,61	1,83	+0,22	C ₂ H ₆
40	-	-	0,61	0,57	1,61	1,66	+0,05	C ₂ H ₄
41	-	-	0,61	0,56	1,61	1,67	+0,06	O ₂
42	-	-	0,61	0,53	1,61	1,70	+0,09	O ₂
43	-	-	0,61	0,57	1,61	1,66	+0,05	H ₂
			Mittlere Differenz bei C ₂ H ₄ (Vers. 40-43) +0,06 %					
44	2,40	2,40	-	-	-	-	-	-
45	-	-	0,54	0,60	1,86	1,80	-0,06	C ₂ H ₆
46	-	-	0,54	0,57	1,86	1,83	-0,03	C ₂ H ₄
47	-	-	0,54	0,51	1,86	1,89	+0,03	O ₂
48	-	-	0,54	0,55	1,86	1,85	-0,01	O ₂
49	-	-	0,54	0,62	1,86	1,78	-0,08	H ₂
50	-	-	0,54	0,62	1,86	1,78	-0,08	C ₂ H ₆
51	-	-	0,54	0,65	1,86	1,75	-0,11	C ₂ H ₄
52	-	-	0,54	0,63	1,86	1,77	-0,09	H ₂
			Mittlere Differenz bei C ₂ H ₄ -0,05 %					

SPK

Analyse von $C_2H_6 - C_2H_4 - CO - C_2H_6$ Mischungen. Fig. 1
 Graphische Extrapolation der Analyse

000891

Angewandt		Gefunden	
C_2H_6	6,0 %	C_2H_6	6,1 %
C_2H_4	95,7 %	C_2H_4	95,5 %



11. 318

Karl H. Velde

*Unterstützung
Hochschule*

B. V. A. - Arbeitsvorschrift Nr. 23.

000895

Prüfung von Dieselölen auf Mischbarkeit.

- A. Zweck. Es soll festgestellt werden, ob Dieseltreibstoffe beliebiger Herkunft beim Vermischen mit synthetischem RCH-Dieseltreibstoff klar bleiben oder Ausscheidungen ergeben.
- B. Ausführung. Zunächst werden zwei Mischungen hergestellt.
- 1.) 50 ccm Fremdöl + 50 ccm RCH-Bezugsdieselöl (1:1)
 - 2.) 10 " " + 400 " " " " (1:40)
- Von beiden Mischungen wird je die eine Hälfte bei Zimmertemperatur stehen gelassen, während die andere Hälfte zunächst 1 Stunde auf 180° erhitzt und dann bei Zimmertemperatur belassen wird. Sofort nach dem Mischen, bzw. nach dem Erhitzen wird beobachtet, ob die Mischungen klar bleiben oder ausscheiden, desgl. nach 24 Stunden. Nach 8 tägigem Stehen wird filtriert, der Rückstand mit Fällungsbenzin gewaschen, getrocknet und gewogen (Angabe als Gew. % des Fremdöles).

C. Beispiel.

	Stehen bei 20°		1 Std. 180°, Stehen bei 20°	
	1 : 1	1 : 40	1 : 1	1 : 40
Mischbarkeit von				
mit RCH - Bezugsdieselöl.				
Verhalten:				
sofort	klar	klar	klar	trübe
nach 24 Stdn.	klar	trübe	klar	Bodensatz
nach 8 Tagen	klar	0,2 %	0,1 %	2,3 %
nach				

Oberh.-Höften, den 6. 7. 39

gez. Kälen

Oberhausen-Holtien, den 4. April 1936

000896

Untersuchung von alkalischer Quecksilber-
cyanidlösung auf Absorbierbarkeit von C₂H₄ u. CO.

Bei den Versuchen zur Umsetzung von CH₄ mit CO₂ und H₂O im leeren Rohr ist beobachtet worden, daß die alkalische Quecksilbercyanidlösung Gas absorbierte, also C₂H₂-Gehalt im Gas anzeigte, ohne daß C₂H₂ vorhanden war (Nachweis mit Ilos-vay-Lösg. negativ, Genauigkeit 0,001 %).

Die alkalische Hg-cyanidlösung ist von W.D. Treadwell und F.A. Tauber (C 20 II 516, Helv. chim. Acta 2(1919)601-607) zur Trennung von C₂H₂ von C₂H₄, Benzol und CO empfohlen worden.

Herstellung: 20 g Hg(CN)₂ + 100 ccm 2n NaOH. Davon 5 ccm anwenden und in Bunte-Bürette 1-2 Min. schütteln. C₂H₄, Benzol, O₂ und CO sollen bei dieser Behandlung von der Lösung wenig oder garnicht angegriffen werden.

Wir hatten in Anwesenheit von viel CO (20-30 %) dauernde Abnahme gefunden. Genauere Versuche ergaben folgendes:

1) Wassergas von Generator.

a) Normale Analyse

CO ₂	CnHm	O ₂	CO	
3,3 %	0,0 %	0,3 %	43,2 %	(Silbersulfat-H ₂ SO ₄ hatte CO absorbiert, umgerechnet).

b) Analyse mit Einleiten in Hg(CN)₂-Lösg. (In jede Absorptionslösung einmal eingeleitet u. abgelesen).

CO₂: 3,4; 3,6; 3,6; 3,6
 alk. Hg(CN)₂ 3,8; 3,9; 4,0; 4,1; 4,2; 4,3; 4,4; 4,5; 4,6
 Lsg. (C₂H₂)?

CnHm	4,6			
C ₂ H ₄	4,8	5,2	5,6	6,0
O ₂	6,3	6,3		
CO	47,2	(Gesamt-Absorption)		

Aus diesen Zahlen ergibt sich folgende Analyse, da die Extrapolation auf 0 bei $\text{Hg}(\text{CN})_2$ und Silbersulfat- H_2SO_4 keine Primär-Absorption ergibt

	CO_2	C_2H_2	CnHm	C_2	CO	
	3,6 %	0,0 %	0,0 %	0,3 %	43,3 %	
gegen	3,3 %	-	0,0 %	0,3 %	43,2 %	bei
der vorm. Analyse.						

Es ist also in der alkal. $\text{Hg}(\text{CN})_2$ -Lösung. CO absorbiert worden.

2) Äthylen-Fraktion Trenner V.

a) Normale Analyse (einmal durchleiten, ablesen).

C_3H_6 :	2,4	2,8	3,1	3,3	3,5	(konst. Faktor 0,2)	
C_2H_4 :	22,0	32,8	36,2	37,5	38,0	38,3	38,3
O_2	38,6	38,6					
CO	41,2	(konst. Endwert)					

In der konz. H_2SO_4 (C_3H_6) ist C_2H_4 absorbiert worden. Extrapolation auf 0 ergibt folgende Analyse (In Silbersulfat- H_2SO_4 keine Nachabsorption.)

C_3H_6	2,5 %
C_2H_4	35,8 %
O_2	0,3 %
CO	2,6 %

b) Analyse mit Einleiten in alk. $\text{Hg}(\text{CN})_2$ -Lösung.
(einmal durchleiten, ablesen!)

alk. $\text{Hg}(\text{CN})_2$	1,1	1,6	2,0	2,3	2,6	2,9	
C_2H_2							konst. Faktor 0,3
C_3H_6	5,2	5,7	6,7	6,2	6,4	6,6	konst. Faktor 0,2
C_2H_4	25,0	34,2	37,8	39,2	39,6	39,6	39,6
O_2	39,8	39,8					
CO	42,0	(Endwert, konst.)					

Extrapolation auf 0 ergibt folgende Analyse (Zusatz Absorption als C_2H_4 gerechnet bei C_2H_2 und C_3H_6)

C_2H_2 :	1,1 %	gegen	-
C_3H_6 :	2,5 %		2,5 %
C_2H_4 :	36,0 %		35,8 %
O_2 :	0,2 %		0,2 %
CO :	2,2 %		2,6 %

Es ist etwas CO absorbiert worden; 0,4 % Abnahme ist aber so wenig, daß quantitative Schlüsse nicht zu ziehen sind. Die Lösung absorbiert C_2H_4 sehr stark. Eine frische Lösung hatte bei dem gleichen Gas einen noch größeren konst. Faktor.

Auffällig ist aber, daß bei der Extrapolation auf 0 1,1 % absorbiert bleiben, obwohl das Gas höchstens 0,2 % C_2H_2 enthält. Es müssen also auch noch andere Gasbestandteile absorbiert werden.

3) Koks gas vor dem Kompressor.

Die Analyse mit alkalischer $Hg(CN)_2$ -Lösung ergibt

CC_2	1,7	1,8	1,8	1,8		1,8 %
C_2H_2	1,8	1,8	1,8	1,8	1,8	0,0 %
(alk. $Hg(CN)_2$)						
$CnHm$	2,1	2,3	2,3	2,3		0,5 %
C_2H_4	3,8	4,0	4,0	4,0	4,0	1,7 %
O_2	4,2	4,3	4,3	4,3		0,3 %
CO	10,3 (konst. Endwert)					

In einem Gas mit 2,2 % $CnHm$ + C_2H_4 und 6 % CO absorbiert die alk. $Hg(CN)_2$ -Lösung nichts mehr. Wie zu erwarten ist die Absorption eine Frage des Partialdruckes der schädlichen Gase.

Im Falle der CH_4 -Umwandlung ist also die Dauer-Absorption in alk. $Hg(CN)_2$ -Lösung nur auf CO zurückzuführen, da der $CnHm$ -Gehalt unter 1 % liegt.

Oberhausen-Holten, den 20. Nov. 1930

000899

Bestimmung der gasförmigen Paraffinkohlenwasserstoffe.

Im Zusammenhang mit den Versuchen zur Polymerisation von Erdgas und Fischergasol wurde auch die Frage der Analyse der gasförmigen Paraffinkohlenwasserstoffe untersucht. Die bisher bekannten Trennungsmethoden beruhen sämtlich auf fraktionierter Destillation bzw. Kondensation oder Absorption mittels A-Kohle und selektiver Desorption. Sie haben verschiedene Nachteile z.T. erfordern sie recht kostspielige Apparaturen und die Dauer einer Einzelanalyse ist sehr groß.

Wir untersuchten die Frage, ob es nicht möglich ist, die Trennung im Gang der normalen Gasanalyse durchzuführen. Die Abtrennung von C_3 und C_4 mittels A-Kohle war mit einfachen Mitteln wegen mangelhafter Selektivität nicht durchführbar. Bei Untersuchung flüssiger Absorptionsmittel, von denen bekannt ist, daß sie im Gang der Orsatanalyse durch Aufnahme höherer Paraffinkohlenwasserstoffe zu Fehlern Veranlassung geben, z.B. Silbersulfat-Schwefelsäure, rauchende Schwefelsäure, mit Silbersulfat aktivierte rauchende Schwefelsäure u.a., die sämtlich Propan und Butan nur ungenügend absorbierten, fanden wir in einem zur CO -Bestimmung vorgeschlagenen Absorptionsmittel, einer Aufschlammung von Jodpentoxyd in rauchender Schwefelsäure, ein Mittel, Propan und Butan schnell und vollständig aus Gasen zu entfernen.

Nach Dittrich (z.f. angew. Chem. 43(1930) 979) ist bekannt, daß CO in Anwesenheit höherer Paraffinkohlenwasserstoffe nicht mittels J_2O_5 -rauchender Schwefelsäure bestimmt werden kann, da Butan, Propan und in kleinem Umfange auch Athan absorbiert werden. Im Verlaufe unserer Untersuchungen erschien eine weitere Arbeit von Dittrich (Brennstoffchemie 17 (1936) 245) über gasanalytische Methoden, in der ausdrücklich angegeben ist, daß J_2O_5 -rauchende Schwefelsäure nicht zur Bestimmung der Paraffine benutzt werden könnte, da die Absorption bis zum Endpunkt zu lange Zeit erforderte. Wir stellten demgegenüber fest, daß es durch geeignete Wahl der J_2O_5 - und SO_3 -Konz. möglich ist, so zu arbeiten, daß Butan und Propan in verhältnismäßig kurzer Zeit absorbiert werden, während man für Athan durch Konstanthaltung

der Absorptionsdauer zu einem konstanten Absorptionsfaktor kommt. Man kann daher, wie bei der Propylen-Äthylen-Trennung mittels konz. Schwefelsäure auf den Anfangspunkt der Absorption extrapolieren und die absorbierte Äthylmenge graphisch oder rechnerisch ermitteln. Bei der anschließenden Verbrennung findet man die Hauptmenge des Äthan und das gesamte Methan, das ebenso wie Wasserstoff von Jodpentoxyd-rauchender Schwefelsäure nicht angegriffen wird. An einem Beispiel wird weiter unten der genaue Gang der Analyse dargelegt.

Infolge der Viskosität der Lösung ist es nicht möglich mit den normalen Pipetten zu arbeiten, da die Gase nicht mehr durch die engen Öffnungen und Kapillaren durchgepreßt werden können. Wir haben daher, wie auch für die CO-Bestimmung vorgeschlagen, mit Glasperlen gefüllte Pipetten angewandt, die wir in der in Fig 1 dargestellten Form benutzen. 1 ist ein Abläufhahn, damit die Lösung nach Beendigung der Analysen abgelassen werden kann, da sich bei längerem Stehen in der Pipette der Misstand herausstellt, daß das Jodpentoxyd sich so fest an die Glasperlen anlagert, daß die Lösung nicht mehr bewegt werden kann. 2 ist der Einfüllstutzen für die Glasperlen. Es ist unbedingt erforderlich, daß die Glasperlen den gesamten Raum der Pipette anfüllen, da die Absorption nur bei Berührung mit festem J_2O_5 mit genügender Schnelligkeit abläuft; Beim Einfüllen der Glasperlen muß daher genauestens darauf geachtet werden, daß die Glasperlen die dichteste Lagerung erhalten, damit sie nicht nachträglich noch zusammenrutschen können.

Für die Durchführung der Analyse hat sich als zweckmäßig herausgestellt, die Gasmenge in die Pipette hineinzudrücken, zwei Minuten in Berührung mit der Flüssigkeit zu halten und dann wieder herauszuleiten. Anschließend zweimaliger Durchgang durch Kalilauge zur Absorption von SO_3 -Dämpfen. Die Jodpentoxyd-Aufschlammung hat folgende Konzentration: 10 g J_2O_5 auf 250 g 2,5 - 3 %ige rauchende Schwefelsäure.

Wir haben auch höhere Konzentrationen an rauchender Schwefelsäure untersucht, fanden dabei aber, daß vermutlich durch aktivierte Absorption, Äthan nicht gleichmäßig absorbiert wird, sondern bei der Anfangsaufnahme von Propan und Butan ebenfalls in größerem Umfange aufgenommen wird, als sich später bei dem konstanten Faktor ergibt. Dadurch findet man stets zu viel Propan und Butan und entsprechend weniger Äthan. Diese Schwierigkeit trat bei der

angegebenen Konzentration nicht mehr auf. Die Jodpentoxydmenge wurde so gewählt, daß die Viskosität der Lösung nicht zu hoch wird. Zur Herstellung werden 10 g feingepulvertes Jodpentoxyd mit 125 g 2,5 %iger rauchender Schwefelsäure (pro 100 g : 46 g 96 %ige H_2SO_4 , 54 g 20 %ige rauchende H_2SO_4) in einer Reibschale gut verrieben, dann der Rest der Säure zugegeben und 1 Stunde gut geschüttelt.

In Tabelle 1 und 2 sind die mit der ^{nenn} gesättigten Lösung erhaltenen Resultate zusammengestellt. Bei Mischungen der drei Bestandteile Propan, Äthan, Methan wird die Trennung in einem Analysengang erreicht. Die Übereinstimmung zwischen eingegebenen und gefundenen Mengen ist gut. Enthält das Gas noch Butan, so muß in einer zweiten Analyse die C-Zahl der Mischung ermittelt werden, damit auch Propan und Butan getrennt werden können. Wie man sieht, ist die Übereinstimmung bei den Vierer-Gemischen noch nicht so gut, wie bei den Dreier-Gemischen, doch sollen darüber noch einige Versuche ausgeführt werden. Die Genauigkeit läßt sich steigern, wenn an Stelle der C-Zahl die mit der Gaswaage bestimmte Dichte tritt, die wesentlich genauer als die C-Zahl ermittelt werden kann. Bei der Benutzung der C-Zahl muß der Korrekturfaktor beachtet werden, der sich aus der verschiedenen Größe der Molvolumen von Kohlensäure und Butan, Propan usw ergibt. Z.B. entspricht eine

gefundene C-Zahl	1	einer wahren C-Zahl	1,01
"	2	"	1,982
"	3	"	2,939
"	4	"	3,904

Über die bei den Versuchen verwandten Eichgase ist folgendes zu sagen:

Die Gase Methan, Propan und Butan lagen in Stahlflaschen vor, während Äthan aus dem Betriebe ^{entnommen wurde.} Das Concordia - Methan enthielt 99 % CH_4 ; höhere KW-Stoffe waren nicht vorhanden; das Äthan enthielt ca 3-4 % Propan und 7-8 % Propylen + Äthylen. Der Hauptteil der Olefine wurde mit Silbersulfatschwefelsäure herausgewaschen und der Rest verflüssigt. Zur Analyse wurden nur die von -95 bis ca -85° übergehenden Anteile verwandt, so daß das Propan restlos entfernt war; dagegen enthielt das Äthan immer noch etwa 7-8 % Methan. Propan und Butan wurden direkt verwandt; die Analysen der Flüssigkeiten ergaben:

Propan

Verbrennung: 99,2 % C_nH_{2n+2}

C-Zahl gefunden: 2,985

" korr. 2,925

Analyse mit J_2O_5 - rauch. H_2SO_4

C_3H_8 96,0 %

C_2H_6 2,7 % konst. Faktor: 0,0

CH_4 0,5 %

C-Zahl aus Analyse 2,940

Differenz : 0,015

Butan

Verbrennung: 99,2 % C_nH_{2n+2}

C-Zahl gefunden: 3,938

" korr. 3,850

Analyse mit J_2O_5 - rauch. H_2SO_4

	I	II
C_4H_{10}	85,8	86,0
C_3H_8	11,8	11,8
C_2H_6	0,2	0,4
CH_4	0,8	0,8
C-Zahl	3,855	3,848
Diff.	+0,005	-0,002

Die einzelnen Gase wurden in verschiedenen Mengen zu
sammengemischt und analysiert. Bei der Analyse eines unbekanntem
Gasgemisches ist folgendermaßen zu verfahren: Das Gas wird normal
analysiert und die C-Zahl bestimmt. Man findet beispielsweise
65 % gesättigte KW-Stoffe mit korr. C-Zahl 2,755. In der zweiten
Probe wird bis CO normal analysiert, dann in die $J_2O_5-H_2SO_4$ -
Lösung eingeleitet, bevor H_2 verbrannt wird. Man findet nach 20
Absorptionen (je 2 Min.), daß 35 Volumteile in der Lösung aufge-
nommen worden sind bei einem konst. Faktor von 0,15 (5 x gefunden),
d.h. es sind $20 \times 0,15 = 3$ Vol. Teile Äthan absorbiert worden.
Der Rest wird über Kupferoxyd verbrannt und H_2 und die gesättigten
KW-Stoffe, die nur noch aus Methan und Äthan bestehen, bestimmt.
Man findet eine C-Zahl (korr.) von 1,833 bei einer Verbrennung
von 30 Vol. Teilen. In 30 Vol. Teilen sind also $0,833 \cdot 30 = 25,0$

Vol. Teile C_2H_6 enthalten und demnach 5,0 Vol. Teile Methan. Insgesamt ergibt sich also.

Ges. C_nH_{2n+2}	65 cm ³	C-Zahl	2,755
davon Propan + Butan	32,0 cm ³		(35-3)
Athan	28,0 "		(25+3)
Methan	5,0 "		

65 cm ³	C_nH_{2n+2}	=	179,2 cm ³	CO ₂
- 28 "	C_2H_6	=	-56,0 "	CO ₂
- 5 "	CH_4	=	- 5,0 "	CO ₂
32 cm ³		=	118,2	

Rest C-Zahl 3,69
d.h. Butan 22,1 cm³ (0,69x32)
Propan 9,9 "

Insgesamt ergibt sich also.

65 cm ³	C_nH_{2n+2}	C-Zahl	2,755
davon Butan	22,1 cm ³		
Propan	9,9 "		
Athan	28,0 "		
Methan	5,0 "		

Enthält ein Gas weniger als 15 % Athan und Methan, ist es zweckmäßig, bei der Absorption in $J_2O_5 - H_2SO_4$ mit N_2 zu verdünnen. Der Verdünnungseffekt macht sich weniger bemerkbar als die Vergrößerung der aktiven Oberfläche.

Die vorliegenden Ergebnisse sind noch nicht endgültig und sollen noch ergänzt werden. Einerseits bedarf es dazu einiger Analysen mit Gasen von möglichst über 99 %iger Reinheit, damit die eingegebenen Mengen noch genauer angegeben werden können als es bisher möglich war, andererseits sind noch einige Fragen hinsichtlich der Haltbarkeit der Lösung, der Wiedergewinnung des Jodes und des gesamten Reaktionsmechanismus zu klären. Das Jodpentoxyd wird sehr rasch verbraucht und bei gealterten Lösungen ist die Absorptionsgeschwindigkeit unter Umständen wesentlich geringer. Es ist noch nicht ganz klar, ob sich die Alterung der Lösung ev. durch Zugabe von neuem J_2O_5 oder SO_3 vermeiden läßt und wie lange die Lösung brauchbar ist. Hinsichtlich des Reaktionsmechanismus ist noch zu klären, in welcher Weise Butan und Propan mit J_2O_5 reagieren; die Gase werden absorbiert, ohne daß die

äquivalente Menge CO_2 entsteht. Wahrscheinlich werden sie unter intermediärer Olefinbildung sulfuriert; als Oxydationsprodukt müßte dann Wasser entstehen und Jod zurückgebildet werden. Diese Frage ist für die Aufarbeitung der Lösung wichtig, da man wegen des Preises von Jod und Jodpentoxyd versuchen ~~kann~~ muß, aus den ausgebrauchten Lösungen das Jod wiederzugewinnen.

Zusammenfassung.

Es wird eine Methode beschrieben, um die gasförmigen Paraffinkohlenwasserstoffe im Gang der normalen Gasanalyse zu bestimmen. Eine Aufschlammung von J_2O_5 - in rauchender Schwefelsäure absorbiert Butan und Propan in verhältnismäßig kurzer Zeit vollständig, Ethan wird so langsam aufgenommen, daß ein Absorptionsfaktor bestimmt werden kann, während Methan und Wasserstoff überhaupt nicht angegriffen werden.-

2 Anlagen.

Ddr.:V.

Ammer

Tabelle 1

Analyse von Propan- Athan- Methan- Mischungen.

Analyse		1	2	3	4	5
C ₃ H ₈	Einges. cm ³	28,8	9,6	67,2	85,0	48,0
	Gefund.	29,1	9,9	67,2	84,8	48,2
	Diff.	+ 0,3	+0,3	± 0	- 0,2	+ 0,2
C ₂ H ₆	Einges.	55,0	69,9	25,2	11,3	37,4
	Gefund.	54,2	69,7	24,7	11,3	37,3
	Diff.	- 0,8	- 0,2	- 0,5	± 0	- 0,1
CH ₄	Einges.	5,5	7,0	2,7	1,3	3,9
	Gefund.	5,0	6,8	3,1	1,1	3,5
	Diff.	- 0,5	- 0,2	+ 0,4	- 0,2	- 0,4
C-Zahl	Einges.	2,26	2,031	2,675	2,858	2,496
	Gefund.	2,27	2,034	2,670	2,861	2,503
	Diff.	+ 0,01	+0,003	-0,005	+0,003	+0,007
Konst. Faktor für C ₂ H ₆		0,30	0,433	0,0	0,0	0,2
Zahl der Absorpt. bis zur Erreichung des konst. Faktors		7	4	10	18	11

Tabelle 2

Analyse von Butan-, Propan-, Äthan-, Methan- Mischungen.

Analyse	1	2	3	
C_4H_{10}	Einges.	33,2	27,8	25,5
	Gefund.	32,1	29,7	23,6
	Diff.	- 1,1	+ 1,9	- 1,9
C_3H_8	Einges.	33,7	39,1	32,4
	Gefund.	34,8	36,5	34,9
	Diff.	+ 1,1	- 2,6	+ 2,5
C_2H_6	Einges.	25,6	25,6	8,8
	Gefund.	27,9	24,5	6,6
	Diff.	+ 2,3	- 1,1	- 2,2
CH_4	Einges.	3,3	3,3	31,2
	Gefund.	1,3	4,8	30,8
	Diff.	- 2,0	+ 1,5	- 0,4
C-Zahl	Einges.	3,015	2,952	2,531
	Gefund.	3,020	2,956	2,535
	Diff.	- 0,005	+ 0,004	+ 0,004
Konst. Faktor für C_2H_6	0,175	0,15	0,0	
Zahl der Absorpt. bis zur Erreichung des konst. Faktors	5	6	10	

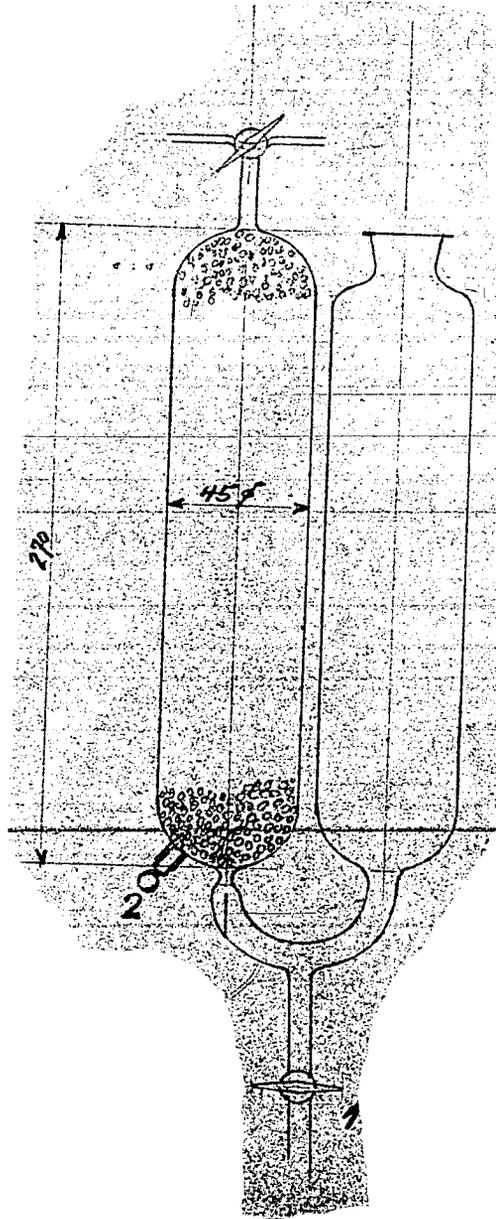
Ruhrchemie
Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holten

*Absorptionspipette für Propan-Butan-
Absorption mittels J_2O_5 rauch. Schwefelsäure.*

Fig. 1
Maßstab 1:1

Bemerkung:

000907



Datum	Name
13.11.36	GD

Bestimmung der Dienzahl von Kohlenwasserstoffen
Große-Oetringhaus
Petroleum 1939 567 - 573

Zur Bestimmung der Dienzahl von Kohlenwasserstoffen wird, in Anlehnung an die Methodik von H. P. K a u f m a n n, daher folgende Vorschrift vorgeschlagen.

Erforderliche Reagenzien.

9,8 bis 10 g Maleinsäureanhydrid (K a h l b a u m, reinst) werden mit 1 Liter Xylol eventuell auch Toluol (puriss.), das 1 bis 2 Tage über Chlorkalium gestanden hat, versetzt. Die Lösung ist nach der Filtration sofort gebrauchsfertig.

4 %ige Kaliumjodatlösung, zirka 25 %ige Kaliumjodidlösung, 0,5- bis 1 %ige Stärkelösung.

Titerstellung.

Zur Einstellung der Maleinsäureanhydridlösung, die man zweckmäßig (um Konzentrationsfehler infolge Temperaturschwankungen zu vermeiden) mit der Beschickung der Ampullen für die Bestimmung gleichzeitig ausführt, werden 10 ccm in eine 250 ccm Stöpselflasche mit 15 ccm der Kaliumjodidlösung und 15 ccm der Kaliumjodatlösung zusammengebracht. Man läßt aus einer Bürette nun genau 25 ccm einer etwa n/10-Natriumthiosulfatlösung zufließen und schüttelt während 2 Stunden des öfteren gut durch. Danach pipettiert man 25 ccm einer etwa n/10-Jodlösung ein und titriert den Jodüberschuß mit obiger Natriumthiosulfatlösung und Stärke zurück (Verbrauch a).

Zur Analyse wägt man je nach Höhe der zu erwartenden Dienzahl 0,1 bis 0,5 g des Kohlenwasserstoffs in kleinen dünnwandigen Ampullen oder bei nicht flüchtigen Stoffen in Miniaturröhrchen ein. Die Einwaage wird mit 10 ccm der titrierten Maleinsäureanhydridlösung in einer 20-ccm-Ampulle zusammengebracht und letztere zugeschmolzen. Zu empfehlen ist die Zugabe von kleinen Glasstückchen von etwa 5 mm Länge, da die Zerkümmerung der kleinen Ampullen mit der Einwaage auf diese Weise viel

leichter gelingt. Man läßt, vor allem bei Kohlenwasserstoffen mit hohem Diengehalt, über Nacht bei Zimmertemperatur liegen, bringt die Ampullen dann in einen elektrischen Trockenschrank mit automatischer Temperaturregelung von 50°C und erhöht die Temperatur innerhalb von 3 Stunden von 5 zu 5° allmählich auf 100°C. die Proben werden noch 15 Stunden bei dieser Temperatur belassen, nach dem Erkalten geöffnet und der Inhalt in eine 250-ccm-Stöpselflasche gegeben. Man spült die Ampulle zunächst mit etwa 10 ccm Benzol, Toluol oder Xylol und danach mit etwa 20 ccm Wasser aus, fügt je 15 ccm Kaliumjodid- und Kaliumjodatlösung zu und verfährt im übrigen wie bei der Titerstellung beschrieben. Ist der Verbrauch der Natriumthiosulfatlösung gleich b, die Einwaage e und der Faktor der Thiosulfatlösung gleich f, so erhält man die Dienzahl nach der Gleichung:

$$\text{Dienzahl} = 1,269 \cdot f \cdot \frac{(a-b)}{e}$$

A b s c h r i f t .
(Mit Schreiben vom 6. I. 40.)

Berlin, den 3. Januar 1940.

Arbeitsgemeinschaft für
Hydrierung, Synthese und
Schwefelereien.
Berlin NW 7.

Prüfung von Dieselkraftstoffen.

Ermittlung des Benzinanteils im Dieselöl.

1) Zweck des Verfahrens.

Das nachfolgende Prüfverfahren und Prüfgerät dient zur Ermittlung des Benzinanteils in Dieselkraftstoffen, die gemäss besonderer Anordnung der Reichstelle für Mineralöl mit einem Gehalt ab schweren Benzinanteilen hergestellt werden. Die Untersuchungsergebnisse dienen als Unterlagen für die Ermittlung des vorgesehenen geldlichen Ausgleichs. Das Siedeende des Benzinsanteils wird für die einzelnen Erzeugerwerke bzw. Erzeugergruppen so festgelegt, dass alle niedrig siedenden Anteile, die bei normaler Betriebsweise nicht ins Dieselöl, sondern ins Autobenzin gelangen, durch die Untersuchungsmethode festgestellt werden.

2) M a s s e i n h e i t .

Gewichtsprozent.

3) P r ü f g e r ä t

Das Gerät besteht aus einem 250 ccm Kurzhaars-Rundkolben aus Jenaer Glas (250 Denog 5), der mit Normalschliss Nr. 3 (20/10 Denog 25) versehen ist. Als Kolonne dient der Widmer-Fraktionieraufsatz von 40 cm Gesamtlänge mit Destillatablaufrohr (3 cm vom oberen Ende und 75° Neigung des Destillatablaufrohrs). Die Länge des Kolbenhalses einschl. Normalschliff soll etwa 6 cm betragen. An das Destillatablaufrohr der Widmer-Kolonne von 15 cm Länge und 7 mm Ø wird ein Liebigkühler (A 400 Denog 31) mit einem nach unten gebogenen schräg abgeschnittenen Destillatablaufrohr angeschlossen. Als Vorlage dient ein genau tariertes Messgefäß, das zur Aufnahme der vor auszusehenden Destillatmenge ausreicht.

Zur Temperaturmessung wird ein Thermometer gemäss DIN Entwurf D.V.M 3672 verwendet.

Als Heizbad wird das A.S.T.M. Luftbad : D 86 - 30 verwendet, dessen Ausmaße sind: Höhe 48 cm, Länge 28 cm, Breite 20 cm. Der Destillationskolben sitzt in einer 3,2 cm weiten zentralen Bohrung einer Asbestplatte, deren Gesamtdurchmesser 15 x 15 cm und deren Dicke etwa 0,635 cm beträgt.

Die Erwärmung erfolgt entsprechend dem DIN Entwurf D.V.M. 3672 durch einen mit Regler versehenen Bunsenbrenner.

4) Probenahme nach DIN Entwurf D.V.M. 3671.

5) Prüfverfahren.

Man destilliert 20 cm des zu untersuchenden Dieselkraftstoffes. Die genaue Einwaage wird also Gewichts-differenz des leeren und des gefüllten Destillationskolbens ermittelt. Die Destillationsgeschwindigkeit soll dabei zwischen 1 und 2 Tropfen in der Sekunde, entsprechend 2- 4 ccm je Minute, betragen; dabei ist unbedingt darauf zu achten, dass keine Stauung des Phlegma-Rückflusses in dem Innenrohr der Kolonne stattfindet und dass durch die aufsteigenden Destillationsdämpfe kein Phlegma hochgerissen wird. Die Vorlage wird in dem Augenblick gewechselt, in dem die Temperatur, die als Siedeende für die Benzinanteile festgelegt ist, überschritten wird. Die Destillation ist damit beendet. Die Menge des Destillats wird durch Wägung der leeren und der gefüllten Vorlage ermittelt.

6) Zulässiger Prüffehler.

Der Barometerstand ist anzugeben und muss bei Schiedsanalysen berücksichtigt werden. (± 1 mm QS entsprechen durchschnittlich $0,05^{\circ}$ C Berichtigung, bezogen auf 760 mm QS).

Verhalten von Dieselkraftstoffen gegen Zink.

Zweck der Prüfung.:

1. Dieselkraftstoffe greifen zuweilen Zink an , mit dem sie bei Lagerung, Transport oder Verwendung in Berührung kommen. Hierbei entstehen lösliche Metallverbindungen, z.B. Seifen, die zu motorischen Störungen Anlaß geben können.

Maßeinheit :

2. Gewichtsabnahme in mg.

Prüfverfahren: (Korrosionsbombe nach Heinze-Marder).

3. Als Werkstoff ist gewalztes Raffinadezink zu verwenden (über 99% Zn, 0,5 bis 1,0% Pb, unter 0,2% Restmetall.) Streifen von 100 mm Länge, 10 mm Breite und 1 bis 0,5 mm Dicke werden mit Schmirgelleinen (00) behandelt und leicht aufgeraut. Die Streifen sind durch einen mit einem Gemisch von Benzol und Alkohol (Verhältnis 1:1) getränkten Wattebausch restlos zu entfernen, eine Viertelstunde bei 105° zu trocknen und zu wägen.
4. In ein äußerlich 6-kt., innen zylindrisches und unten geschlossenes verchromtes Eisenrohr ist ein etwa 60 ccm fassendes Glasrohr eingesetzt, das bis zu einer Marke mit dem zu untersuchenden Kraftstoff (50 ccm) gefüllt wird. In den Kraftstoff wird der nach 3) behandelte Zinkstreifen völlig eingetauscht. Das Glasgefäß wird durch einen mit schrägen Schliff eingepaßten Glassstöpsel verschlossen, der durch einen aufgeschraubten Eisendeckel und eine darin befindliche Spiralfeder fest auf das Glasgefäß gedrückt wird, so dass leichtsiedende Kraftstoffanteile aus dem Glaseinsatz praktisch nicht entweichen können. Um das Zerbrechen des Glaseinsatzes zu verhüten, ist in den Boden des Eisengefäßes eine etwa 1 cm dicke Asbestschicht eingelassen. Das vorschriftsmäßig gefüllte und sorgfältig verschlossene Eisenrohr wird 24 Stunden in einen bei 100° ± 1° gehaltenen Trockenschrank gestellt und dann nach

kurzem Kühlen am fließenden Wasser geöffnet.

5. dann wird der Zinkstreifen mit Benzol-Alkohol-Gemisch
Verhältnis 1:1 abgespritzt und mit einem in Benzol
getränkten Wattebausch kräftig abgetrieben, so dass alle
anhaftenden Fremdkörper entfernt werden. Nach dem Trock-
nen ($\frac{1}{4}$ h bei 105°) wird der Zinkstreifen gewogen. Die
Gewichtsabnahme kennzeichnet das Verhalten des Diesel-
kraftstoffes gegen Zink (Korrosion).
6. Es empfiehlt sich, stets Doppelproben anzusetzen und das
Mittel der erhaltenen Werte (Gewichtsabnahme) anzugeben.

Zulässiger Prüffehler:

7. ± 1 mg .

Kri

- Prüfstand

Rummelsburg, Nalepsstr.10/16.

XXXXXXXXXXXXXXXXXXXX

Oberkommando des Heeres

Ch.H. Rüst u. Wa.A 85 d

10. Wa. Prüf.6 (IVe)

B e r l i n W. 35

Jebenstr. 1.

220/Iu.

2. 3. 1942

Das Fließvermögen (Filtrierbarkeit) der Dieselgasöle.

Das Fließvermögen (Filtrierbarkeit) der Dieselgasöle wird durch 2 Faktoren bestimmt:

- 1.) durch die Viskosität des Gasöles,
- 2.) durch die Ausscheidung fester Stoffe (Paraffin) im Gasöl.

Durch beide Faktoren kann eine Verstopfung der Rohrleitungsteile und des Filters eintreten.

Bei beiden Einflüssen handelt es sich darum, dass höher molekulare Stoffe (Paraffine) aus dem Zustand vollkommener Lösung in die Gel-Form bzw. in die Kristall-Form übergehen. Da sowohl die Gel-Bildung als auch die Kristallausscheidung keinen definierten Umwandlungspunkt darstellen, sondern es in ihrem Umfang von der Zeit abhängig sind, kann man bei Laboratoriumsversuchen, die in 5 oder 10 Minuten oder auch in längerer Zeit durchgeführt werden, keinen Zusammenhang mit der Fahrpraxis erwarten.

Wir haben z.B. festgestellt, dass bei einer bestimmten Temperatur der sog. "Beginn der Paraffinausscheidung" (BPA) tatsächlich durch das Auftreten eines Kristalls oder einiger weniger Kristalle gekennzeichnet ist. Hält man aber das Gasöl einige Zeit auf dieser Temperatur, so wachsen die Kristalle und nehmen an Menge zu.

In einem Falle war ein Gasöl, das zunächst nur 2 bis 3 Kristalle zeigte nach 1/2-stündigem Stehen bei konstanter Temperatur so von Kristallen durchsetzt, dass es undurchsichtig geworden ist war.

Wir haben dieses Gasöl in der HWA-Apparatur bei -35° geprüft, haben aber nicht nur einen, sondern mehrere Durchläufe hintereinander beobachtet, ohne dass der Apparat zwischenzeitlich geöffnet wurde. Wir erhielten folgende Werte:

Gasöl A: Beginn der Paraffinausscheidung: - 33°C	Werte der HWA-Apparatur am 13.2.1942
Stockpunkt: - 45°C	1.) 24.2 Sek.
	2.) 23.5 Sek.
	3.) 23.9 Sek.
	4.) unendlich

2. 3. 1942

Kri

Das Fließvermögen (Filtrierbarkeit)
der Dieselgasöle.

Oberkommando des Heeres
Ch.H. Rüst u. Wa. A 85 d
10. Wa. Prüf. 6 (IV e)
Berlin W. 35, Jebenstr. 1

Der Versuch wurde am 16.2. wiederholt und ergab folgende Werte:

- 1.) 24,0 Sek.
- 2.) unendlich
- 3.) unendlich

Das Gasöl verhält sich also offenbar in der Apparatur ebenso wie im Reagenzglas, d.h. mit zunehmender Paraffinausscheidung verschwindet die Filtrierbarkeit.

Wir haben ferner bei mehreren Gasölen festgestellt, dass sie bei z.B. - 34°C noch gut filtrierbar waren, bei - 35°C jedoch keine Filtrierbarkeit mehr zeigten.

Gasöl B: Beginn der Paraffinausscheidung: -33°C
Stockpunkt: unter -40°C

Werte der HWA-Appa-
ratur bei - 34°C:

- 1.) 24.6°C
- 2.) 25.3°C
- 3.) 25.0°C

Wert der HWA-Appara-
tur bei - 35°C:

unendlich

(Das Gasöl lief nach kurzer Zeit überhaupt nicht mehr).

Bräuchbar ist von unbrauchbar also durch einen einzigen Temperaturgrad getrennt.

Wenn vorausgesetzt wird, dass die HWA-Apparatur die Verhältnisse der Fahrpraxis wiedergibt, so bedeuten diese Versuche, dass das Fahrzeug mit dem Gasöl A zunächst betrieben werden kann, nach einiger Zeit jedoch stillliegt.

Mit dem Gasöl B kann das Fahrzeug bis - 34°C betrieben werden, bei - 35°C fällt es aus, weil das Gasöl kein Fließvermögen mehr aufweist.

Diese Feststellungen zeigen, dass mit der HWA-Apparatur die Verhältnisse des Fahrbetriebes nicht beurteilt werden können, dass also mit der Apparatur keine Gewähr für die Eignung der Gasöle gegeben werden kann, es sei denn, dass die Temperatur des Beginns der Ausscheidung von festem Paraffin genügend weit von der Versuchstemperatur im HWA-Apparat entfernt liegt.

Damit beweist die HWA-Apparatur ebenso wie die Fahrpraxis selbst, dass dem Beginn der Paraffinausscheidung primäre Bedeutung beizulegen ist. Der BPA ist so lange als Gefahrenpunkt für die Betriebsbereitschaft des Fahrzeuges anzusehen, als nicht nachgewiesen wird, dass die mit ein-
ZELNEN Kristallen beginnende Ausscheidung innerhalb des zu sichernden
Temperaturbereiches nicht zunimmt. Der Einwand, dass die Paraffinaus-
scheidung bei dunklen Gasölen zu beobachten sei, ist unerheblich, da ohne weiteres geeignete Beobachtungsgefäße geschaffen werden können,

2. 3. 42

Das Fleissvermögen (Filtrierbarkeit) der Dieselsäule.

: Oberkommando des Heeres
Ch. H. Rüst u. Wa. A 85 d
10. Wa. Prüf. 6 (IVe)
Berlin W. 35, Jebenstr. 1

z.B. zylindrische oder rechteckige Gefässe mit entsprechend geringem Durchmesser, gegebenenfalls Beobachtungen bei künstlicher Beleuchtung im durchfallenden Licht.

Dass manche Gasöle, die einen verhältnismässig niedrigen BPA aufweisen, bei der beschriebenen Art der Bewertung ausscheiden müssen, ist in Betracht des Verwendungszweckes dieser Gasöle unumgänglich. Es ist aber wohl zu berücksichtigen, dass noch nicht alles getan ist, um die anfallenden Gasöle auch für die Bedingungen der Ostfront im Winter verwendbar zu machen. Wir erinnern nur daran, dass die Kristallisation der Paraffine durch Zusätze und durch die Lenkung der Konstitution der Kohlenwasserstoffe weitgehend beeinflusst werden kann. Ähnliches gilt von Zündwilligkeit. Es sind auf beiden Gebieten durchaus ähnliche Erfolge zu erwarten, die bei der Beeinflussung der Klopfestigkeit, der Vergaserkraftstoffe durch die Konstitution.

Au Grund der obigen Ausführungen halten wir die ^{Bewertung} ~~Bestimmung~~ der Gasöle für die Ostfront im Winter in etwa folgender Form für erforderlich:

1.) Wird mit einer Aussentemperatur von -40°C gerechnet, so dürfen die Gasöle des Dieselmotors oberhalb -40°C keine Paraffinausscheidung zeigen. Nur dann, wenn bei oberhalb -40°C liegendem BPA die Zahl der Kristalle bzw. die Trübung bis 40°C nicht zunimmt, ist ein Gasöl verwendungsfähig. Der BPA ist durch das Auftreten von maximal 4 Kristallen festgelegt. Liegt der BPA bei -38°C , -39°C , -40°C , so muss, falls erforderlich, die Probe bis zu $\frac{1}{2}$ Stunde auf -40°C gehalten werden, um entscheiden zu können, ob eine Zunahme der Kristallauscheidungen eintritt.

2.) Erfüllt ein Gasöl die Bedingungen unter 1), so wird seine Viskosität in einem Viskosimeter oder die Filtrierbarkeit in der HWA-Apparatur bestimmt und zwar bei -40°C , falls dies die untere Grenze des zu sichernden Temperaturgebietes darstellt. Der Zusammenhang zwischen der so bestimmten Viskosität und dem Verhalten des Gasöles im Fahrzeug muss in der Kältekammer ermittelt werden. Dabei ist zu beachten, dass manche Kohlenwasserstoff-Gemische bei tiefen Temperaturen ihre Endviskosität erst nach einiger Zeit erreichen.

Heil Hitler!

" O L E X "

~~DEUTSCHE BENZIN- UND PETROLEUM-GESellschaft M.B.H.~~
Prüfstelle der Zentralbüro für Mineralöl G.m.b.H.

Die Bestimmung der Grenztemperatur der Filtrierbarkeit
von Dieselkraftstoffen im HWA- Filtriergerät.

I. Maßeinheit:

Die Maßeinheit für die Filtrierbarkeit ist die Filtrierzeit von 200 ccm Dieselkraftstoff in Sekunden gemessen. Sie beträgt je nach Zähflüssigkeit bei +20°C etwa 8 - 20 Sekunden. Als Grenze der Filtrierfähigkeit wird die Temperatur bezeichnet, bei der die Durchlaufzeit mehr als 60 Sekunden dauert. Die Durchlaufzeit über 60 Sekunden wird als bezeichnet.

II. Beschreibung der Apparatur:

Der Apparat zur Bestimmung der Filtrierbarkeit besteht aus zwei, am Normalschliff c auseinandernehmbaren Teilen. Zum oberen Teil gehören die Kugel a (Inhalt 400 ccm) und die, mit der Teilung "200 ccm" bei t versehene Meßkugel b. Von Meßkugel b führt ein durch den Normalschliff c (25/10) mit dem Unterteil verbundenes Glasrohr e. Am unteren Ende der Glasröhre ist eine Verschraubung zur Aufnahme der Filtersiebe eingekittet. Das Gegenstück der Verschraubung mit Überwurfmutter d, welches ebenfalls auf eine Glasröhre aufge kittet ist, dient zur Abdichtung des zwischen zwei Gummiringen gelagerten Filtersiebes. Das Filtersieb besteht aus 10 übereinandergelegten Kupfersieben von 0,1 mm Maschenweite (DIN 1171), die in einer kleinen Messinghülse zusammengefaßt sind. Die Glasröhre endet etwa 5 mm über dem Boden des zylindrischen Unterteils mit seitlicher Öffnung. Die Glasröhre hat unterhalb des Siebes eine lichte Weite von 5 mm, während die lichte Weite oberhalb des Siebes 6-8 mm beträgt. Der \varnothing der Filterfläche des Siebes beträgt 5 mm. Die Temperaturmessung erfolgt durch Thermometer l und s. Thermometer l ist mittels Normalschliff k (11/10) mit dem Gefäß e verbunden.

An der Unterdruck-Kugel a, durch T-Stück und Schlauch verbunden, ist die Chlorcalciumflasche n zum Entwässern der angesaugten Luft mit zwischengeschaltetem

Hahn q angebracht. Die zweite Verbindung vom T-Stück führt zum Vacuum-Meter o.

Das zylindrische Unterteil e hat eine Füllmarke f für 250 ccm. Die Füllmarke liegt in Höhe des Filtersiebes. Seitlich ist ein Tubus mit dem Hahn h und dem Dreiweghahn i angebracht. Der Hahn i ist mit der Chlorcalciumflasche m zur Entfernung der Luftfeuchtigkeit und durch Schlauch mit einem Ansauggerät verbunden. Als Ansauggerät kann eine Wasserstrahlpumpe oder eine Handvacuumpumpe verwendet werden. Zwischen Hahn i und dem Ansauggerät ist die Saugflasche p als Sicherheits- und Unterdruckgefäß eingebaut. Beim Arbeiten mit der Wasserstrahlpumpe verhindert das Sicherheitsgefäß das Zurückschlagen von Wasser in die Apparatur. Wird mit Handvacuumpumpe u gearbeitet, so dient die Saugflasche als Unterdruckgefäß. Im durchsichtigen Dewar-Gefäß s wird die Prüftemperatur mit Spiritus und fester Kohlensäure oder einem anderen kälterzeugenden Mittel hergestellt. Der Spirituspiegel muß etwa 3 cm über dem Kraftstoffspiegel f im Gefäß e sein. Werden dunkle Dieselkraftstoffe untersucht, so ist eine Lampe zum Durchleuchten hinter die Apparatur zu stellen.

III. Durchführung der Untersuchung:

- A) Für Abnahmeprüfungen genügt es, die Filtrierzeit bei der durch die Abnahmebedingung gegebenen Temperatur nach folgender Methode zu ermitteln:

Der zu untersuchende Dieselkraftstoff wird bei Zimmertemperatur durch ein großes Faltenfilter zur Entfernung von Wasser und festen Schwebstoffen gegossen und in das Gefäß e bis zur Strichmarke f (250 ccm) eingefüllt. Während der Kraftstoff mittels Durchsaugen von Luft dauernd in Bewegung gehalten wird, kühlt man das Bad durch Zugabe kleinerer Stückchen Trockeneis allmählich auf die Arbeitstemperatur herunter, bei der die Filtrierbarkeit des Kraftstoffes be-

stimmt werden soll. Der Dieselkraftstoff wird mit Hilfe von durchgesaugter Luft zwecks gleichmässiger Temperaturverteilung bewegt; zu diesem Zweck sind die Hähne q, h, i und r zu öffnen und in der Saugflasche p ein Vacuum herzustellen. Durch Hahn i kann der Luftstrom so bemessen werden, daß der Kraftstoff nicht zu stark durchwirbelt wird. Die Abkühlung des Kraftstoffes hat derart zu erfolgen, daß die Temperatur-Differenz zwischen dem abzukühlenden Kraftstoff und dem Kühlbad nicht mehr als $2-4^{\circ}\text{C}$ (Thermometer l und s) beträgt. Hierdurch wird zwangsläufig das Tempo des Abkühlens festgelegt und ausserdem das frühzeitige Auskristallisieren von Paraffinen durch Unterkühlung verhindert. Hat der Dieselkraftstoff die einzustellende Temperatur erreicht, so darf die Badtemperatur nur noch $0,5^{\circ}$ bis höchstens 1°C unter der Versuchstemperatur liegen, damit die Meßtemperatur nicht unterschritten wird.

Der Hahn q wird nun geschlossen und so lange Luft angesaugt, bis das Vacuummeter o 400 mm Unterdruck anzeigt. Bei diesem Unterdruck wird Hahn h geschlossen und Hahn i auf Verbindung zur Chlorcalciumflasche m gestellt. Die Messung kann jetzt beginnen. Hierzu wird der Hahn h ruckartig geöffnet und gleichzeitig die Stoppuhr abgedrückt, wobei der Kraftstoff in die Meßkugel b strömt. Hat der Kraftstoff die Meßmarke t oberhalb der Kugel b erreicht, wird die Uhr gestoppt. Der Hahn h wird nunmehr schnell geschlossen, damit die nachströmende Luft nicht unnötig durch den Kraftstoff wirbelt, wird der Hahn q geöffnet, Hahn i auf Durchgang zur Pumpe gestellt und Hahn h erneut geöffnet, sodaß der Kraftstoff in das zylindrische Gefäß e zurückgesaugt wird.

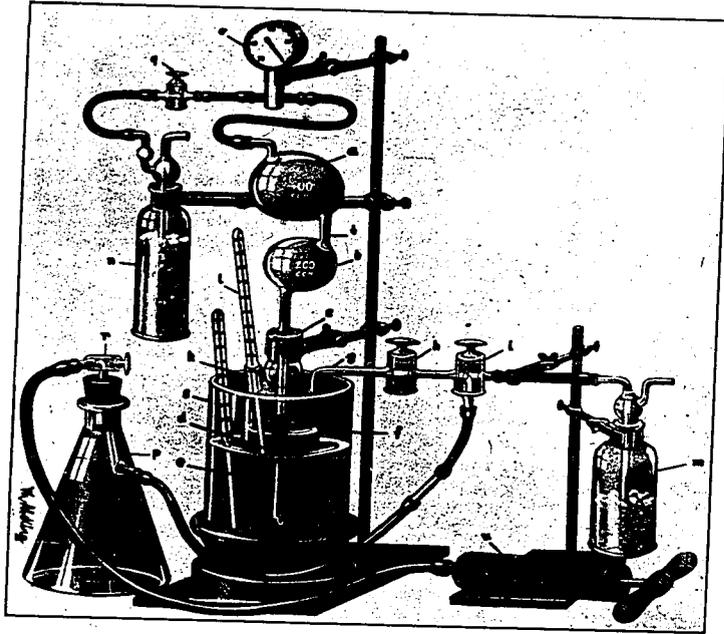
B) Die Grenztemperatur der Filtrierbarkeit wird wie folgt bestimmt:

Der zu untersuchende Kraftstoff

wird wie angegeben in die Apparatur gefüllt und bis zum Trübungspunkt in dem vorher erwähnten Tempo abgekühlt. Der Trübungspunkt ist im durchscheinenden Licht oder bei undurchsichtigen Kraftstoffen durch Ausscheidungen an der Oberfläche und an der Gefäßwand leicht zu erkennen. Ist der Trübungspunkt erreicht, so läßt man die Temperatur des Kraftstoffes langsam ansteigen, bis der Kraftstoff wieder vollkommen klar ist, (etwa $3-5^{\circ}\text{C}$ über dem ermittelten Trübungspunkt). Eine Minute nach Erreichung dieser Temperatur wird die Filtrierzeit wie unter A) gemessen. Nach der Messung wird der Kraftstoff wieder in Gefäß e zurückgesaugt, die gleiche Temperatur wie vorher eingestellt und nach 5 Minuten Wartezeit die Filtrierzeit erneut gemessen. Zeigen die gemessenen Filtrierzeiten Unterschiede, so ist die Wartezeit so auszudehnen, bis Gleichheit besteht. Während der Wartezeit ist der Kraftstoff mit Hilfe von durchgesaugter Luft zu bewegen.

Die Wiederholung der Messung bei gleicher Temperatur wird durchgeführt, um festzustellen, ob nach längerer Wartezeit bei gleicher Temperatur weitere feste Kohlenwasserstoffe ausgeschieden werden. Die Untersuchungen werden stufenweise bei etwa $1-2^{\circ}\text{C}$ tieferer Temperatur wiederholt, bis die Filtrierzeit über 60 Sek. dauert.

Prüffehler: ± 3 Sekunden.



88000

Abschrift/Wk

Ruhrchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holten

Entwurf des Heereswaffenamtes

000922

DVM Ro

September 1942

Die Bestimmung der Filtrierbarkeit von
Dieselkraftstoffen im HWA-Filtriergerät

D I N
Entwurf 2
53767

Zweck der Prüfung

1. Die Filtrierbarkeit ist zu prüfen, weil Dieselkraftstoffe zu-
weilen - besonders in der Kälte - Stoffe ausscheiden, die die
Kraftstofffilter von Dieselmotoren verstopfen und die ausrei-
chende Kraftstoffförderung unterbinden.

Masseinheit

2. Filtrierzeit von 200 cm³ Kraftstoff bei einer bestimmten
Temperatur, gemessen in Sekunden.

Prüfgerät (HWA-Filtriergerät)

3. Das Prüfgerät besteht aus dem Gefäß e und dem mit Schliff c
aufgesetzten Kugelrohr a, b, d. Das zur Aufnahme des zu prüfen-
den Kraftstoffes dienende Gefäß e befindet sich in dem mit
Thermometer versehenem Kältebad s und kann durch das Knierohr
g unter Zwischenschaltung der Hähne h und i wahlweise mit der
Saugvorrichtung p (Saugflasche), r (Entlüftungshahn), u. (Hand-
pumpe) oder mit den Waschflaschen v (Schwefelsäure) und m
(Chlorkalzium) verbunden werden. Die Waschflaschen v und m
dienen zur Trocknung der angesaugten Luft. Das Kugelrohr a, b, d
ragt mit dem unteren Teil in das Gefäß e hinein und trägt bei
d eine Verschraubung zur Aufnahme einer Siebplatte, die aus
10-facher Kupfergaze mit 0,1 mm Maschenweite besteht und eine
freie Filtrierfläche von 6 mm Durchmesser besitzt. Die 200 cm³-
fassende Kugel b stellt das Messgefäß dar und besitzt bei t
eine Strichmarke. Die darüber angeordnete Kugel a von 400 cm³

Durchschrift

- 2 *

Inhalt dient als Auffanggefäß und ist unter Zwischenschaltung des Manometers c und des Hahns q mit den Waschflaschen w (Schwefelsäure) und n (Chlorkalzium) verbunden.

Prüfverfahren:

4. Ermittlung der Filtrierzeit bei einer bestimmten Temperatur (Filtrierbarkeit)

Der zu untersuchende Kraftstoff wird bei Zimmertemperatur durch ein Faltenfilter in das Gefäß e bis zur Strichmarke f (250 cm^3) eingefüllt. Das Faltenfilter hält anhaftendes Wasser und feste Schwebestoffe zurück. Nach dem Einsetzen des Kugelrohres a, b, d und des Thermometers l in die Schliffe c und k wird zur Durchmischung ein schwacher Luftstrom durch den Kraftstoff gesaugt. Hierzu wird mit der Handpumpe u in der Saugflasche p ein Unterdruck erzeugt, der zu seinem Ausgleich einen durch Hahn h regelbaren Luftstrom durch den Kraftstoff ansaugt. Die Handpumpe u kann durch eine Wasserstrahlpumpe ersetzt werden, wobei die Herstellung eines Unterdruckes in der Saugflasche p entfällt. Das Kältebad s wird mit Spiritus bis etwa 3 cm über die Strichmarke f des Gefäßes e gefüllt und durch Zugabe fester Kohlenäure so abgekühlt, dass der Temperaturunterschied zwischen Kältebad und Kraftstoff 3°C nicht überschreitet. Nach Erreichung der vorgeschriebenen Kraftstofftemperatur ist auch die Badtemperatur übereinstimmend einzustellen und so zu belassen. Durch Schliessung des Hahns q und verstärktes Ansaugen wird ein am Manometer o abzulesender Unterdruck von 400 mm erzeugt, worauf der Hahn h ebenfalls zu schliessen und der Hahn i auf die Waschflaschen v und m

umzuschalten ist. - Durch ruckartige Öffnen des Hahnes h wird der temperierte Kraftstoff durch das bei d angeordnete Filter in die Messkugel b und über die Strichmarke t in die Auffangkugel a gesaugt. Die Zeit, die der Kraftstoff bis zur Erreichung der Strichmarke t benötigt, wird mit der Stoppuhr gemessen und stellt die Filtrierzeit dar. Durch Öffnung des Hahnes q wird der Unterdruck im Gerät ausgeglichen und der Kraftstoff zum Rücklauf in das Gefäß e gebracht. Der Rücklauf kann mit der Saugvorrichtung beschleunigt werden.

Der Messvorgang ist mit der gleichen Kraftstoffmenge bis zur Übereinstimmung der einzelnen Messungen zu wiederholen.

5. Ermittlung der Grenztemperatur der Filtrierbarkeit

Der zu prüfende Kraftstoff wird mittels Luft in gleichmässiger Bewegung gehalten und wie unter 4. angegeben, soweit abgekühlt, bis eine Probemessung der Filtrierzeit etwa 60 Sekunden ergibt.

Zur einwandfreien Erfassung der 60-Sekunden-Grenze ist die Kraftstofftemperatur nochmals um 3-5°C zu steigern, worauf erneute langsame Abkühlung erfolgt. Nach jedem Grad Abkühlung ist die Temperatur - unter ständiger, gleichmässiger Bewegung des Kraftstoffes - mehrere Minuten lang konstant zu halten und anschliessend die Filtrierzeit zu messen. Die Messungen sind bei gleicher Temperatur bis zur Übereinstimmung zu wiederholen. ~~Zu beachten ist, dass bei stärkerer Unterkühlung~~ vermehrte Ausscheidungen im Kraftstoff auftreten, die zunächst geräusere Streuungen der Messzeiten hervorrufen.

Sobald nach weiterer stufenweiser Unterkühlung des Kraftstoffes

152000 000925

- 4 -

Ruhrwerke Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holten

übereinstimmende Filtrierzeiten gemessen werden, die die
eben
Dauer von 60 Sekunden überschreiten, ist die Grenz-
temperatur der Filtrierbarkeit erreicht.

Filtrierzeiten von mehr als 60 Sekunden gelten als unendlich
gross.

Prüffehler: + 3 Sekunden

Molekulargewichtsbestimmung nach Raoult

Man bestimmt zunächst den genauen Schmelzpunkt der verwendeten Camphersorte (ca. 174°), dann schmilzt man einige mg Substanz mit der 10-fachen Menge des Camphers in einem sehr kleinen, mit Natrium und Schwefelsäure gereinigten, tarierten Proberröhrchen vorsichtig durch Eintauchen in ein etwa 200° heißes Bad zusammen, mischt mit einer Stricknadel durch, nimmt den erstarrten Schmelzkuchen heraus und mischt die Masse in einer kleinen Reibschale mittels eines Mikro-Nickelpatels nochmals innig durch, um eine Entmischung, wie sie einige Substanzen zeigen, zu verhindern. Dann bestimmt man den Schmelzpunkt in einem dünnwandigen Röhrchen von 2-3 mm Lumen, das unten nicht, spitz, sondern halbrund auslaufen soll. Das Schmelzgut muß gut und nicht höher als 1-2 mm eingestampft sein.

Die Mischung scheidet schon unterhalb des Schmelzpunktes wie taunendes Eis aus, sie zeigt dann ein zartes Krystallskelett. Das Verschwinden des letzten Kryställchens am Boden bezeichnet den richtigen Schmelzpunkt.

Beim Abkühlen des Apparates erscheinen in der Lösung etwa 1° unter dem Schmelzpunkt Sternehen des Camphers. Durch Wiederschmelzen erzielt man eine vorzügliche Kontrolle.

Die Berechnung des Molekulargewichtes geschieht nach folgender Formel:

$$M = \frac{100 \cdot p \cdot K}{d \cdot g}$$

M = Molekulargewicht

K = Konstante des Camphers (400)

g = mg angewandte Menge Campher

d = Erniedrigung des Schmelzpunktes

p = mg angewandte Menge des zu bestimmenden Produktes

Beispiel

5,7 mg Naphthalin in 68,2 Campher gaben 40° Erniedrigung des Schmelzpunktes.

$$M = \frac{100 \cdot 5,7 \cdot 400}{40 \cdot 68,2} = 127,5 \text{ gef. Mol.Gew.}$$

Berechnet f. $C_{10}H_8$ Mol.Gew. 127

no 2/16
, den 5. Okt. 1940

Chlorbestimmung in den dechlorierten Paraffinen

In einem 250 cm³ Destillierkolben werden 30 g K₂Cr₂O₇ eingewogen. Dazu kommen noch 0,6 - 0,9 g des zu untersuchenden Produktes. In zwei hintereinander geschalteten Waschflaschen werden je 50 cm³ 10 %ige KOH-Lösung vorgelegt.

Durch einen Tropftrichter läßt man nun ca. 50 cm³ 100-%ige H₂SO₄ zu dem K₂Cr₂O₇ zufließen und erhitzt langsam bis zum Beginn der Reaktion. (Die Reaktion beginnt zwischen 75 - 85°C). Nach Beendigung der Hauptreaktion läßt man noch einmal 50 cm³ H₂SO₄ zufließen und erhitzt das Ganze (K₂Cr₂O₇ + H₂SO₄ + Paraffin) 3 - 4 Stunden auf eine Temperatur von 150°C. Die bei der Reaktion und später sich abspaltende HCl wird durch einen leichten N₂- oder Luftstrom in die Waschflaschen übergetrieben.

Bei chlorierten Produkten muß eine entsprechend stärkere KOH-Lösung vorgelegt werden.

Aufarbeitung der KOH-Lösung:

Die KOH-Lösung wird mit HNO₃ angesäuert, wenn nötig filtriert. Die saure Lösung wird aufgeköcht und dann mit AgNO₃ gefällt. Nach der Fällung nochmal kurz aufkochen und dann etwas absitzen lassen. Man filtriert durch einen gewogenen Glasfiltertiegel, wäscht mit HNO₃-haltigem Wasser nach und läßt den Tiegel dann 3/4 - 1 Std. im Trockenschrank stehen. Anschließend läßt man den Tiegel abkühlen und wiegt dann zurück.

Ausrechnung

$$\frac{\text{Auswaage} \times 2,474 \times 100}{\text{Einwaage}} = \% \text{ Cl}$$

000928

Rudolf-Meyer-Alkylengesellschaft
Eberhausen-Stollern

,den 9. Okt. 1940.

V/Sche

Betrifft : Harzbestimmung in Gasen.

Zum Nachweis von Harzbestandteilen in Gasen benutzt man Formaldehyd-Schwefelsäure folgender Konzentration : 1 Vol.-Tl. 40 %ige Formaldehyd + 30 Vol. -Tle. konzentrierte Schwefelsäure. Die Vergleichslösung besteht aus einer Lösung von 20 g Eisenalau in 100 cm³ destilliertem Wasser.

Zur Bestimmung legt man 5 - 10 cm³ der Formaldehyd-Schwefelsäurelösung in einem Acetylenröhrchen vor und leitet das Gas mit einer Geschwindigkeit von einer Blase pro Minute durch die Lösung. Nach Feststellungen auf den Fischerwerken beträgt die Harzmenge 1 g pro m³, wenn die Lösung in einer Minute kräftig gebräunt wird.

Dabei ist aber zu beachten, daß ungesättigte Kohlenwasserstoffe oberhalb C₄ auch Benzol, die Lösung ebenfalls bräunen. Man muß für eine Harzbestimmung auch den Kondensatgehalt der Gase ermitteln. Die Schädigung an Aktivkohle wird am besten durch einen Versuch ermittelt.

Literatur Riese Brennstoffchemie 1940 Seite 25
und folgende.

V

Verdampfungsrückstand (Harzgehalt)

100 ccm Kraftstoff werden in einer bis zum Kraftstoffspiegel von Dampf umströmten Glasschale (Jenaer Glas, halbkugelförmig, 10 cm Durchmesser, Höchstgewicht 50 g) auf dem Wasserbad verdampft, wobei ein Luftstrom von solcher Stärke auf den Kraftstoff aufgeblasen wird, daß dieser in längstens 20 Minuten verdampft ist. Danach ist die Glasschale mit Rückstand 1 1/2 Stunden in einem Trockenschrank bei 110°C zu trocknen, in einem Chlorcalciumexsikkator 45 Minuten erkalten zu lassen und zu wiegen.

Überschreitet die gefundene Harzmenge die zulässige Grenze, so ist die Glasschale mit Rückstand weitere 20 Minuten bei 220 C zu trocknen und wie vor zu behandeln.

Ist bei bleihaltigen Kraftstoffen die zulässige Harzmenge überschritten, so wird der Rückstand mit Benzol-Alkohol (2:1) aufgenommen und die filtrierte Lösung eingedampft. Der nun bleifreie Rückstand wird wie oben getrocknet und gewogen. Bei der Durchführung der Prüfung ist das unmittelbare Auftreffen von Sonnenlicht auf Kraftstoffprobe und Rückstand zu verhindern. Der Harzgehalt wird ausgedrückt in mg/100ccm.

Harz und Asphalt.

10g Oel werden in eine 250 cm³ fassende Steilbrustflasche mit eingeschliffenem Glasstopfen eingewogen und mit 100 cm³ Normalbenzin versetzt. Diese Lösung wird portionsweise mit einem gleichmässigen trockenen Gemisch aus den folgende Bleicherdesorten: Terrane Spezial, Terrana Extra und Terrana A Superior derart versetzt, daß man bis zur rotbraunen Färbung je 5g und dann - bis zum Erreichen der Farbe der Standardlösung 2-3,2 oder 1g zugibt. Nach jeder Zugabe wird umgeschüttelt und dann läßt man die Bleicherde absitzen, um in der klaren Oellösung das Aussehen zu prüfen und mit der Standardlösung zu vergleichen. Bei gefetteter Oelen vollzieht sich das Absitzen der Bleicherde etwas langsamer, die Oellösung bleibt längere Zeit trübe, sodaß der Vergleich der Farben erschwert ist. Ist der Farbton (Farbhelligkeit) erreicht, läßt man noch eine Stunde stehen und filtriert dann durch eine Schott-Glasfilternutsche 11 a G 4. Das der Bleicherde anhaftende Oel wird dann fünfmal mit je 50 cm³ Normalbenzin quantitativ ausgewaschen. Nach Durchfluß von je 50 cm³ wird die Bleicherde getrocknet und nach Aufhebung des Vacuums mit einem Spatel gründlich aufgelockert und verrieben.

Nach dem Auswaschen des Oeles aus der Bleicherde werden anschließend die Harze und Asphalte aus der Bleicherde mit je 50 cm³ einer Mischung von Benzol-Alkohol 1:1 bis zur schwach hellbraunen bis farblosen Färbung ausgewaschen. Wie bei der Benzin-Auswaschung ist auch bei dem Auswaschen der Harze und Asphalte darauf zu achten, daß die Zugabe von je 50 cm³ Lösungsmittelgemisch die Bleicherde gut verrührt wird (~~Klumpchen mit Spatel verteilen~~).

Nach jeweiligen Verrühren der Bleicherde mit dem Lösungsmittel läßt man einige Minuten, ohne zu saugen, absitzen, um dann völlig trocken zu saugen.

Das gesammelte Lösungsmittelgemisch mit den extrahierten Harzen und Asphalten wird in einer gewogenen Aluminiumschale von 10 cm Durchmesser, 4 cm hohen und 0,5

mm starken Wänden abgedampft (Die gesammelten Benzinlösungen, die das Oel enthalten, können in gleicher Weise behandelt werden.)

Im Tropenschrank werden die Harze und Asphalte bei 105°C 15 Minuten getrocknet. Wägung nach Abkühlung im Exsikkator. Gewichtszunahme der Al-Schale auf 100g Ausgangsöl bezogen ergibt die Gesamtmenge an Harzen und Asphalten in %.

Die Summe des extrahierten Oeles und der extrahierten Harze und Asphalte darf 99,5% nicht unter- und 100% nicht überschreiten.

Zur Filtration werden Saugflaschen mit eingeschliffenem Filterstutzen verwendet. Zur Entspannung des Vacuums ist es vorteilhaft, dem Schlauch zur Saugpumpe einen Zweiweghahn zwischenzuschalten.

Verdampfbarkeit.

Die Verdampfbarkeit wird im Verdampfungsprüfer des Heereswaffenamtes ermittelt.

Der Verdampfungsprüfer besteht aus dem Verdampfungstiegel mit aufschraubbarem Deckel mit Ableitungsrohr, dem elektrisch beheizten Metallblock, dem Meßthermometer, der Heizdrahtvacuumschütze, dem Vorschaltwiderstand, der Woulff'schen Flasche, dem beiderseits offenen mit Wasser gefüllten Manometer und einer Saugpumpe. Die schnellere Wärmeübertragung auf den Tiegel und die Thermometer wird durch Wood-Metall erreicht.

Zur Prüfung wägt man in den Tiegel 65 g Öl ein, schraubt den Deckel auf und setzt den so vorbereiteten Tiegel in das vorher auf 250°C gebrachte Metallband. Man verbindet darauf das Ableitungsrohr durch ein kurzes Gummistück mit dem T-Stück der Woulff'schen Flasche. Man erhitzt das Öl 1 Stunde auf 250°, wobei man durch drei im Deckel befindliche Bohrungen saugt, den man so reguliert, daß die Wasserspiegel-Differenz im Manometer, das mit der Woulff'schen Flasche verbunden ist, 20 mm beträgt. Nach Versuchsende wird der Tiegel herausgenommen, das anhaftende Wood-Metall quantitativ durch Abwischen entfernt und in eine Schale mit kaltem Wasser gestellt. Nach Temperaturengleich wird der Tiegel (ohne Deckel) zurückgewogen. Der Gewichtsverlust in Prozent ergibt die Verdampfbarkeit.

Bei dieser Arbeitsweise ist folgendes zu beachten:

- a) Genaueste Einhaltung der Wasserspiegeldifferenz
- ~~b) Zur einwandfreien Wärmeübertragung muß der Kontaktthermometer-Stützen mit ca. 15g, das Aufnahmegefäß für den Tiegel immer mit 200 g Woodmetall gefüllt sein; d.h. die Menge muß ausreichend genug sein, um den Tiegel nach dem Einsetzen bis zum Einsetzrand mit Wood-Metall zu umgeben~~
- c) Die Verbindungen zwischen dem Ableitungsrohr des Tiegels und dem T-Stück, bzw. zwischen dem Manometer und dem T-Stück müssen in Richtung des Ableitungsrohres des Tiegels oder des Manometers ausgeführt sein. - Nur kurze Schlauchverbindungen werden

- d) Das Einsetzen des Tiegels geschieht bei 250° , wobei man für die ersten 3-5 Minuten den Knopf des Vorschaltwiderstandes nach oben dreht, um ihn danach in die Mitte zurückzudrehen und ihn dann über den ganzen Versuch dort zu belasten.
- e) Die Kontrolle der Temperatur erfolgt am Meßthermometer und nicht am Kontaktthermometer. Größere Temperaturschwankungen als $\pm 1^{\circ}$ dürfen nicht auftreten.
- f) Zur besseren Ablesung färbt man das Wasser des Manometers an.
- g) Das Gerät ist peinlichst sauber zu halten; am Deckel kondensierte und nicht mitgewogene Ölreste gelten als verdampfte Öl und werden mit Benzol-Alkohol entfernt. Die Löcher des Tiegel-Deckels müssen immer frei und sauber sein.

Unterlage zu Punkt 1) der Tagesordnung für die Sitzung des Technischen Ausschusses der Treibgas-Vereinigung und zu Punkt 2) der Tagesordnung für die Mitglieder-Versammlung der Treibgas-Vereinigung am 21.10.1940.

Analysiermethode

Änderung der Methode zur Feststellung des Schwefelgehaltes.

000934

Zwischen einem Mitgliederwerk und uns bestanden Differenzen bezüglich der Qualität des zur Ablieferung gebrachten Treibgases in Hinsicht auf die Höhe des im Treibgas enthaltenen Schwefels. Wenngleich das Werk sich der Berechtigung der Reklamation nicht verschliessen konnte, so glaubte es doch Zweifel an der Richtigkeit der Analyse-methode, wie sie zurzeit zur Bestimmung des elementaren Schwefels im Treibgas vorgeschrieben ist, äussern zu müssen.

Das Prinzip der heutigen gültigen Methode zur Bestimmung des elementaren Schwefels im Treibgas ist folgendes:

Das Treibgas wird aus der zu prüfenden Flasche in kleine Versuchsflaschen überführt und darin zur Wägung gebracht. Das Treibgas wird aus der Versuchsflasche in ein auf einem siedenden Wasserbad befindlichen Kölbchen geleitet und dort verdampft. Der Rückstand, der neben Öl den elementaren Schwefel enthält, wird mittels Salpetersäure und Magnesiumoxyd oxydiert, die gebildete Schwefelsäure mit Bariumchlorid gefällt und aus dem gebildeten Bariumsulfid der im Treibgas enthaltene elementare Schwefel berechnet.

Nach Auffassung des Werkes sind die nach dieser Methode gefundenen Ergebnisse zu hoch, denn

- 1.) wird in der Versuchsflasche durch den nie auszuschliessenden Luft-Sauerstoff unter gleichzeitigem katalytischem Einfluss des Eisenoxyds in der Flasche neuer elementarer Schwefel gebildet und
- 2.) läge bei der Oxydation des Rückstandes die Gefahr vor, dass auch harmlose Schwefel-Inhaltsstoffe des Rückstandes bei der Oxydation mit Salpetersäure zu Schwefelsäure oxydieren und höheren Gehalt an elementarem Schwefel vortäuschen würden.

Hier durchgeführte Versuche haben ergeben, dass die Methode tatsächlich unzuverlässig arbeitet, allerdings in den seltensten Fällen zu hohe, meist dagegen zu niedrige Werte ergibt, und zwar dadurch, dass ein Teil

des elementaren Schwefels bei der lebhaften Verdampfung des Treibgases trotz vorgeschalteten Wattefilters mitgerissen wird und sich so der Bestimmung entzieht und dass überdies die Schwefelsäurefällung, sofern man den Niederschlag nicht sehr lange absetzen lässt, nicht vollständig ist.

Im weiteren Verlauf der durchgeführten Arbeiten wurde eine Analysenmethode entwickelt, welche die vorstehend beschriebenen Mängel vermeidet. In der Anlage geben wir eine Vorschrift zur Durchführung der neuen Untersuchungsmethode, die darin besteht, dass der elementare Schwefel mittels Quecksilber in Quecksilbersulfid übergeführt wird. Aus der Menge des Quecksilbersulfidniederschlages wird in bekannter Weise der Gehalt an Schwefel ermittelt. Die nach dieser Methode ermittelten Ergebnisse liegen im Durchschnitt etwa 50 % höher als die nach der alten-Methode gefundenen Werte. Die Richtigkeit dieser Werte ist durch zahlreiche Beleganalysen erwiesen.

Die Geschäftsführung beantragt daher:

- 1.) Der Technische Ausschuss möge beschließen, der Mitgliederversammlung vorzuschlagen, die heute gültige Methode zur Bestimmung des elementaren Schwefels im Treibgas für ungültig zu erklären und die neue vorgeschlagene Methode verbindlich einzuführen und
- 2.) mit Rücksicht darauf, dass die neue Methode den a-Schwefelgehalt schärfer erfasst, mit der Einführung der Methode aber keine schärferen Bedingungen für das Treibgas eingeführt werden sollen, den zulässigen Gehalt des elementaren Schwefels im Treibgas von 0,1 mg auf 0,15 mg/100 g Treibgas zu erhöhen.

1 Anlage

Untersuchungsmethode zur Bestimmung des elementaren Schwefels
in Treibgas

1.) Prinzip:

Das zu untersuchende Treibgas wird aus der Flasche in ein Spezial-Dewar-Gefäß überführt, zur Wägung gebracht und verdampft. Der den elementaren Schwefel enthaltende Rückstand wird mit Reinbenzol aufgenommen und durch Schütteln mit Quecksilber in Quecksilbersulfid umgewandelt. Das entstandene Quecksilbersulfid wird mit Salzsäure sersetzt, der sich entwickelnde Schwefelwasserstoff in eine Jodlösung geleitet und durch Titration bestimmt.

2.) Apparatur:

a) Abdampfgefäß

Als Abdampfgefäß dient ein zylindrisches Gefäß von ca. 50 mm ϕ und ca. 250 mm Länge, dassich nach oben hin verjüngt und am oberen Ende ein eingeschliffenes Ableitungsrohr trägt. (Siehe Maßsk



Das Gefäß ist nach Art eines Dewar-Gefäßes mit einem zweiten Mantel umschlossen, der durch einen am oberen Ende angebrachten Hahn evakuiert werden kann, so dass der Mantel sowohl im luftgekühlten als auch im evakuierten Zustand benutzt werden kann. Vor der Abfüllung wird die Flasche (doppelwandig, luft-taucht) in flüssige Luft getaucht, so dass eine gute Kälteübertragung auf das innere Gefäß gegeben ist, dieses somit nach kurzer Zeit die Temperatur der flüssigen Luft annimmt. Mittels des aufgeschliffenen Ableitungsrohres wird das Verdampfungsgefäß mit einer kleinen Waschflasche verbunden, die mit etwas Benzol beschickt ist, um die entweichenden Gase noch einmal zu waschen und damit jeglichen Schwefelverlust auszuschneiden.

b) Ein Schüttelzylinder von ca. 50 ccm Inhalt ohne Verengung am Hals mit eingeschliffenem Stöpsel.

c) Zeretzungsgekölbchen

Ein Rundkolben von 150 ccm Inhalt mit kurzem Hals und eingeschliffenem, federgehaltenem Gasstöpsel und einem dicht über der Kugel befindlichem seitlichen Ableitungsrohr.

d) Eine Bunsen-Retorte von 500 ccm Inhalt.

3.) Durchführung der Untersuchung:

Das zu untersuchende Treibgas wird durch eine mittels flüssiger Luft gekühlte Rohrschlange aus der Originalflasche in das Verdampfungsgefäß eingeführt. Während der Einfüllung befindet sich das Gefäß, Mantel lufttchtig, in flüssiger Luft. Nachdem etwa 100 - 150 g Treibgas eingefüllt sind, wird der Doppelmantel mit Hilfe einer gut gehenden Ölpumpe evakuiert. Man nimmt das Gefäß aus der flüssigen Luft heraus, taucht es kurz in hochprozentigen Alkohol, trocknet schnell und bringt zur Wägung

Nach der Wägung schliesst man die Waschflasche, die mit etwa 20 ccm Benzol beschickt ist, an und lässt zunächst bei evakuiertem Mantel verdampfen. Wenn der größte Teil des Gases verdampft ist, wird in den Doppelmantel langsame Luft eingelassen. Sollte dabei eine zu heftige Gasentwicklung eintreten, was in der dahintergeschalteten Waschflasche festgestellt werden kann, so kühlt man das Gefäß

etwas ab. Zur restlosen Verdampfung des Treibgases wird das Gefäß zum Schluss in warmes Wasser gestellt.

Der im Verdampfungsgefäß verbliebene Rückstand wird mittels des in der Waschflasche enthaltenen Benzoles gelöst. Die Lösung wird in den Schüttelzylinder gegeben. Sowohl das Verdampfungsgefäß als auch die Waschflasche wird mit Reinstenzol nachgespült und die Spülflüssigkeit ebenfalls in den Schüttelzylinder gegeben. Insgesamt soll eine Flüssigkeitsmenge von 40 - 50 ccm dabei anfallen.

Man gibt eine Menge von 2 - 3 ccm Quecksilber in den Schüttelzylinder und schüttelt 10 - 15 Min. kräftig durch. Nach dieser Zeit ist der vorhandene Schwefel in Quecksilbersulfid umgewandelt. Der Niederschlag wird mit dem Quecksilber durch ein Filter von 7 cm \varnothing filtriert. Sollte das Benzol nicht klar durchlaufen, gibt man die erste Menge noch einmal durch dasselbe Filter zurück. Im Schüttelzylinder verbliebene geringe Mengen Quecksilbersulfid werden mit einer etwa 1%igen Salzsäure aufgenommen und durch ein besonderes Filterchen abfiltriert und nachgewaschen. Das in dem Hauptfilter befindliche unveränderte Quecksilber wird durch Durchstechung des Filters mit einer Nadel abgelassen und kann von neuem benutzt werden. Nach kurzem Trocknen werden die beiden Filter in das Zersetzungskölbohen gegeben. Das Kölbohen ist mit einer 25 ccm Pipette verbunden, die in eine Bunsenretorte eingetaucht ist. (Siehe Abbildung).



Als Vorlage verwendet man eine je nach dem vorliegenden Gehalt abgemessene Menge $n/100$ Jodlösung, die mit Wasser verdünnt wird. Die erforderliche Wassermenge ist so zu bemessen, dass bei der Umkehrung, wie die Abbildung zeigt, die Retorte gefüllt bleibt. Zur Darstellung des Quecksilbersulfids gibt man dann in das Kölbchen ca. 50 ccm konzentrierte Salzsäure, verschliesst schnell und erhitzt die Flüssigkeit zum Sieden. Solange noch Luftblasen aus der Röhre entweichen, zieht man die Retorte so weit zurück, dass die Luft durch den Retortenhals, aber immer noch durch die Flüssigkeit entweichen muss. Sobald der größte Teil der Luft entfernt ist, schiebt man die Pipette so weit in die Retorte, dass das entweichende Gas in der Retortenblase aufsteigt. Das Erhitzen erfolgt so lange, bis eine schwache Bräunung der Flüssigkeit in dem Zersetzungskölbchen eintritt. Ein zu langes Destillieren ist nicht ratsam, weil sonst Jod aus der Vorlage, wenn auch in geringen Mengen, durch die Erwärmung im Retortenhals entweichen könnte. Nachdem die Destillation beendet ist und das Absorptionsgeräusch der aufgenommenen Salzsäure nachgelassen hat, stellt man die Erhitzung ein und zieht die Pipette langsam aus der Retorte. Den Retorteninhalt spült man dann in einen Erlenmeyerkolben von 750 ccm Inhalt und titriert das nicht verbrauchte Jod mit einer $1/100$ n Thionylfärbung zurück. Aus den verbrauchten Jodmengen wird dann der Gehalt an Schwefel berechnet:

$$\text{Verbrauchte ccm } \frac{n}{100} \text{ Jodlösung} \times 0,00016 = \text{g S/100 ccm Treibgas}$$

Eingewogene Menge Treibgas.

Das destillierte Wasser muss vollkommen nitrit- oder nitratfrei sein, da sonst ungenaue Resultate erhalten werden. Man prüft das Wasser durch Hinzugabe einer geringen Menge Jodkalium, verdünnter Schwefelsäure und Stärkelösung auf den Nitratgehalt. Tritt nach 10 - 15 Minuten keine Bläunung der Lösung auf, dann kann das Wasser für die Untersuchung verwendet werden.

000940

Rheinischen Alkylgesellschaft
Oberhausen Station

, den 23. August 1940

Sche

Herr Chemiker - W. Müller

Prüfung der aus Fetten usw. hergestellten Produkte a Seifen.

Wassergehalt, indirekt oder durch Bestimmung des Gewichtsverlustes einer mit ausgeglühtem Sand oder dgl. aufgelockerten 5 g Durchschnittprobe nach langsamen Trocknen bis 105° . Oder 5-20 g Seife mit 4-8 cm mit entwässertem Natriumsulfat vorgetrockneten Benzo erhitzen und destillieren. Nach klarer Schichtentrennung in der Vorlage oder graduierten Destillieraufsatz Wassermenge prozentual umrechnen.

Gesamtfettgehalt: 5-10 g in Wasser durch Erwärmen lösen und Fettsubstanz mit verdünnter Schwefelsäure ausfällen. Säure im Überschuss zugeben, bis Methylorange bleibend rot gefärbt. Abgeschiedene Fettsäuren durch weiteres Erwärmen klären und mit einer der angewandten Substanzmenge annähernd gleichen Menge Paraffin versetzen falls Fettsäuren nach Erkalten nicht fest. Abgeschiedene Fett usw. Kuchen abheben, durch mehrmaliges Umschmelzen über heißem Wasser nachwaschen, erkalten lassen und nach dem Abtupfen anhaftender Wassertröpfchen bzw. Trocknung wägen. Zur Gewinnung der reinen Fettsäuren diese anstatt mit Paraffin mit Trichloräthylen, Petrol oder Äthyläther aufnehmen und im Scheidetrichter nach gründlichem Durchschütteln trennen und untere wässrige Lösung in zweiten Scheidetrichter ablassen. Hier erneut mit Petroläther nachwaschen. Ätherauszüge vereinigen und bei niedriger Temperatur oder bei Anwesenheit ungesättigter Fettsäuren im Kohlensäurestrom eindunsten. Eventuell vorherige Trocknung mit entwässertem Natriumsulfat, das dann später mit Äther fettfrei auszuwaschen ist. Ermittlungen der Fettsubstanz unter gleichzeitiger Bestimmung des Alkaligehalts und Füllmittels in besonderen Apparaten (Huggenbersche Scheideburette Spielscher Seifenanalysator, Lüringsche Bürette, Apparat Röhrig.)

Bei den Seifenpulvern abgeschiedener Fettsäuren nicht mit Paraffin aufnehmen, da sonst sich unter der Fettschicht ansammelnde und im Paraffinkuchen verbleibende Trübstoffe mitgewogen werden, und bei der für die Analyse anzuwendenden geringen Substanzmenge der ermittelte Fettgehalt zu groß. Längeres und starkes Durchschütteln im Scheidetrichter mit dem flüchtigem Lösungsmittel gerade bei Seifenpulver zwecks scharfer Trennung eventuell unter Salzzusatz unbedingt erforderlich. Mischungsverhältnis der Kern und Leimfette im Seifenansatz bei Abwesenheit oder noch vorher. Entfernung der

etwaigen Harzgehalte und unverseifbarer Zusätze aus V.Z. der Gesamtfettsäuren.

$\frac{(250 - V.Z. \text{ Gs.}) \cdot 100}{250 - 200} = \text{Fettsäuren der Kernfette.}$

$\frac{(V.Z. \text{ Gs.} - 200) \cdot 100}{250 - 200} = \text{Fettsäuren der Leimfette.}$

In diesen Formeln bedeutet 250 die mittlere V.Z. der Leimfette, Fettsäuren, 200 die der Kernfett-Fettsäuren.

Gesamtkaligehalt: Durch Verwendung überschüssiger $N/2 H^2 SO^4$ bei vorstehender Gesamtfettbestimmung und Zurücktitrieren der zu Neutralisation nicht verbrauchten Menge in dem von den Fettsäuren befreiten wässrigen Anteil mit Lauge unter Verwendung von Methyorange als Indikator.

1 ccm n/1 Säure = 0,04006 g NaOH = 0,0311 g Na^2O

= 0,05611 g KOH = 0,0473 g K^2O

= 0,03691 g $Ca(OH)$ = 0,02793 g CaO

Gesamtkaligehalt bei Natronseifen = $\frac{1.55 \cdot \text{verbrauchte } n/2 \text{ Säure } \%}{\text{g Substanz}}$

bzw. K^2O .

Gebundenes Alkali $\frac{1.55 \cdot a}{\text{Einwaage}}$ ber. als Na^2O bzw. $\frac{1.905 \cdot a}{\text{Einwaage}}$

ber. als K^2O , wobei a = der zur Verseifung der Gesamtfettsäuren verbrauchten Menge n/2 NaOH bzw. KOH entspricht.

Ätzalkaligehalt: Seife in 5-10 facher Menge durch Destillation über NaOH entwässert und kurz vor Verwendung neutralisierten Alkohol lösen und nach Abfiltrieren des Unlöslichen (Alkalikarbonat, Füllmittel) nach Zugabe von Phenolphthalein (Rotfärbung zeigt freies Alkali, Farblosigkeit, Neutralität oder Säuregehalt der Seife an.) mit n/10 HCl titrieren. Freies Alkali bei Natronseifen = 0,4 Säureverbrauch. ber. als NaOH, bei Kaliseifen 0,56 als Faktor. Einwaage.

Oder Bestimmung des freien Alkaligehaltes durch Lösen der Seife in 20-50 facher Menge Wasser und Fällung mit heißer konz. $BaCl^2$ Lösung 30:100 Barytseife abfiltrieren und Filtrat nach Zusatz von Phenolphthalein mit n/10 HCl titrieren, bei Schmierseifen 5 g in 50 ccm neutralisiertem Alkohol am Rückfußkühler lösen. In erkaltete Lösung 5 g entwässertes Na^2SO^4 in P einrühren mit n/10 alkohol. HCl titrieren.

, den 23. August 1940

Sche

Rechnung von T. Goldschmidt & Co.

Bestimmung des Fettsäuregehalts von Fettsäurelaugen.

200 g der zu untersuchenden Lauge werden in einem Scheidetrichter so lange mit 50 % iger Schwefelsäure versetzt, bis Kongopapier kräftig gebläut wird. Nach dem Absetzen, am besten über Nacht, werden die Fettsäuren abgetrennt und gewogen. Eine mitunter auftretende Zwischenschicht von Fettsäuren und wässriger Lösung wird gesondert behandelt. Sie wird so lange mit Äther versetzt, bis eine Trennung erfolgt. Von der ätherischen Lösung wird der Äther abgedampft; das Gewicht des Rückstandes wird der Hauptmenge zugezählt.

Die Rohfettsäuren enthalten noch Wasser und unverseifbare Stoffe. Der Wassergehalt der Rohfettsäuren wird in 20-30 g nach der bekannten Methode von Marcusson (Holde) Kohlenwasserstoffe und Fette, 6 Auflage 1924 S. 95) durch Destillation mit Xylol bestimmt. Der Wassergehalt in den Rohfettsäuren ist keine konstante Größe, sondern wird jeweils umso geringer, je länger man die abgeschiedenen Fettsäuren stehen läßt. Es ist daher zweckmäßig, die Wasserbestimmung unmittelbar nach der Abtrennung der Rohfettsäuren vorzunehmen.

Zur Bestimmung des Unverseifbaren werden 25 g der Fettsäurelauge mit 25 cm³ Alkohol versetzt und unter Nachspülen mit 50 % igem Alkohol und etwa 50 cm³ Petroläther (30-50°) in einem Scheidetrichter übergeführt und wiederholt mit 50 cm³ Petroläther ausgeschüttet (ca. 3-4 mal) bis die letzten Petrolätherauszüge wiederholt nicht mehr gelb gefärbt sind. Die vereinigten Petrolätherauszüge werden 3 mal mit je 15 cm³ 50 % Alkohol, dem eine Spur Alkali zugesetzt ist, ausgeschüttet. Die Waschflüssigkeiten werden nach einmaligem Ausschütteln mit Petroläther zu der Seifenlösung hinzu gefügt. Die hierauf in gewogenen Kölbchen eingedampften, oft Wassertröpfchen enthaltenden Petrolätherlösungen, werden mit 5-8 cm³ absolutem Alkohol verrührt und bis zum Verschwinden des Alkoholgerüches erwärmt. Der Rückstand wird je 5 Min. lang bei 100° bis zur anähernden Gewichtskonstanz getrocknet.

Ungefähr nach Methode von Spitz und König Holde Seite 114.

, den 23. August 1940

Sche

Nachweis von Benzol in Kraftstoffen Runge'sche Reaktion.

Es werden 7 Tropfen HNO_3 mit 7 Tropfen H_2SO_4 versetzt, dazu 7 Tropfen von dem des zu untersuchenden Produktes. Dieses Gemisch wird solange in heißes Wasser gehalten, bis daß die Reaktion vollständig verlaufen ist. Falls eine dunkle Farbe auftritt, wird noch einmal mit 5 Tropfen HNO_3 oxydiert. Danach mit c. 20 ccm H_2O in einem Scheidetrichter aufnehmen. Hierzu 15-20 ccm Äther und gut durchschütteln. Das säurehaltige Wasser wird abgezogen und der Äther eingedampft.

Das fast bis zur Trockene eingedampfte Gemisch mit Zn-Späne versetzen, 5 Tropfen HCl (cnn.) zugeben., in Wasserbad stehen lassen und gut durchschwenken.

Im Scheidetrichter mit H_2O aufnehmen, hierzu 10% ige NaHO bis zur Alkalität zugeben. Um das Anilin ($\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$) frei zu machen, wird erneut Äther zugegeben. Nachdem man den Äther im Wasserbad langsam verdampft hat, versetzt man es mit einer gesättigten Chlorkalklösung. Bei der Anwesenheit von Benzol, tritt eine blaue Färbung auf. Falls sich nur Spuren in dem Produkt befinden, besteht Gefahr daß die Farbe sofort verschwindet.

Man kann für den Farbauftritt folgende Bezeichnungen gebrauchen sehr schwach positiv, schwach positiv, stark positiv, sehr stark positiv.

7. Mai 1941.

Herrn Dr. H A G E M A N N.

Betrifft: CO-Zahl-Bestimmung und Rhodanzahl.

Einleitend muß zur Klarstellung folgendes gesagt werden: Die von Herrn Dr. Roelen im Schreiben vom 6.5.41 gebrauchte Bezeichnung "Jodrhodanzahl" ist falsch und irreführend. Die Jodrhodanzahl ist von Kaufmann und Grosse-Öttringhaus entwickelt und benutzt eine Lösung von äquivalenten Mengen Rhodan und Jod. Diese Lösung hat, wie Grosse-Öttringhaus näher ausführt, wesentlich andere Eigenschaften als die reine Rhodanlösung. Lediglich für diese Methode ist aber der Ausdruck Jodrhodanzahl zulässig. Die von Herrn Dr. Bühner beschriebene Methode ist nicht die Jodrhodanzahlmethode sondern die rhodanometrische Jodzähl. Es wird bei ihr eine Lösung von reinem Rhodan verwendet, die in ihrem Verhalten wesentlich andere Eigenschaften aufweist.

Die von Herrn Dr. Roelen aufgestellte Behauptung, daß die in unserem Schreiben vom 5.3.41 vorgebrachten Gründe "in keiner Weise stichhaltig" sind, muß also in wesentlichen Punkten sachlich völlig unbegründet zurückgewiesen werden.

1.) Beschaffung der Chemikalien.

Laut Anordnung 13 der Reichsstelle Chemie vom 5.9.39 gehört Jod zu den beschlagnahmten Chemikalien. Für die jeweilige Beschaffung sind 3 Anträge erforderlich. Monatlich muß für Jod Zugang, Verbrauch, Abgang und Bestand gemeldet werden, ferner muß bei der Beschaffung eine eingehende Begründung gegeben werden, warum das Jod nicht durch andere geeignete Chemikalien ersetzt werden kann. Ich habe diese Anordnung stets sehr ernst nehmen lassen und wir haben grundsätzlich daher den Verbrauch an Jod so weitgehend wie möglich eingeschränkt. Bei dieser Lage einfach zu bestreiten, daß die benötigten Chemikalien "schwer beschaff-

Dr. W. W.
Roh
Leipz./Hilke

bar" sind, halte ich für nicht vertretbar. Die Beschaffung des Kieseligs ist gleichfalls schwierig. Kieselig können wir nur auf Grund des Verbrauches von 1938 beziehen. Jeder Makryverbrauch, der bei allgemeiner Einführung der Rhodanzahl ganz erheblich sein würde, muß eingehend begründet werden und ist nur statthaft, wenn keine Ersatzmöglichkeit für den Kieselig besteht. Die bei uns in Entwicklung befindliche Halbmikro-Brenzähl-Methode kommt mit etwa 7/10 bis 7/20 der Jedmenge aus, die für die Makromethode gebrenzt wird und benötigt keinerlei Kieselig.

2.) Laut Schreiben von Herrn Dr. Hagemann vom 3.5.41 sollte sachlich zu dem von Herrn Dr. Böhmer vorgeschlagenen Methoden Stellung genommen werden, da von Herrn Dr. Hagemann beachtigt war, die Bestimmungsmethoden für die Untersuchungen für sämtliche Laboratorien verbindlich zu machen. Dr. Roelen behauptet in dem Schreiben vom 6.5.41, daß die Rhodanzahl in allen Fällen richtige Werte auch bei Benzol gibt. Ich habe in meinem Schreiben vom 5.3.41 ausführlich aus der Dissertation von Grosse-Öttringhaus zitiert, in der gesagt wird, daß die Rhodanzahl in vielen Fällen klar versagt. Ich verweise in dem Schreiben von Roelen jede Stellungnahme zu diesen klaren Zahlenangaben, die nicht mit allgemeinen Redensarten, sondern lediglich durch exakte zahlenmäßige Nachprüfung erfolgen kann. In dieser Dissertation ist angegeben, daß die Rhodanzahl in der überwiegenden Zahl von Fällen bei Benzinuntersuchungen keinen eindeutigen Haltepunkt gibt. Ich zitiere nochmals:

Bezeichnung des Benzins	Versuchs-dauer	Rhodanzahl	Versuchs-dauer	Rhodanzahl
65 - 95	12 Std.	1,9	24 Std.	2,7
Shell-Benzin	12	31,3	37	37,7
Deutsches Grackbenzin	12	77,1	37	87,4
Grackbenzin	15	81	39	90
Deutsches Benzol	12	5,9	37	6,4
Schwebbenzin	15	2,3	37	4,1
Shell-Prakt. Kraftst.	15	3,2	37	9,9
Petrolum	15	2,1	37	4,8
Shell-Shell-Gasöl	15	14,6	37	21,5
Raff. Bruchdestillat	15	71,2	39	86,3
Amerikan. Rohöl	15	22,8	39	17,7
Deutsches	15	18,1	39	22,4
Getropptes Rohöl	15	22,2	39	38,4
Spindelraffinat	15	5,2	39	11,3

Weitere etwa 50 Titrate zeigen in jedem Falle das Versagen der Rhodanzahl. Da Herr Dr. Kottig als Assistent des Herrn Prof. Kaufmann diese Bestimmungen zum Teil selber mit überwacht hat und wir daher ganz eindeutig wissen, daß die rhodanometrische Jodsahl unbrauchbar ist für Benzine und Dieselöle, so muß ich die Methode für den von Herrn Dr. Hagemann gewünschten Zweck als verantwortlicher Leiter des Laboratoriums auch weiterhin trotz der durch Zahlen un belegten Behauptung von Herrn Dr. Roelen, daß die Methode in allen Fällen richtig Werte gibt, als unbrauchbar zurückweisen. Bei der Verschiedenheit der in unserem Laboratorium behandelten Benzine wäre die Anwendung dieser Methode einfach nicht zu verantworten. Es ist vielleicht möglich, daß bei Anwendung der Methode auf immer die gleichen Benzine bzw. Öle hauptsächlich gekettiger Struktur, beispielsweise auf die Bestimmung der Olefinsahl lediglich in Dieselölen der RB-Erzeugung, die Methode einigermaßen brauchbare Werte liefert. Damit ist aber keineswegs gesagt, daß die Methode für kompliziertere Benzine dann anwendbar ist. Bei Spaltbenzinen, Poly-Benzinen usw. versagt die Methode. Ergänzend zu den Titaten aus der Dissertation von Grosse-Öttringhaus ist noch zu sagen, daß in den meisten Fällen, in denen die Rhodanzahlmethode versagt hat, die Jodrhodanzahlmethode konstante Endwerte ergab.

- 3.) Bestätigt werden kann dagegen von uns die Angabe von Dr. Roelen, daß bei der rhodanometrischen Jodsahl Fehler auftreten, wenn hydroxylartige Stoffe zugegen sind. Auf diese Schwierigkeit ist in der Beschreibung von Dr. Bühner vom 21.2., die mit Schreiben von Dr. Hagemann uns übersandt wurde, leider in keiner Weise hingewiesen, und die von Dr. Roelen etwas geheimnisvoll in Klammern erwähnte geeignete Blindwertbestimmung bei Anwesenheit hydroxylhaltiger Stoffe ist nicht näher beschrieben, so daß es mir nicht möglich ist, hierzu Stellung zu nehmen. Bei höheren OH-Gehalten treten jedenfalls durch Polymerisation des

Vorhanden ganz erhebliche Abweichungen auf. In dem in Schreiben Dr. Koelen erwähnten Ausführungsverschriften Dr. Müllers vom 6.5.41 kann gleichfalls keine Stellung genommen werden, da sie s.St. mir noch nicht bekannt sind.

CO-Zahl-Bestimmung.

Hinsichtlich der CO-Zahl-Bestimmung können wir die Angabe Dr. Koelens bestätigen, daß bei reinen Substanzen eine Erhitzungsdauer von 1 Std. unschädlich ist. So wurde bei einer Carbonylzahl gefunden nach 5 Min. CO-Zahl 600, 10 Min. 600, 20 Min. 600, 30 Min. 600, 60 Min. 600. Auf der anderen Seite glaubten wir aber, daß wir die ausdrückliche Angabe Leites (Forschungslabor I.S. Ludwigshafen) nicht unbeachtet lassen dürften, der in seiner Arbeit besonders betont, daß bei längerer Kochdauer die Gefahr besteht, daß durch evtl. vorhandene, beispielsweise aus der Fetthärtung oder für unsere Zwecke auch aus der Fischer-Synthesis stammenden Metalleuren ein Abbau des Hydroxylamins erfolgt. Aus dem Schreiben von Dr. Koelen geht nicht hervor, ob diese Angaben Leites inszwischen als durch Untersuchungen im Laboratorium Koelen überholt gelten können oder ob es eine wirksame Methode gibt, um sich gegen diese schädlichen katalytischen Einflüsse mit Sicherheit zu schützen.

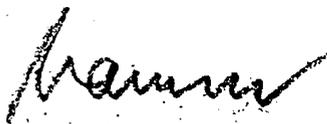
Nicht in Übereinstimmung mit unseren Erfahrungen ist die Mitteilung Dr. Koelens, daß bei niederen Aldehyden, ^{und} dann richtige CO-Zahlen bei kurzer Erhitzungsdauer ~~erhalten~~ ^{erhalten} werden, wenn diese in konzentrierter Form vorliegen. Wir haben vielmehr auch bei verhältnismäßig hohen Verdünnungen, d.h., bei CO-Zahlen von ungefähr 20 nach 5 Min. genau den gleichen Wert gefunden, wie nach 30 Minuten, so daß sich aus diesem Festhalten nicht die Notwendigkeit ergibt, länger zu kochen. Übrigens widerspricht die von Koelen selbst in seinem Schreiben eingeführte Tabelle durchaus der sonst von Koelen vertretenen Meinung, daß für höhere Aldehyde zur vollständigen Destillation eine längere Kochdauer nötig ist, denn aus der Tabelle ergibt sich, daß bei einer ^{Wasser} Konzentration von ungefähr 10 - 12 % selbst bei

Aldehyden von $0,11$ bis $0,17$ Kettenlänge schon 5 Min. Kochdauer vollständig genügen, um die endgültige CO-Zahl zu geben. Warum also 60 Min. gekocht werden soll, ist aus dieser Tabelle nicht ohne weiteres ersichtlich. Auf der anderen Seite verfügen wir natürlich nicht über annähernd die gleiche Erfahrung in der Bestimmung ungesättigter hochmolekularer Aldehyde wie sie das Versuchslaboratorium hat. Wie wir schon in Schreiben vom 5.3. ausführten, haben wir unseren Vorschlag, von der Vorschrift Leites nicht abzuweichen, mit der Einschränkung gemacht, daß "nicht irgendwelche besonderen Gründe dafür vorliegen sollten", über die sich Herr Dr. Böhmer vielleicht näher äußern könnte. Es würde uns sehr interessieren zahlreiches Material über folgende Punkte zu erhalten:

- 1.) Einfluß der Verdünnung auf die notwendige Bestimmungsdauer,
- 2.) Einwirkung der Molekülgröße auf die notwendige Bestimmungsdauer,
- 3.) Vermeidung des Einflusses schädlicher Metallverbindungen, die nach unserer Auffassung außerordentlich leicht in allen Flecker-Produkten vorhanden sein könnten bei längerer Erhitzungsdauer.

Wir halten aber eine zahlenmäßige Belegung dieser 3 Punkte für notwendig, bevor von den ausdrücklichen Vorschriften Leites abgewichen wird. Ich nehme an, daß derartige Beleganalysen ja bei der reichen Erfahrung und bei der Zusammenarbeit mit der I.G.-Farbenindustrie ohne weiteres und ohne viel Mühe zur Verfügung gestellt werden können.

Die Begründung für die Forderung des Faktors habe ich ausführlich gegeben. Da es sich hier mehr oder minder um eine Zweckmäßigkeitsfrage handelt, würde ich glauben, daß man die Festsetzung des Faktors für den allgemeinen Gebrauch auf der RB einer Diskussion der Beteiligten Laboratoriumsleiter überläßt, wo man dann die Zweckmäßigkeit des Rechen'schen Faktors oder des von uns verwendeten und von Leite vorgeschlagenen Faktors im Rahmen der RB-RCH-Arbeiten festlegen kann. Vorläufig stehe ich noch zu den s.Zt. angeführten Überlegungen.



000949

Herrn Dir. Dr. H a g e m a n n .

Betr.: CO-Zahl-Bestimmung und Rhodanzahl; zum Schreiben von
Tramm und Röttig vom 5. 3. 41.

1.) Die von Tramm und Röttig gegen die Anwendung der Jod-Rhodan-Zahl
vorgebrachten Gründe sind in keiner Weise stichhaltig.

Diese Methode ergibt nach unseren Erfahrungen Könntige in allen
Fällen richtige Werte, auch bei Benzol. Allerdings muß sich im
letzteren Falle die experimentelle Technik nach der Leichtflüch-
tigkeit der Substanz richten (Einwiegen in vorgelegter Rhodan-
säure-Lösung).

Eine kleine Abweichung vom wirklichen Wert der Olefine ergibt
die Jod-Rhodan-Zahl auch dann, wenn hydroxylhaltige Stoffe zuge-
geben sind. Auch diese Fehler kann man durch entsprechende Aus-
führung der Methode ausgleichen (geeignet Blindwert-Bestimmung).

Wegen aller Einzelheiten der Durchführung verweisen wir auf die
mit Schreiben vom 21. 2. und 6. 5. 41 von Bühner eingehend mit-
geteilten Ausführungsverschriften.

Es wurde ferner gegen diese Methode vorgebracht, daß ein Teil
der benötigten Chemikalien schwer beschaffbar sei. Zunächst
stimmt dies nicht mit unseren tatsächlichen Erfahrungen überein,
da wir bis jetzt sowohl Kaliumjodid als auch Eisessig noch stets
in den benötigten Mengen ohne Schwierigkeiten erhalten konnten.
Außerdem ist dieser Umstand für uns so lange ohne Bedeutung als
keine bessere Methode zur Bestimmung des wahren Olefingehalts
bekannt ist.

2.) CO-Zahl-Bestimmung.

Tramm und Röttig schlagen vor, hinsichtlich der Einwirkungs-
dauer des Hydroxylamins von der Vorschrift Leites nicht abzuweichen,
denn nach der Untersuchung Leites sei die kurze Erhitzungs-
dauer für die Sicherheit der Analyse wesentlich und dieses sei mit einer
Reihe von Modellversuchen selbst bestätigt worden.

Demgegenüber stellen wir fest, daß die Angaben von Leite inzwischen sowohl durch Untersuchungen in Ludwigshafen als auch durch Untersuchungen in unserem Labor überholt sind. Die kurze Erhitzungsdauer führt nur zu richtigen Werten bei niederen Aldehyden und nur dann, wenn diese in konzentrierter Form vorliegen. In allen anderen Fällen ist eine längere Einwirkungsdauer erforderlich. Die nun mehr anzuwendende Zeitdauer haben wir einer Mitteilung der I.G. entnommen, welche uns im Juni 1940 im Zusammenhang mit unseren gemeinsamen Arbeiten über Oxo-Produkte mitgeteilt wurde.

Es ist aus dem Schreiben von Traun und Rottig nicht zu ersehen, ob die im Hauptlabor ausgeführten Versuche auch die Schädlichkeit einer längeren Erhitzungsdauer erwiesen haben. Jedenfalls konnte die Auffassung Leites sowohl in Ludwigshafen als auch bei uns inzwischen als irrig festgestellt werden. Beispielsweise haben wir durch besondere Versuche festgestellt, daß durch längeres Kochen selbst bei schnell reagierenden Substanzen keine Änderung eintritt, wie folgende Zahlenwerte zeigen:

Aldehyd B 924 (C₁₁H₂₂O₂)

Einwaage:	Dauer:	Verbrauch: H ₂ O	CO-Zahl
3.33 g	5'	3.90	16.4
2.05 g	10'	2.40	16.4
1.92 g	15'	2.25	16.4
2.08 g	30'	2.50	16.8
4.00 g	60'	4.70	16.5

Im übrigen ist uns bekannt, daß die CO-Zahl-Bestimmungsart nicht die gleiche Zuverlässigkeit aufweist wie s.B. die Bestimmung der OH-Zahl. Beispielsweise können Metallspuren oder Peroxyde eine Zersetzung des Hydroxylamins bewirken.

Bestüglich der Analysenberechnung haben wir keine Veranlassung von unserer bisherigen Rechnungsart abzugehen.

Ddr.: Ha., fr., F., V.

Rae

Sche

000951

Herrn Dir. Dr. Hagemann !

Betrifft : CO-Zahl-Bestimmung und Rhodanzahl.

Die Verwendung der Rhodanzahl für Olefinbestimmung ist im Institut von Prof. Kaufmann in Münster von Herrn Grosse-Ötringhaus in der Dissertation 1936 geprüft worden. Für die Bestimmung von Olefinen in Fettsäuren ist die Rhodanzahl geeignet gefunden, während für die Bestimmung von Olefinen in Benzin die Rhodanzahl als unsicher abgelehnt und durch Jodrhodanzahl ersetzt worden ist. Wie die von G.Ö. durchgeführten Versuche zeigen, ergibt die Rhodanzahl keinen eindeutigen Haltepunkt. Beispielsweise beträgt die Rhodanzahl bei Crackbenzin nach 15 Std. 8,1, nach 24 Std. 8,5, nach 39 Std. 9,0, oder bei Leunabenin nach 12 Std. 5,9, nach 18 Std. 7,2, nach 24 Std. 7,7, nach 37 Std. 8,4, bei Schwerbenzin nach 15 Std. 2,5, nach 24 Std. 3,1, nach 38 Std. 4,1. Die Jodrhodanzahl dagegen ergab nach 24 Std. in allen diesen drei Fällen exakte Haltepunkte, im 1. Falle bei 8,5, im 2. Falle bei 5,1 und im 3. Falle 1,6. Wir selber haben ähnliche Erfahrungen gemacht bei der Bestimmung der Olefinzahl in Benzin und mußten daher die Methode ablehnen. Abgesehen davon dieser Unsicherheit ist aber auch der Verbrauch an schwer beschaffbaren Chemikalien wie Kaliumjodid bei der Methode außerordentlich hoch, und da immer nur erfahrungsgemäß höchster 50 % des Jods aus dem Kaliumjodid wiedergewonnen werden, da ferner auch der Verbrauch an dem augenblicklich schwer beschaffbaren Eisessig hoch ist, und da außerdem die Durchführungszeit mit 24 Std. sehr lang ist, so sind dies weiter schwer liegende Gründe gegen die Einführung der Rhodanzahlmethode. Die Jodrhodanzahlmethode teilt die genannten Gründe des hohen Chemikalienverbrauches und kann deswegen auch nicht empfohlen werden. Wir sind z.Zt. damit beschäftigt, einmal die Hydrierungs-Jodzahl und andererseits eine Mikrojodzahl durchzubilden. Über beide Methoden kann in absehbarer Zeit berichtet werden. Die Mikrojodzahl, die mit Mengen von etwa 10 mg Substanz arbeitet, hat den Vorteil, daß sie äußerst schnell geht. Die ganze Durchführung der Methode dauert weniger als 5 Minuten. Der Chemikalienverbrauch ist minimal. Die Hydrierungs-Jodzahl dauert zwar länger, ist aber eine durchaus zuverlässige und sichere Methode, die die eindeutigsten Resultate gibt auch in Gegenwart von Aldehyden und Ketonen, da wir mit speziellen Kontakten arbei-

arbeiten, die garantiert die Aldehyde nicht angreifen. Wir werden über diese Methoden in Kürze ausführlich berichten.

Die von Herrn Dr. Büchner weiterhin beschriebene CO-Zahl-Bestimmung entspricht im wesentlichen der Methode, die in "Fette und Seifen 1939 von Leithe, Ludwigshafen" beschrieben worden ist. Sie weicht lediglich ab in der Einwirkungs-dauer, die nach der Arbeit von Leithe 5 Minuten betragen soll, während in der Beschreibung von Dr. Büchner eine Stunde vorge-schrieben ist. Nach Leithe ist eine so lange Einwirkungs-dauer des Hydroxylamins gefährlich, da Metalls-paren, die in der Untersuchungslösung vorhanden sein können, auf freies Hydroxylamin zersetzend wirken, so daß ein zusätzlicher Hydroxylaminverbrauch bei längerer Einwirkungs-dauer eintritt, der eine höhere CO-Zahl vortäuscht. Auf der anderen Seite reagieren die meisten Aldehyde und Ketone sehr schnell mit Hydroxylamin, so daß bei allen leicht reagierenden Aldehyden und Ketonen schon nach kurzer Zeit der richtige Wert erreicht wird. Bei schwer angreifbaren Aldehyden und Ketonen dagegen wird die Einwirkung durch sterische Hinderung so verzögert, daß auch nach einer Stunde noch kein Endwert erreicht ist. Nach der Untersuchung Leithes, die von uns mit einer Reihe von Modellversuchen bestätigt werden konnte, ist also die kurze Erhitzungs-dauer für die Sicherheit der Analyse wesentlich und auch empfehlenswert, und wir schlagen deshalb vor, von der Vorschrift Leithes nicht abzuweichen, falls nicht irgendwelche besondere Gründe dafür vorliegen sollten, über die sich Herr Dr. Büchner vielleicht näher äußern könnte.

Ferner schlagen wir vor, für die Berechnung nicht den Faktor 14 bei Titrationen mit halbnormaler Salzsäure zu nehmen, sondern den Faktor 28. Man rechnet in einem Falle bei 14 auf das CO, im anderen Falle 28 auf das letzten Endes verbrauchte KOH. Auf KOH wird gerechnet bei der Verseifungszahl, bei der Neutralisationszahl und bei der OH-Zahl. Man bekommt dann also die gleiche Grundlage für alle vier ja eng miteinander zusammenhängenden Untersuchungen. Die Umrechnung auf anwesende Prozente Aldehyde bzw. Ketone ist von der einen und der anderen Zahl genau gleich möglich.

Nachweis von Benzol in Kraftstoffen .

Runge 'sche Reaktion.

Es werden 7 Tropfen HNO_3 mit 7 Tropfen H_2SO_4 versetzt, dazu 7 Tropfen von dem des zu untersuchenden Produktes. Dieses Gemisch wird solange in heißes Wasser gehalten, bis dass die Reaktion vollständig verlaufen ist. Falls eine dunkle Farbe auftritt, wird noch einmal mit 5 Tropfen HNO_3 oxydiert. Danach mit ca. 20 ccm H_2O in einem Scheidetrichter aufnehmen. Hierzu 15 - 20 ccm Äther und gut durchschütteln. Das säurehaltige Wasser wird abgezogen und der Äther eingedampft.

Das fast bis zur Trockene eingedampfte Gemisch mit Zn-Späne versetzen, 5 Tropfen HCl (con.) zugeben, im Wasserbad stehen lassen und gut durchschwenken.

Im Scheidetrichter mit H_2O aufnehmen, hierzu 10%ige NaOH bis zur Alkalität zugeben. Um das Anilin ($\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$) frei zu machen, wird erneut Äther zugegeben. Nachdem man den Äther im Wasserbad langsam verdampft hat, versetzt man es mit einer gesättigten Chlorkalklösung. Bei der Anwesenheit von Benzol, tritt eine blaue Färbung auf. Falls sich nur Spuren in dem Produkt befinden, besteht Gefahr, dass die Farbe sofort verschwindet.

Man kann für den Farbauftritt folgende Bezeichnungen gebrauchen:

sehr schwach positiv
schwach positiv
stark positiv
sehr stark positiv

Oberhausen-Holten, den 13. Februar 1939.
RE Abt. EVA Lohm/Op.

DEUTSCHE STAMM
15.FEB.1939

000954

Herrn Direktor H a g e m a n n .

Betr.: Olefinbestimmung mit Phosphorpentoxyd-Schwefelsäure.

Zu dem Bericht des Herrn Dr. V e l d e vom 30.12.38 über die Bestimmung der Olefine nach der Kattwinkelmethode wurden einige ergänzende Versuche durchgeführt. Es sollte untersucht werden, ob die Falschwerte, die beim Verdünnen hocholefinischer Öle mit „Normalbenzin“ Merck oder Kahlbaum auftreten, durch die Anwendung olefinfreier synthetischer Kohlenwasserstoffe gleicher oder anderer Siedelage vermieden werden können.

Zu den Untersuchungen wurde IG-Cetan (99%ig nach der Jodzahl), ein olefinisches Dieselöl aus der Drucksynthese und ein normales RCH-Dieseltreibstoff verwendet. Die Ergebnisse sind in der anliegenden Tafel 654 zusammengestellt.

Um den Einfluss des Verhältnisses Testöl zu Säuregemisch ~~xxxxxxx~~ noch eingehender zu untersuchen, wurden jeweils zwei Versuchsreihen angesetzt:

In der Reihe A) wurde das Verhältnis Testöl zu Säuregemisch stets 1:4 beibehalten, das zugesetzte Verdünnungsmittel also ausser Ansatz gelassen; in der Reihe B) wurde das Verhältnis der gesamten Kohlenwasserstoffe (Testöl + Verdünnungsmittel) zur Säure stets 1 : 4 gehalten in „Bereinstimmung mit dem von Herrn Dr. Velde als günstig bezeichneten und im Forschungslabor schon lange Zeit angewandten Verhältnis.

Ergebnis der Versuche:

- 1.) Die Werte des RCH-Dieseltreibstoffs sollen ausser Betracht bleiben, da bei dem geringen absoluten Gehalt an Olefinen kleine Ableserfehler die Ergebnisse allzusehr beeinflussen können.
- 2.) In Versuchsreihe A) ergibt RCH-Phüllungsbenzin in fast allen Fällen Werte, die denen der direkten Bestimmung sehr nahe kommen. Verdünnung mit RCH-Cetan ergibt zu niedrige Werte, doch wird dieser Fehler bei gleichzeitiger Verwendung von Phüllungsbenzin und Cetan praktisch aufgehoben.

- 3.) In Reihe B) ergeben sich in fast allen Fällen Falschwerte.
- 4.) Die Anwendung von Kahlbaum - Normalbenzin ist wegen der erzielten Falschwerte nicht angebracht.
- 5.) Als Schlussfolgerung ergibt sich hieraus, dass, wenn irgend möglich, von der Anwendung eines Verdünnungsmittels abzusehen ist. In den weitaus meisten Fällen gelingt es auch, die Trennung der beiden Schichten in der Wärme vorzunehmen und dann zur Erzielung der vergleichbaren Volumina abzukühlen.

Ist jedoch eine Verdünnung unumgänglich nötig, dann ist zur Erzielung möglichst genauer Werte erforderlich, das Verhältnis Testöl : Säuregemisch auf 1 : 4 zu halten und den Zusatz an Verdünnungsmitteln möglichst zu beschränken.

Ddr.: A,
F,
V,
Er:

Rue

000956

Nr. 654

Olefinbestimmung nach der Methode von Kattwinkel.(mit $H_2SO_4 - P_2O_5$, 300 g P_2O_5 auf 1 l konz. H_2SO_4).

Testöl Vol. % Olefine, auf Testöl berechnet	J.S. Cetan		Olefinreiches Dieselöl 200 - 320°		RCH- Dieseltreibstoff 200 - 320°	
	A	B	A	B	A	B
	1. Testöl unvermischt	100	100	48,0	48,0	10,0
2. Testöl + RCH-Fällungsbenzin 1:1	104	105	49,2	57,5	8,0	11,3
3. Testöl + RCH-Cetan 1:1	83,5	90	43	42,5	7,3	10,0
4. Testöl + Kahlbaum-Normalbenzin 1:1	112	116,5	52	58	9,2	10,6
5. Testöl + RCH-Cetan + RCH-Fällungsbenzin 1:1:1	99,8	99	47	59	5,8	9,2
6. Testöl + RCH-Cetan + Kahlbaum- Normalbenzin 1:1:1	104	109	49	67	6,7	10,0

Verwendete Öle:

- J.S.-Cetan: Jodzahl 100, also mit einem Olefingehalt von 99 %.
- Olefinreiches Dieselöl: aus Knochenschmelzen der BVA, Fraktion 200 - 320°.
- RCH-Dieseltreibstoff: normales Produkt, Fraktion 200 - 320°.
- RCH-Fällungsbenzin: Hydrierbenzin Fraktion 65 - 95°, olefinfrei, Jodzahl 0.
- RCH-Cetan: Hydrieröl 300 - 320°, " " " 0,3.
- Kahlbaum-Normalbenzin: Jodzahl 0.

Verfahren:

A. Verhältnis des Testöles zur Säure stets = 1:4; Verdünnungsmittel also unberücksichtigt gelassen.

B. Verhältnis der gesamten Kohlenwasserstoffe zur Säure = 1:4.

Es kommen also

bei 1) auf 1 Tl. Testöl 4 Tl. Säure
 2-4) " 1 " " 8 " "
 5-6) " 1 " " 12 " "

13.2.39

29. April 1941.

B e r i c h t

Über eine modifizierte Methode zur Bestimmung der Neutralisationszahl und Verseifungszahl in Benzin-, Dieselölen und Schmierölen.

Die bisher zur N.Z.- und V.Z.-Bestimmung gebräuchliche Analysemethode, die sich an das Deutsche Normenblatt DIN FM 3658 und 3659, ferner an die Angaben im "Holde": Kohlenwasserstofföle und Fette. 7. Auflage, S. 110-111, wurde einer exakten Nachprüfung unterzogen, da sich herausgestellt hatte, daß bei laufenden Betriebsuntersuchungen verschiedentlich schwankende und streuende Werte erhalten worden waren. Folgende Tatsachen gaben von vornherein zu Bedenken Anlaß:

- 1.) Eine Menge von 2 - 10 g Substanz pro Analyse, d.h., ca. 2,5 bis 12,5 cm³, ist bei der heutigen Tendenz auf Mengen unter 1 g - wenn möglich sogar unter 0,1 g - pro Bestimmung herunterzugehen, überholt, für Untersuchungen von Reaktionsprodukten, die bei der Durchführung von Versuchsreihen im Labormaßstabe oft nur in Mengen von ca. 50 - 100 ccm zur Verfügung stehen, aber untragbar.
- 2.) Die Anwendung eines Indikators in einer Menge von 0,1 %, bezogen auf das einzusetzende Lösungsmittelgemisch - pro Analyse 40 bis 75 ccm Benzol- Alkohollösung im Verhältnis 1:2 (N.Z. + V.Z.) - kann zu Fehlern führen, da Alkaliblau eine Sulfursäure ist, bedeutet aber auf jeden Fall einen Schönheitsfehler, zumal wir uns überzeugen konnten, daß ~~man mit dem 100. Teil der vorgeschriebenen Indikatormenge~~ mindestens ebenso gut, teilweise aber besser - wenigstens bei Benzin- - titrieren kann. Überschlägt man die Indikatormengen, die im allgemeinen heutzutage bei Titrationen angewandt werden, so kommt man auf ca. 0,3% Gew.% Farbstoff in der zu titrierenden Lösung.

- 3.) Das Auftreten mehrerer Mischfarben (blau, blau-grün, blau-violett, rot-violett, orange-rot bis rot) bei Anwesenheit gefärbter Substanzen erschwert die Anwendung von Alkaliblau während der Titration (besonders in der hohen Konzentration) außerordentlich, da der Endpunkt selten eindeutig definiert ist und häufig einen Überschus des jeweiligen Titriermittels angewandt werden muß, wodurch - besonders bei der Bestimmung kleiner Neutralisationszahlen - Abweichungen von mehreren 100 % auftreten. Man kann sich natürlich damit begnügen, eine N.Z. 0,05 überhaupt zu vernachlässigen, für unsere Zwecke war jedoch eine Erfassung bis zu 0,01 herab unbedingt erforderlich.

Nachdem sich also gezeigt hatte, daß die bisher angewandte Methode mit mancherlei Mängeln behaftet war, wurde die Anarbeitung einer neuen Methode sofort in Angriff genommen.

Folgende Bedingungen waren zu erfüllen:

- 1.) Die pro Analyse einzusetzende Substanzmenge sollte mit einem Kubikzentimeter als Maximum nach oben begrenzt sein.
- 2.) Da die zur Einwaage erforderliche Zeit - verschiedene Male mit der Stoppuhr gemessen - 4 - 6 Minuten, aber auch mehr, betrug, wurde die Möglichkeit eines Abmessens (bei Benzinen und Dieselölen) mittels selbst geeichter Pipetten unter Einhaltung einer gewissen Temperaturkonstanz der zu analysierenden Substanzen untersucht.
- 3.) Die Verringerung der Lösungsmittelmengen, ferner der Menge und der Konzentration der Titrierflüssigkeiten ergaben sich zwangsläufig aus der Herabsetzung der Einwaage. Die damit verbundenen Ersparnisse an Reagenzien und Chemikalien sollten soweit wie möglich ausgeschöpft werden.
- 4.) Die Unzulänglichkeit des Alkaliblau-Indikators führte zu der Notwendigkeit, andere Indikatoren auf ihre Brauchbarkeit für vorliegende Zwecke zu prüfen.
- 5.) Die Aussicht auf eine Herabsetzung der Reaktionsdauer bei der Bestimmung der V.Z. mußte gleichfalls in den Kreis der

Untersuchungen einbezogen werden.

Bei der Diskussion der Ergebnisse zu den einzelnen Punkten sind die wichtigsten Resultate in Tabellen zusammengefaßt, worauf jeweils im Text hingewiesen wird.

Zu Punkt 1 sei bemerkt, daß in allen Fällen eine Höchstmenge von 1 ccm (selbst bei H.Z.-Werten von ca. 0,01) als Einwaage ausreichend war. Spezialprodukte, bei denen die H.Z. sehr hoch liegt - beispielsweise über 10 - erforderten also nur äußerst geringe Substanzmengen: ca. 50 - 100 mg. Analog liegen die Verhältnisse bei der V.Z. - bis 10 wurde 1 ccm angewandt, von V.Z. ca. 10 - ca. 40 genügen 0,5 ccm. Kommt ein noch höherer V.Z.-Wert infrage, so ~~gibt~~ ^{wägt} man am besten 50 - 100 mg ein. Bei Schmierölen sind selbstverständlich entsprechende Mengen einzuwiegen.

Zur Frage des Einmessens oder Einwiegens (bei Benzinen und Dieselölen) kann gesagt werden, daß bei Mengen von 0,5 - 1 ccm das Pipettieren dem Einwiegen - was die Genauigkeit anbelangt - vollständig ebenbürtig ist, wobei sich als besonderer Vorteil die große Zeitersparnis ergibt. (ca. 30 sec. gegeben 4 - 6 Min.!!) Zur Anwendung für vorliegende Zwecke gelangten Pipetten, die mit 1/100. ccm Teilung versehen waren und ein Gesamtvolumen von 1 ccm besaßen. Da die Pipetten keinen Eichstempel trugen, wurde das angegebene Volumen durch Anwiegen mittels reinsten Quecksilber genau nachkontrolliert, und zwar sowohl für 1 als auch für 0,5 ccm. Zur Zeit sind noch Untersuchungen im Gange, die auch das Pipettieren von Mengen bis zu 0,1 ccm herab ermöglichen sollen.

Das Einmessen anstelle des Einwiegens hat natürlich nur dann einen Sinn, wenn von der zu untersuchenden Probe die Dichte bekannt ist, was jedoch praktisch in allen vorkommenden Fällen zutreffen dürfte. Ferner ist eine gewisse Temperaturkonstanz der zu analysierenden Benzine Voraussetzung für das Pipettieren überhaupt, da die Dichte temperaturabhängig ist. Allerdings spielt dieser Faktor bei geringen Temperaturschwankungen keine große Rolle, wie folgendes Beispiel veranschaulichen möge.

Substanz x D_{20}	= 0,750
Korrektionsfaktor pro $^{\circ}C$	0,0008
also: 1 ccm bei 18°	= 0,7516
bzw. 1 ccm " 22°	= <u>0,7484</u>
Differenz	= 0,0032

Die Differenz beträgt für 4° Temperaturschwankung 0,003 g, d.h., ca. 0,5 % der Gesamtmenge. Der dadurch hervorgerufene Fehler fällt in die Grenze der Bestimmungsgenauigkeit überhaupt. Um aber auf jeden Fall größere Temperaturschwankungen zu vermeiden, kann man die Analysenproben in einen Thermostaten mit Rührer stellen, der Wasser enthält. Da die Raumtemperaturen fast stets bei 20° und darüber liegen, wird eine Temperatursteigerung im Thermostat durch Zufluß von wenig Frischwasser aus der Leitung, dessen Temperatur wohl immer unter 20° liegt, über ein Ventil und Kontaktthermometer verhindert. Steht kein Wasseranschluß zur Verfügung, kann man sich auch mit einem Vorratsgefäß, das Kälte Wasser enthält, behelfen. Die Konstanz des Wasserspiegels sichert ein Überlauf.

Die nach Punkt 3 geforderte Verringerung an Chemikalien und Lösungsmitteln kann als weitgehend erfüllt angesehen werden. Zum Lösen der Substanz genügen 10 ccm Benzol (bei Benzol evtl. 5 ccm) gegen sonst 75 ccm Benzol - Alkohol Gemisch; die bei der NZ-Bestimmung erforderliche Menge $\frac{N}{50}$ KOH beträgt nur wenige Tropfen, während zur Ermittlung der V.Z. jetzt 5 ccm $\frac{N}{70}$ KOH (nachdem vorübergehend 10 ccm $\frac{N}{20}$ KOH eingesetzt wurden) zur Anwendung gelangen, gegenüber früher 25 ccm $\frac{N}{70}$ KOH. Zur Bestimmung der H.Z. wurde eine Mikrobürette verwendet, die ein Volumen von 2 ccm besaß, unterteilt in $\frac{1}{100}$ ccm. Einen Tropfen entsprechen hier 0,015 ccm. Bei $\frac{N}{50}$ Lauge und ca. 0,75 g Einwaage war also eine Bestimmungsgenauigkeit von $\frac{0,015 \cdot 5,61}{0,75 \cdot 5} = 0,02$ Einheiten möglich. Durch vorsichtiges Ausziehen der Kapillaren Spitze am Hahn der Mikrobürette läßt sich das Volumen eines Tropfen ohne Schwierigkeiten auch auf die Hälfte reduzieren, so daß sich leicht eine Genauigkeit von 0,01 Einheiten erreichen läßt. Die erforderliche Menge

Indikator - Phenolphthalein, Thymolphthalein oder Xylenolphthalein - beträgt einige Tropfen einer einprozentigen alkoholischen Lösung, die zur Rücktitration benötigte Menge von ca. $\frac{1}{10}$ oder $\frac{1}{20}$ Schwefelsäure ist gleichfalls minimal.

Die Verwendung von Alkaliblan als Indikator erwies sich wie schon erwähnt, wegen der auftretenden Mischfarben auch in Mengen von nur 1 % der ursprünglich angegebenen, als unzuweckmäßig, obwohl durch diese Herabsetzung bereits eine geringe Steigerung der Titrationsgenauigkeit erreicht werden konnte. Als bester Indikator bewährte sich Phenolphthalein, ferner noch Thymolphthalein, die beide auch gegen kochendes Alkali beständig, in einer Menge von nur 2 - 3 Tropfen auch bei gefärbten Substanzen ein sicheres Erkennen des Farbumschlages rot \rightarrow farblos bzw. blau \rightarrow farblos ermöglichen. Bei den Bestimmungen, die in den nachfolgenden Tabellen angegeben sind, ist überall Phenolphthalein zur Anwendung gelangt.

Die zuletzt geforderte Herabsetzung der Reaktionsdauer konnte bisher nicht erfüllt werden. (Vgl. dazu Tabelle 1). Bis zu 15 Min. Reaktionsdauer traten bei einer V.Z. von ca. 5 streuende Werte auf. Über 20 Minuten wurde zwar eine gewisse Konstanz erzielt, doch bedeutet diese Zeitspanne gegenüber früher 30 Min. keine wesentliche Zeitersparnis, so daß zunächst an der früheren Reaktionsdauer bei der V.Z.-Bestimmung - 30 Min. - festgehalten wurde.

Schließlich sei noch bemerkt, daß es sich als sehr zweckmäßig herausgestellt hat, die Bestimmung der N.Z. und V.Z. unter Stickstoff vorzunehmen, da Parallelversuche eindeutig die Verschiebung des Endpunktes der Titration und den unscharfen Umschlag des Indikators auf CO₂-Einwirkung zurückführen konnten. Wir entnehmen den Stickstoff z.B. einer 2-atm-Ringleitung über ein Arborventil und einen Akohleturm, ebenso gut läßt sich aber eine Bombe verwenden. Ein harnadelförmig gebogenes Kapillarrohr wird während der Titration über den Rand des Erlenswerkölbchens gehängt, das die zu untersuchende Substanz enthält, und garantiert ein ^{praktisch} völligen Luftabschluß - erwiesen dadurch, daß die Rotfärbung

von Phenolphthalein mittels eines Tropfens $\frac{n}{50}$ KOH über 10 Min. erhalten blieb - bei einer N_2 -Menge von 2 Blasen/sec., abgelesen an einer gewöhnlichen 500 ccm Waschflasche, die mit dest. Wasser gefüllt war.

Die Verringerung aller Reagenzien und Lösungsmittel führte auch zwangsläufig zu einer Verkleinerung des Reaktionsgefäßes. Statt der bisher verwendeten 300 ccm Erlenmeyer wurden von uns nur 100 ccm Erlenmeyer benötigt, die mit einem Normalschliff Nr.16 versehen waren. Der aufzusetzende Kühler besaß den entsprechenden Gegenschliff und war als Kugelkühler mit 8 Kugeln ausgerüstet.

In Tab.II sind nur die Werte zusammengefaßt, die nach der alten und neuen Methode bei den verschiedenartigsten Benzinen gefunden worden sind. Untersucht wurden: Polybenzin, katal.Spaltbenzin, aromatis.Benzin, Eisenkontaktbenzin und Kobaltkontaktbenzin.

Beim Vergleich der N.Z.-Werte ist im allgemeinen weitgehende Übereinstimmung festzustellen. Die geringen Abweichungen beruhen wohl auf einer mehr oder weniger großen Ungenauigkeit der alten Methode aus Gründen, die bereits diskutiert worden sind. Außerdem ist ein Wert von 0,01 nach der alten Methode überhaupt nicht bestimmbar, derartige Angaben sind also zumindest fraglich. Denn nimmt man bei einer 50 ccm-Bürette das Volumen eines Tropfens zu 0,03 ccm an (Mindestvolumen), so errechnet sich die maximal erreichbare Genauigkeit bei einer Einwaage von 2 g zu:

$$\frac{0,03}{2} \cdot 5,61 = 0,08 \text{ Einheiten}$$

oder bei Anwendung von 10 g zu

$$\frac{0,03}{10} \cdot 5,61 = 0,016 \text{ Einheiten}$$

wobei 10 g immerhin die Kleinigkeit von ca. 12 ccm darstellen, also eine Menge, die ihrerseits wieder ausreicht, die Ungenauigkeit des Farbumschlages bei Anwendung von Alkalibläu beträchtlich zu vergrößern. Demgegenüber wird der Farbwechsel rot — farblos bei der neuen Methode mit maximal 1 ccm (0,8 g ca.) Einwaage nicht beeinträchtigt, wobei hinzukommt,

das, wie schon erwähnt, die Anwendung einer Mikrobürette und $\frac{1}{50}$ KOH leicht eine Bestimmungsgenauigkeit von 0,01 Einheiten zulässt. Auch der Kohlensäure-Fehler bei der alten Methode kann hier eine Rolle spielen, konnten wir doch z.B. feststellen, dass die Titrationsgenauigkeit bei beiden Methoden sofort stark abnimmt, wenn z.B. am Arbeitsplatz gegenüber einem oder mehreren Bunsenbrennern in Betrieb waren.

Die Abweichungen der Werte nach beiden Methoden bei der Bestimmung der V.Z. sind nun allerdings teilweise so groß, dass eine Erklärung dafür nach dem oben angeführten Gesichtspunktenwohl ausscheidet, wenn auch das Kumulieren mehrerer Faktoren zu recht erheblichen Unterschieden führen kann. Etwas anderes dürfte aber hinzukommen. Bekanntlich ist Alkaliblan kein einheitliches Produkt und seine schwankende Zusammensetzung erhält schon aus der Tatsache, dass beim Lösen des Farbstoffes nach der alten Methode in kochendem Benzol-Äthanol-Gemisch ein Teil ungelöst zurückbleibt und abfiltriert werden muß. Der Farbstoff selbst ist eine Sulfosäure. In 75 cm sind davon 75 mg enthalten. Bei Benzinen mit einer Siedelage von ca. 100° - 200° und einer Siede-Ks. von ca. 100 - 150° würden also die zur Verseifung vorhandenen Ester eine theoret. V.Z. besitzen, die größenordnungsmäßig etwa zwischen 400 und 640 liegen dürfte, d.h., bei einer V.Z. unter 0,3 - wie sie nach Tabelle II häufig auftritt, würde die vorhandene Estermenge bei einer Einwage von max. 10 g ungefähr 10 mg bei einer Einwage von 2 g dementsprechend 2 mg betragen, d.h., nur 3 - 12% der vorhandenen Indikatormenge. Das durch solche ungünstige Verhältnisse dem Auftreten sekundärer Fehler für und For geöffnet sein dürften, kann als sicher angenommen werden. Demgegenüber sind nach der neuen Methode unter gleichen Verhältnissen zwar nur 1 - 0,2 mg Ester anwesend, die Indikatormenge im Reaktionsgemisch beträgt aber nur 0,2 mg eines einheitlichen Farbstoffs, dessen Reaktion mit Alkali - Sulfidfehler usw. - sehr genau bekannt und studiert sind. Also kann die nicht restlose Übereinstimmung beider Methoden keinesfalls zu Ungunsten der neuen Methode ausgelegt werden.

Es sei allerdings vorweggenommen, daß sich bei der anschließenden Untersuchung von Schmierölen nach der neuen Methode herausstellte, daß die Bedingungen, unter denen die Benzine noch gute N.Z.- und V.Z.-Werte geben, nicht ohne weiteres auch auf Schmieröle übertragbar sind, da bei letzteren ein Hydrolysenfehler eintritt, der außerordentlich starke Abweichungen bedingt. Darauf wird weiter unten noch eingegangen werden.

Nachdem die Methode so für Benzine und Dieselöle brauchbar erschien, wurde anschließend eine Überprüfung auf ihre Anwendbarkeit auch bei Schmierölen vorgenommen. Die Bedingungen für die N.Z.-Bestimmung bei Benzinen und Dieselölen lagen wie folgt: 0,5 - 1 ccm lösen in 10 ccm Benzol, titrieren mit $\frac{N}{50}$ KOH. Zur Feststellung der V.Z. wurden 10 ccm $\frac{N}{20}$ alkohol. Kalilauge hinzugegeben, 30 Min. verseift und mit $\frac{N}{50}$ H_2SO_4 zurücktitriert. Ein Blindversuch war gleichzeitig durchzuführen. Diese Bedingungen, die bei Kohlenwasserstoffen bis ca. 300° sieden, gute Resultate gezeigt hatten, gaben bei der Analyse von Schmierölen stark schwankende und von den Werten nach der alten Makro-Methode erheblich abweichende Ergebnisse. Deshalb soll zunächst nun über diese Schwierigkeiten und ihre Beseitigungen berichtet werden. Anschließend folgt die Beschreibung der neuen Methode, nunmehr universell bei allen Kohlenwasserstoffprodukten anwendbar.

Die zur Untersuchung eingesetzten Schmieröle lassen sich in folgende Gruppen einstufen:

1. Mineralöle und gefettete Öle,
2. Syntheseöle,
3. Gemische von 1 und 2.

Schon gleich bei der Untersuchung einiger Öle der Gruppe 1 wurden erhebliche Differenzen gegenüber der alten Makro-Methode (Benzol-Alkohol-Gemisch, Indikator Alkaliblan) gefunden, ein sicheres Zeichen dafür, daß die Erfahrungen mit der neuen Methode bei Benzinen und Dieselölen nicht ohne weiteres auch für Schmieröle Gültigkeit besaßen. Die Werte nach der neuen Methode lagen nämlich zu tief, wie Tabelle III zeigt. (Bei Benzinen war gleichzeitg die gleiche Beobachtung

gemacht worden). Ferner geht aus der Tabelle hervor, daß Konzentrationen und Versuchsbedingungen innerhalb weiter Grenzen variiert wurden. Zu bemerken wäre noch, daß bei der Halbmikromethode gegen Ende der Titration stärkere Emulsions- und Schaumbildung auftrat, die - wie sich später herausstellte - von den gebildeten Seifen stammte. Hierdurch wurde die genaue Feststellung des Umschlagpunktes erheblich beeinträchtigt.

In Tabelle IV sind die Werte nach der alten Makromethode zusammengefaßt, die alle sehr genau - sowohl mit Phenolphthalein als auch Alkaliblan - bei 5,4 liegen. (Zeile 1, 2 und 4). Der Versuch mit 25 ccm $\frac{N}{20}$ KOH (Zeile 3) anstelle von 25 ccm $\frac{N}{10}$ KOH ergab einen tieferen Wert, was wohl durch die verringerte Konzentration und Gesamtmenge Alkali befriedigend erklärt werden kann.

Interessant waren die Ergebnisse der beiden letzten Versuche (Zeile 5 und 6), bei denen nach Beendigung der Titration mit $\frac{N}{10}$ H_2SO_4 - Phenolphthalein farblos, Alkaliblan blau noch 50 ccm H_2O hinzugefügt wurden. Während Alkaliblan seine Farbe praktisch nicht änderte, trat bei der Phenolphthaleinlösung sofort wieder eine tiefrote Farbe auf, d.h., die Lösung reagierte wieder stark alkalisch, und erst eine weitere Zugabe von $\frac{N}{10}$ Schwefelsäure ergab einen endgültigen Neutralpunkt, der sich nun auch auf neuerliche Wassergabe nicht mehr änderte.

Diese Erscheinung führte bald zur restlosen Aufklärung der zwischen der alten und neuen Methode noch bestehenden Differenzen. Bekanntlich sind einbasische organische Säuren schwache Säuren, deren Acidität mit steigender Kohlenstoffzahl noch weiter abnimmt. In wässriger Phase sind also die Alkalisalze weitgehend hydrolytisch spaltbar, d.h., es reagiert z.B. K-oleat, in Wasser gelöst, gegen Phenolphthalein alkalisch; beim Zugabe von Schwefelsäure wird der Umschlagpunkt (farblos) erst in dem Augenblick erreicht, wo fast das gesamte vorhandene Alkali neutralisiert ist.

Folgende kleine Versuchereihe veranschaulicht dies am besten: 10 ccm Benzol - enthaltend 19,19 mg Ölsäure -

wurden mit $\frac{N}{50}$ alkohol. Kalilauge unter Zusatz von 2 Tropfen Phenolphthalein neutralisiert. Dazu wurden gebraucht 3,58 ccm gegenüber 3,57 ccm der Theorie. Nun wurden 5 ccm $\frac{N}{20}$ KOH hinzugegeben und 30 Minuten am Rückflusskühler "verseift". Zur Rücktitration der 5 ccm $\frac{N}{20}$ Kalilauge waren theoretisch erforderlich 12,5 ccm $\frac{N}{50}$ H_2SO_4 - da keine V.Z. vorhanden war. Es wurden aber verbraucht - d.h., bis Phenolphthalein entfärbt wurde - 14,3 ccm, also 1,8 ccm mehr als der Theorie entsprach. Schon hier zeigt sich deutlich der Hydrolysenfehler. Wurden aber, nachdem doch anscheinend der Neutralpunkt erreicht war, jetzt noch 25 ccm Wasser hinzugegeben, so trat neuerlich starke Rotfärbung auf. Die durch die Wassergabe fortschreitende Hydrolyse des K-oleates bewirkt also erneut das Auftreten von anscheinend "freiem Alkali". Die nun bis zum Umschlag auf farblos benötigte Menge $\frac{N}{50}$ H_2SO_4 betrug 1,7 ccm, auf abermaligen Wasserezusatz trat keine Rotfärbung mehr ein. "Die übertitrierte Menge Alkali" beläuft sich also auf 3,5 ccm, d.h., auf über 90 % der zur Neutralisation der Olsäure angewandten alkoholischen Kalilauge (3,58 ccm).

Dagegen bleibt bei Anwendung von Alkaliblan der Neutralpunkt von K-oleat auf blau stehen, ein Zugabe von Wasser besitzt hier kein Umschlagen des Indikators analog Phenolphthalein (bei Alkaliblan müßte dementsprechend Rotfärbung eintreten).

Da nun einerseits Phenolphthalein wegen seines sehr gut sichtbaren Farbumschlages gegenüber Alkaliblan bei der Titration erhebliche Vorteile aufwies, andererseits aber dadurch zunächst unbrauchbar war, daß der Umschlagpunkt nach der bisherigen Titrationsweise bei dem Phenolphthalein sozusagen in falschen p_H -Bereich lag, was bei der Durchführung der Analyse zu beträchtlichen Fehlern Anlaß gab, blieb nur die Möglichkeit zu prüfen, ob eine weitgehende Zurückdrängung der Hydrolyse die Anwendung von Phenolphthalein doch noch ermöglichen würde.

Ein Hinweis für die folgenden Versuche lag in der Feststellung, daß im Gegensatz zu den V.Z. - Werten sämtliche bisher festgestellten N.Z. - Werte - sowohl bei Benzenen als auch bei Ölen - mit denen der Makro-Methode gut übereinstimmten. Da bei der N.Z.-Bestimmung keine

wässrige Phase auftritt, konnte angenommen werden, daß bei starker Verminderung der wässrigen Phase auch Phenolphthalein als Indikator gute Werte zeigen würde.

Zu Untersuchungswecken diente eine Ölsäure DAB 6, von der eine bestimmte Menge in Benzol gelöst wurde. Je 10 ccm Benzol, enthaltend 19,19 mg Ölsäure, wurden zur Bestimmung eingesetzt; bei den Versuchen wurde die Konzentration der alkoholischen Kalilauge und der zur Rücktitration angewandten Schwefelsäure variiert. Die Versuche wurden in der Weise durchgeführt, daß 10 ccm Benzollösung mit $\frac{n}{50}$ alkoholischer KOH neutralisiert wurden. Nach Zugabe von 5 oder 10 ccm $\frac{n}{10}$ bzw. $\frac{n}{20}$ alkoholischer Kalilauge wurde 30 Minuten "verseift", obwohl tatsächlich ja keine F.Z. vorhanden war. Die Rücktitration ~~mit~~ geschah unmittelbar mit $\frac{n}{10}$ oder $\frac{n}{20}$ H_2SO_4 unter Stickstoff. Die Ergebnisse dieser Versuchsreihe veranschaulicht Tabelle 5.

Die Werte der letzten 4 Reihen stimmen untereinander nicht überein. Der Grund dafür liegt darin, daß einmal 10 ccm $\frac{n}{20}$, ferner auch 5 ccm $\frac{n}{10}$ KOH angesetzt wurden. Da in Tabelle V die Faktoren der einzelnen Massflüssigkeiten nicht berücksichtigt worden sind, können die angegebenen Resultate nur als Vergleichsmasszahlen und nicht als Absolutwerte betrachtet werden.

Wie man sieht, sind bei Anwendung von 10 ccm $\frac{n}{20}$ alkoholischer KOH stets die beim Haupt- und Blindversuch titrierten Werte einander gleich. Bei 5 ccm $\frac{n}{10}$ KOH ist dies nur der Fall, wenn $\frac{n}{10}$ H_2SO_4 angewendet wird, da noch keine Hydrolyse stattfindet. Titriert man dagegen mit $\frac{n}{20}$ H_2SO_4 zurück, so ist zur Neutralisation jetzt mehr Schwefelsäure notwendig (9,17 gegen 8,99 ccm). ein sicheres Zeichen dafür, daß jetzt eine Hydrolyse des K-oleates eintritt, wodurch ein Mehrverbrauch an Schwefelsäure zwangsläufig bedingt wird. Indikator bei allen Titrationen: Phenolphthalein. Unterschreitet bei Anwendung von Äthylalkohol das Verhältnis Alkohol : Wasser eine gewisse Grenze (bei vorliegenden Versuchen ungefähr 1) so tritt Hydrolyse ein. Alkohol vermindert also weitgehend die hydrolytische

Spaltung des K-oleates .

Nachdem nun so eindeutig der Grund für das Versagen der bei Benzinen recht gut erprobten neuen Halbmikromethode gefunden worden war, konnte zunächst das in Tabelle III angeführte Öl weiter untersucht werden. Die Ergebnisse sind aus Tabelle VI zu ersehen.

Übereinstimmend mit den Ergebnissen von Tabelle V ist die Tatsache, daß von einer bestimmten Menge Wasser im Titriergemisch ab ein Zurücklaufen der V.Z. eintritt, infolge des schon oben diskutierten Hydrolysenfehlers (vgl. Tab. VI, Zeile 2, 5 und 6). Eine geringe Menge Wasser ist durchaus tragbar und verfälscht das Ergebnis der Analyse in keiner Weise, z.B. Zeile 1, 3 und 4. Um festzustellen, ob diese letzten Werte auch bei vollständigen Ausschluß von Wasser engültig seien, wurden 2 Versuche mit $\frac{N}{20}$ alkoholischer Schwefelsäure durchgeführt (Zeile 7 und 8). Die erhaltenen Werte sind innerhalb der Fehlergrenzen praktisch gleich, d.h., eine geringe Menge Wasser, ^{wie} die beim Titrieren mit $\frac{N}{10}$ Schwefelsäure auftritt, bedeutet keine Fehlerquelle mehr. Will man jedoch ganz sicher gehen, empfiehlt sich die Anwendung von $\frac{N}{10}$ Aethyl- oder Methyl-alkoholischer Salzsäure. (Die titrierten Kubikzentimeter sind ohne Berücksichtigung des Faktors eingesetzt, also als einfache Maßzahlen zu betrachten. Indikator in allen Fällen Phenolphthalein).

Gegenüber den Werten nach der alten Makromethode ist ein Anstieg der V.Z. von 5,4 (siehe auch Tab. IV) auf 6,4 festzustellen. Es scheint also, daß auch bei der alten Methode ein geringer Hydrolysenfehler auftritt, obwohl es nicht ausgeschlossen ist, daß der tiefere Wert auf eine unvollkommene Verseifung zurückzuführen ist. Bei zwei Versuchen nach der alten Makromethode, bei denen anstatt 25 ccm $\frac{N}{10}$ KDH 50 ccm dieser Lösung angewandt wurden, konnte ebenfalls ein Wert von 6,4 erhalten werden.

Der Grund für das verschiedene Verhalten der Benzine und Öle mag zum Teil darin begründet liegen, daß in dem Benzin infolge der tiefen Siedelage nur niedrig molekulare Ester

bzw. Säuren vorhanden sein können, deren Salze in wässriger Phase noch nicht derart hydrolytisch gespalten sind, daß sie gegen Phenolphthalein stark alkalisch reagieren. Bei den, in den Schmierölen vorhandenen, höher molekularen Carbonsäuren wird dieser Effekt dann extrem vergrößert.

Wiederholte Versuche, neuerlich eine Herabsetzung der Reaktionsdauer bei der V.Z. von 30 Minuten auf 15 Minuten zu erreichen, verliefen ergebnislos.

Tabelle VII veranschaulicht zum Schluß noch die Vergleichsergebnisse der alten Mikro- und der neuen Halbmikromethode bei einer Anzahl der verschiedenartigsten Schmieröle. Die Übereinstimmung ist bei der H.Z. recht befriedigend, bei der V.Z. dürften gewisse Abweichungen laut den voranstehenden Untersuchungsergebnissen auf kleine Fehler der alten Methode zurückzuführen sein.

Als Bestätigung für die Ansicht eines Hydrolysenfehlers möge noch folgende interessante Beobachtung dienen: Vorübergehend wurden die V.Z.-Bestimmungen nach der Makromethode mit methylalkoholischer Kalilauge durchgeführt und mit wässriger Schwefelsäure zurücktitriert. Die hiernach erhaltenen Werte lagen erheblich tiefer als die ursprünglich bei denselben Ölen mit äthylalkoholischer Kalilauge gefundenen Zahlen. Die größere Wasserähnlichkeit und Dissoziationskonstante von Methanol begünstigen also die Hydrolyse. Wurde nun bei Weiterverwendung von methylalkoholischer Kalilauge zur Rücktitration methylalkoholische Salzsäure angewandt, wodurch ein Hydrolysenfehler weitgehend vermieden werden konnte, so ergaben sich bis auf geringe Abweichungen in allen Fällen die ursprünglich gefundenen Werte.

Über den Einfluß des "Kohlensäurefehlers" auf die Genauigkeit der H.Z.-Bestimmung gibt Tabelle VIII Aufschluß. Die ersten 5 Reihen enthalten Proben, die mittels einer Frittenwaschflasche durch einstündiges Einleiten mit Kohlensäure gesättigt wurden, während die folgenden 4 Proben der Drucksynthese entstammten und sich zeitweise unter einem Kohlensäuredruck bis zu ca. 5 atü befunden hatten. Aus den Zahlen

ist zu ersehen, daß tatsächlich ein Fehler durch vorhandenes CO_2 hervorgerufen wird, (die Z.S. ist in diesem Falle überhöht) daß aber in allen Fällen durch kurzes (eine Minute langes) aufkochen die Kohlensäure restlos ausgetrieben werden kann. Absolut gesehen ist der Fehler sehr gering. Relativ wird er natürlich groß, wenn die N.Z. sehr tief liegt. Im allgemeinen dürfte es daher zweckmäßig sein, grundsätzlich vor der N.Z.-Bestimmung die in Benzol gelöste Benzol- oder Ölprobe eine Minute am Rückflußkühler aufzukochen, um anschließend sofort den N.Z.-Wert zu titrieren. Dieses dürfte sich auch aus dem Grunde empfehlen, weil an einer Anzahl untersuchter Benzolproben festgestellt werden konnte, daß schon längeres Verweilen an der Luft ausreicht, durch gelöste Kohlensäure den wahren N.Z.-Wert zu verfälschen.

Besüglich der drei erwähnten Indikatoren kann gesagt werden, daß Phenolphthalein und Thymolphthalein sich etwa gleich gut bewährt haben. Dagegen erwies sich Xylenolphthalein als weniger brauchbar, vor allem deshalb, weil der Indikator in Wasser nur geringe Löslichkeit besitzt.

Im vorliegenden Bericht ist der Werdegang und die Entwicklung der neuen Methode in chronologischer Reihenfolge aufgezeigt worden. Deshalb sind auch verschiedene Angaben, wie z.B. die auf Seite 8 angegebene Methode zur N.Z.- und V.Z.-Bestimmung bei Benzinen und Dieselölen nur als Entwicklungstechnisch bedingte Zwischenstufe anzusehen. Die endgültigen Angaben über die bei Benzinen, Dieselölen und Schmierölen durchzuführenden Arbeitsweisen sind in einer Sondervorschrift enthalten, die diesem Bericht beigegeben ist. Als wichtige Neuerung gegenüber früher gebräuchlichen Titrationsweisen bei der V.Z.-Bestimmung sei noch erwähnt, daß jetzt zunächst das gesamte zur V.Z.-Bestimmung eingesetzte Alkali zunächst mit der äquivalenten Menge Schwefelsäure neutralisiert wird, um dann, in Analogie zur N.Z.-Bestimmung, mit $\frac{N}{50}$ alkoh. KOH die organischen Säuren, die bei der Esterverseifung entstanden sind, titrimetrisch zu bestimmen. Auf diese Weise war es möglich,

auch stark gefärbte Öle mit befriedigender Genauigkeit zu untersuchen.

Auf die Wichtigkeit, alle Titrationsen unter Stickstoff vorzunehmen, sei an dieser Stelle noch einmal hingewiesen. Ferner kann nach den bisherigen Erfahrungen gesagt werden, daß es zweckmäßig ist, lieber eine etwas geringere Einwage bei einem Öl mit einer V.Z., beispielsweise über 10, zu wählen. In diesem Falle können 70 - 100 mgg als völlig ausreichend angesehen werden. Sollte die V.Z. über 30 liegen, empfiehlt sich eine Einwage von ca. 40 - 60 mgg.

Zum Schluß soll eine Gegenüberstellung der laufenden Kosten der alten Makro- und der neuen Halbmikromethode gegeben werden.

Handwritten signature or initials

Alte Methode

Nach Feststellung von Herrn Bay, in dessen Laboratorium s.Zt. wohl die meisten H.Z.- und V.Z.- Bestimmungen durchgeführt werden, kann ein guter Analytiker pro Tagschicht ca. 22 Bestimmungen ausführen.

An organischen Reagenzien werden pro Bestimmung benötigt:

Zum Lösen 50 ccm Benzol
25 ccm Alkohol
Zur VZ-Best. 25 ccm Alkohol

Neue Methode

Dagegen ermöglicht die neue Methode einwandfrei die Durchführung einer Mindestzahl von 50! Analysen. Ersparnis also maximal das Monatsgehalt eines Laboranten von ca. 250,— RM.

desgleichen:

Zum Lösen 10 ccm Benzol
zur V.Z.-Best. 5 ccm Alkoh.

Bei einem Tagesdurchschnitt von 20 Bestimmungen werden also verbraucht:

Benzol 1 l
Alkohol 1 l

Benzol 200 ccm
Alkohol 100 ccm

Im Monat also: 25 Arbeitstage.

Benzol 25 l = 25,— RM
Alkohol 25 l = 137,50 "
162,50 RM

Benzol 5 l = 5,— RM
Alkohol 2,5 l = 14,— "
19,— RM

1 Liter Alkohol gerechnet zu 5,50 RM
1 " Benzol " " 1,— "

Das heißt, nach der neuen Methode werden an Kosten für Reagenzien gespart im Monat 140,— RM
an Löhnen (geschätzt) mindest. 100,— "
240,— RM

Die Ersparnisse an Löhnen sind geringer eingesetzt als anfänglich errechnet, weil die Zeiterparnis bei der Bestimmung von Schmierölen dadurch etwas geringer wird, daß anstelle des Einmessens hier noch eine Einwaage treten muß.

Nicht errechnet sind die Ersparnisse an Kalilauge und Schwefelsäure, die allerdings schlemmig auch wenig ins Gewicht fallen dürfte.

Bestimmung der F.Z.- und V.Z. nach einer modifizierten
Halbmikromethode.

Allgemeines:

Vergleiche Analysemethoden des Hauptlabors Nr.41:
Die Bestimmung der Neutralisationszahl und Verseifungszahl in Ölen und Fetten.

Reagenzien:

Benzol puriss. oder p.A., $\frac{2}{50}$ alkoholische KOH, $\frac{2}{10}$ alkoholische KOH, $\frac{2}{10}$ H₂SO₄ oder HCl (evtl. alkoholisch), eine einprozentige Lösung von Phenolphthalein, Thymolphthalein oder Kresolphthalein in Alkohol.

Apparatives:

100 ccm Erlenmeyer mit Normalschliff 16 oder 20, dazu passende Engelkühler, zwei Mikrobüretten, 2 ccm in 1/100. Kubikzentimeter unterteilt, 2 Mikrobüretten 5 oder 10 ccm unterteilt in 1/50. oder 1/100. Kubikzentimeter. Mehrere möglichst geeichte Pipetten à 1 ccm unterteilt in 1/100. ccm. Ein einfacher Thermostat (nicht unbedingt erforderlich).

Ausführung:

Man pipettiert aus der zu untersuchenden Benzolprobe, die möglichst eine Temperatur von 20°C (Thermostat) haben soll, 0,5 - 1 ccm ab bzw. wiegt 0,2 - 0,8 g Öl in ein Mikrobockergläschen ein, löst in 10 ccm Benzol, die sich in einem 100 ccm Erlenmeyer befinden und mit einem Tropfen $\frac{2}{50}$ alkoholischer KOH gegen einen Tropfen Phenolphthalein gerade neutralisiert worden sind. Nun erhitzt man eine Minute zum Sieden und bestimmt anschließend sofort durch Titrieren mit $\frac{2}{50}$ alkoholischer KOH aus der Mikrobürette die Neutralisationszahl, d.h., man läßt so lange Lauge zufließen, bis - am besten unter Stickstoff - die erste

*) (um die vorhandene gelöste Kohlensäure auszutreiben)

bleibende Rotfärbung auftritt. Die Dichte ~~des~~ des zu untersuchenden Benzines muß bekannt sein. Somit errechnet sich die N.Z. zu

$$\frac{a \cdot f \cdot 1,122}{\rho} = \text{N.Z.}$$

- a = titrierte Menge $\frac{N}{10}$ alkoholischer KOH in ccm.
f = Faktor der KOH-Lauge,
e = Gewicht von 1 ccm (bzw. 0,5 ccm) des zu untersuchenden Benzines, bei Ölen die Einwaage.

Für Bestimmung der V.Z. läßt man aus einer Mikrobürette (am besten mit automatischer Nullpunktseinstellung) 5 ccm $\frac{N}{10}$ alkoholischer KOH zu dem obigen Gemisch hinsuffließen. Der Rückfluschkühler wird sofort aufgesetzt und 72 Std. auf dem Wasserbade bei schwachem Sieden der Reaktionslösung versetzt. Danach wird vom Wasserbade abgenommen und sofort unter Zusatz von 1 - 2 Tropfen Indikatorlösung unter Stickstoff die den vorgelegten 5 ccm $\frac{N}{10}$ alkoholischer KOH äquivalente Menge $\frac{N}{10}$ H₂SO₄ aus einer 5 ccm Mikrobürette bis auf 0,1 - 0,2 ccm zugegeben. Jetzt wird mit $\frac{N}{50}$ KOH wieder auf rot titriert, danach gibt man die restlichen, noch an der äquivalenten Menge Schwefelsäure fehlenden 0,1 - 0,2 ccm hinzu, um erneut und endgültig auf rot mit $\frac{N}{50}$ alkohol. Lauge zu titrieren.

Diese Art der V.Z.-Bestimmung hat sich besonders bei dunkelgefärbten Benzin und Ölen bewährt und ermöglicht infolge der Anwendung von $\frac{N}{50}$ KOH auch bei der V.Z. eine sehr exakte Durchführung der Analyse.

Ein Blindversuch bei der V.Z.-Bestimmung ist in gleicher Weise anzusetzen. Die Esternzahl errechnet sich also zu

$$\frac{(a - b) \cdot f \cdot 1,122}{\rho} = \text{E.Z.}$$

Tabelle 1

Gefundene V.Z. nach Minuten

	5	7	15	30	60
Eisenkontakt-Kreislauf- bensin nicht vorbehand.	3,73	4,04	4,72 4,81	4,99 5,04	-
CO-Hydrierungsprodukt mit C ₂ H ₄ -Zusatz	-	-	0,96 0,88	1,00 1,07	-
Eisenkontakt Kreislaufbensin Fraktion 51 ⁰ - 71 ⁰	-	-	7,55	8,05	8,05

T a b e l l e II

Gegenüberstellung der nach der alten und neuen Methode erhaltenen H.Z.- und V.Z.-Werte bei Benzinen und Dieselölen.

	H.Z. alte Meth.	H.Z. neue Meth.	V.Z. alte Meth.	V.Z. neue Methode
Frakt. 51-71°	0,46	0,64	8,03	7,9 (7,8)
" 101-130° } Eisenkontakt-	0,14	0,13	3,95	3,8 (3,7)
" 151-175° } Kreislaufbenzin	0,51	0,48	3,34	3,2 (2,82)
Frakt. 51-71°	0,2	0,15	0,23	0,15 (0,15)
" 130-151° } Kobaltkontakt-	0,36	0,27	0,72	0,70 (0,27)
" 175-200° } Kreislaufbenzin	0,14	0,1	0,47	0,32 (0,1)
Frakt. 51-71°	0,78	0,74	7,25	7,15 (7,15)
" 135-155° } Crackbenzin	0,14	0,11	1,33	1,45 (0,52)
" 235-255°	0,07	0,04	0,29	0,15 (0,04)
Katalyt. Spaltbenzin aus Dieselöl	0,01	0,0	0,11	0,12 (0,12)
Katalyt. Spaltbenzin aus Öl	0,05	0,03	0,68	0,03 (0,03)
" " über Granusil	0,11	0,11	0,76	0,11 (0,11)
" " Benzinkondensat	0,05	0,42	0,08	0,42 (0,42)
Benzin durch Spaltg. über Granusil- Aromatisierungskontakt kombiniert	0,12	0,11	1,36	1,25 (1,25)
Poly-Benzin I	0,02	0,01	0,27	0,01 (0,01)
Poly-Benzin II	0,02	0,00	0,58	0,0 (0,0)
Poly-Benzin III	0,04	0,02	0,55	0,02 (0,02)
Poly-Benzin IV	0,02	0,03	0,5	0,04 (0,04)
Kondensat (Spaltprodukt I-Anlage)	0,03	0,05	0,07	0,17 (0,17)
" " " "	0,01	0,04	0,20	0,12 (0,12)
Spezialbenzin I	0,14	0,08	2,98	2,82 (2,18)
" II	0,31	0,36	1,67	1,71 (1,0)
" III	0,88	0,99	3,42	2,36 (2,7)
" IV	0,04	0,04	0,26	0,28 (0,28)
" V	0,29	0,28	1,52	1,61 (1,61)
" VI	0,67	0,69	1,66	1,64 (1,64)
Aromatisierungsprodukt M 632	0,0	0,04	0,0	0,22 (0,22)
" M 630	0,0	0,04	0,0	0,33 (0,33)
" M 615	0,0	0,03	1,1	1,03 (1,03)

Die eingeklammerten Zahlen in der letzten Spalte stellen die nach der anfänglich für Benzine und Dieselöle angewandte Methode (kurz angegeben auf Seite 8) gefundenen Werte dar, während die nicht geklammerten Zahlen die nach beliebiger Beschreibung gefundenen Werte darstellen.

Tabelle III

Gefettetes Öl Nr.2 N.Z. = 0,14, V.Z. = 5,4, gefunden nach der alten Mikro-Methode mit Benzol-Alkohol (2:1) als Lösungsmittel und Alkaliblan als Indikator.

Ergebnisse nach der Halbmikroverfahren zur Bestimmung der N.Z. und V.Z. bei Benzinen (siehe Begleittext).

Einwaage in g	cm ³ Benzol	cm ³ KOH 10 vergelegt	cm ³ KOH 20	cm ³ H ₂ SO ₄ 50 su- rück- titriert	gef. V.Z.	Bemerkungen
0,550	10	-	10	23,35	2,26	Indikator für Phenolphthalein
0,530	10	-	10	23,7	1,95	dto.
0,483	5	10	10	23,35	2,43	"
0,476	5	-	10	23,75	2,41	Indikator Thymolblau
0,856	10	10	-	45,7	2,39	dto.
0,739	10	10	-	44,75	2,44	Indikator Phenolphthalein
0,719	10	5	-	21,15	2,51	60 Min. Reakt. Dauer
0,716	5	5	-	21,2	2,43	dto.
0,756	5	-	10	22,65	2,45	"
0,252	5	5	-	22,1	2,61	"

Tabelle IV

Ergebnisse der alten Makro-Methode mit vergrößerter Einwaage.

Einwaage	ccm Alko- hol: Benzol 1:2	cm ³ KOH 10 vorgelegt	cm ³ KOH 20	cm ³ H ₂ SO ₄ zurück- titriert	gef. V.Z.	Bemerkungen
3,18	75	25	-	20,3	5,38	Ind. Phenolph- talein
3,3	75	25	-	20,15	5,4	dto.
3,01	75	-	25 11	10,22	3,4	"
3,66	75	25	-	20,35	5,4	"

nach Beendigung der Titration (Phenolphtalein farblos) wurden 50 ccm H₂O zugegeben, worauf sich die wässrige Phase wieder tief rot färbte. Es wurde weiter titriert auf farblos

				+ 1,8	2,2	Endwert
3,3	75	25	-	20,53	5,35	Alkaliblan

auf Zusatz von 50 ccm H₂O trat keine Farbänderung des Indikators ein.

Tabelle V.

Verbrauch an $\frac{M}{100}$ KOH f.d. N.S.	Bei d. V.V.-Bestg. zugegeb. Menge		Beim Hauptvers. su- rücktitrierte Menge		Beim Blindvers. su- rücktitrierte Menge	
	$\frac{M}{100}$ KOH alkohol.	$\frac{M}{100}$ KOH alkohol.	$\frac{M}{100}$ H ₂ SO ₄ wässrig			
3,58	10	-	9,76 9,78	-	-	-
3,59	10	-	-	4,87 4,86	-	-
-	10	-	-	-	9,76 9,75	-
-	10	-	-	-	-	4,88 4,89
3,59	-	5	9,16 ⁺ 9,19	-	-	-
3,59	-	5	-	4,52 4,52	-	-
-	-	5	-	-	8,98 9,00	-
-	-	5	-	-	-	4,51 4,52

† viel Wasser
wenig Alkohol

Tabelle VI.

Ü1 Nr. 2 (siehe Tab.III).

Einwaage in g	Substanz gelöst in ccm Benzol	ccm alkoh.KOH vorgelegt		ccm H ₂ SO ₄ zu- rücktitriert		gef. V.Z.	Bemerkungen
		A 10	A 20	A 10	A 20		
0,89	10	5	-	3,49	-	6,4	(keine Emulsion
1,05	10	5	-	-	7,24	4,7	starke Emul- sionsbildg.
0,96	5	-	10	3,82	-	6,3	geringe Emulg
0,83	10	-	10	3,94	-	6,4	keine "
1,01	10	-	10	-	7,70	5,8	teilw. "
0,93	5	-	10	-	8,16	4,8	" "
0,87	5	-	10	-	<u>7,68</u>	6,5	<u>A</u> <u>Zo</u> <u>alkohol.</u>
0,82	10	-	10	-	<u>7,75</u>	6,5	<u>Schwefelsäure</u>

000982

Ruhrchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holtrop

Tabelle VII.

Zusammenstellung und Untersuchungsergebnisse von
10 verschiedenen Ölen in Gegenüberstellung der
alten (Makro) und der neuen (Mikro) Methode.

Ölproben lfd.Nr.	N 2		V 2	
	alte Methode	neue Methode	alte Methode	neue Meth.
1	0,02	0,03	0,14	0,18
2		0,13		6,4
3	0,08	0,10	0,17	0,17
4	0,06	0,07	0,19	0,15
5	0,03	0,03	0,12	0,17
6	0,03	0,03	0,25	0,28
7	0,03	0,04	0,25	0,31
8	0,02	0,03	0,19	0,22
9	0,02	0,01	0,09	0,08
10	0,87	0,98	3,62	3,45

Tabelle VIII.

Der Einfluß des Kohlensäurefehlers bei Benzinen, Dieselsölen
und Schmierölen.

	H. 2.		
	Ausgangs- produkt	nach der CO ₂ - Behandlung	Nach 1 Min. langem Kochen
Benzin A	0,28	0,31	0,28
Benzin B	0,0	0,01	0,0
Dieselsöl Nr. 333	0,13	0,13	0,12
Dieselsöl Nr. 12	0,04	0,04	0,01
Syntheseöl	0,06	0,06	0,06
Petrol	0,70	-	0,65
Leichtbenzin	0,35	-	0,31
Gasöl	0,59	-	0,55
Kondensat	0,27	-	0,20

Die gefundenen V.F.-Werte waren bei Berücksichtigung des
"Kohlensäurefehlers" völlig identisch.

Tabelle IX.

N.Z.- und V.Z.-Werte der verschiedensten Mischungen eines Öles mit niedrigen Kennzahlen mit einem Öl hoher Kennzahlen.

Öl A N.Z. = 0,11, V.Z. = 0,28,
Öl B N.Z. = 15,1 V.Z. = 33.

Angewandte Menge in Gramm		N. Z.		V. Z.	
Öl A	Öl B	gefunden	berechnet	gefunden	berechnet
0,216	0,212	7,6	7,6	16,6	16,42
0,324	0,095	3,55	3,45	7,6	7,49
0,117	0,329	11,2	11,2	24,8	24,4
0,531	0,473	7,0	6,91	-	-
0,791	0,063	1,2	1,12	-	-
0,442	0,135	3,60	3,56	7,85	7,72

29. September 1941.

N a c h t r a g

zum Bericht über eine modifizierte Methode zur Bestimmung der Neutralisationszahl und Verseifungszahl in Benzin, Dieselölen und Schmierölen vom 29.4.1941.

Die Bestimmungen der N.Z. und V.Z., die in den letzten Monaten bei uns ausschließlich nach obiger Methode durchgeführt wurden, ergaben, daß bei mehr hohen V.Z.-Werten, beispielsweise über 100, eine kleine Änderung in der Versuchsführung zweckmäßig ist, da sonst leicht zu tiefe Werte gefunden werden. Nach unseren Erfahrungen läßt sich eine unbedingt sichere Bestimmung der V.Z. bei hohen Estergehalten durchführen, wenn man wie folgt verfährt:

Man läßt, statt wie im Hauptbericht erwähnt 5 ccm jetzt 10 ccm alkoholischer KOH aus einer Mikrobürette zu der neutralisierten Benzin- oder Ölprobe hinsuffließen und verseift unmittelbar danach mit aufgesetztem Rückfluskkühler eine Stunde. 30 Min. langes Kochen ergab bei einer Anzahl von Serienversuchen nicht den endgültigen V.Z.-Wert, auch 45 Min. waren nicht völlig ausreichend, obwohl die Abweichungen jetzt nur noch ca. 1 % betragen. Eine Verseifungsdauer von 60 Min. ergab dagegen in allen Fällen die endgültigen Werte auch bei Kontrollanalysen, denen vorher gewisse Mengen verschiedener Ester zugesetzt worden waren.

Es sei hier noch einmal kurz betont, daß diese Abänderung der Vorschrift des Hauptberichtes nur dann notwendig ist, wenn hohe Esterzahlen zu erwarten sind. In allen übrigen Fällen sind 5 ccm alkoholischer KOH und 30 Min. langes Verseifen vollständig ausreichend.

Verhalten von Leichtkraftstoffen gegen Kupfer
in der Korrosionsbombe nach Heinze - Marder.

In ein äußerlich 6-kt., innen zylindrisches und unten geschlossenes verchromtes Eisenrohr ist ein etwa 60 ccm fassendes Glasrohr eingesetzt, das bis zu einer Marke mit dem zu untersuchenden Kraftstoff (50ccm) gefüllt wird. In den Kraftstoff wird ein mit "Abrazzo" gereinigter und mit Schmirgelpapier 00 aufgerauhter Kupferstreifen (100x10x1 mm) völlig eingetaucht. Das Glasgefäß wird durch einen mit schrägem Schliff eingepaßten Glasstöpsel verschlossen, der durch einen aufgeschraubten Eisendeckel und eine darin befindliche Spiralfeder fest auf das Glasgefäß gedrückt wird, so daß leichtsiedende Kraftstoffanteile aus dem Glaseinsatz praktisch nicht entweichen können. Um das Zerbrechen des Glaseinsatzes zu verhüten, ist in den Boden des Eisengefäßes eine etwa 1 cm dicke Asbestschicht eingelassen.

Das vorschriftsmässig gefüllte und sorgfältig verschlossene Eisenrohr wird 4 Stunden in einen bei $50^{\circ} + 1^{\circ}$ gehaltenen Trockenschrank gestellt und dann nach kurzem Köhlen am fließenden Wasser geöffnet, Der entnommene ~~Metallstreifen wird dem Augenschein nach hinsichtlich~~ der eingetretenen Korrosion geprüft.

Dimethylsulfatzahl.

Bei etwa 20° füllt man in einen 0,1 ccm geteilten Meßzylinder 15 ccm frisches Dimethylsulfat, überschichtet mit 10 cc des Benzins und schüttelt durch. Die ermittelte Volumenabnahme der Benzinschicht, mit 10 multipliziert, ergibt die Diethylsulfatzahl (di). Aus dieser berechnet sich der ungefähre Gehalt an Aromaten unter Zugrundelegung einer mittleren Dimethylsulfatzahl von 12 für die zur Mischung verwendeten Straight run Benzine nach der Gleichung:

$$\text{Vol\% Benzolkohlenwasserstoffe} = 100(Di-12)/(100-12) = 1,136 (Di-12).$$

Bei Crackbenzinen mit einer mittleren Dimethylsulfatzahl von 16 würde die entsprechende Gleichung lauten:

$$\text{Vol\% Benzolkohlenwasserstoffe} = 100(Di-16)/(100-16) = 1,190 (Di-16).$$

Da bei höheren Gehalten an Aromaten die Dimethylsulfatlösung derselben auch mehr gesättigte Kohlenwasserstoffe löst, so verdünnt man entsprechend dem in einer Vorprobe ermittelten angenäherten Gehalt das Benzin mit soviel Normalbenzin, daß die Dimethylsulfatzahl der Mischung nicht mehr als etwa 40% beträgt. Unter Berücksichtigung des Gehaltes des Normalbenzins an in Dimethylsulfat löslichen Anteilen (etwa 10%) ist aus der Volumenverminderung der Benzinschicht der Gehalt an Aromaten und ungesättigten Kohlenwasserstoffen zu berechnen.

Gesamtverschmutzung.

10g Oel werden in einem Erlenmeyer-Kolben (300 cm³) eingewogen und mit 200 cm³ Normalbenzin(Kahlbaum) vermischt. Der verschlossene Kolben wird 24 Stunden im Dunkeln stehen gelassen. Die Gesamtverschmutzung wird folgendermassen abfiltriert:

In einem sauberen(jeweils mit Chromschwefelsäure, Wasser, Benzol und Normalbenzin in gereinigten) Jenaer Glasfilter-Tiegel 1 C 4, der mittels Glasvorstoßes auf eine Saugflasche gesetzt ist, werden ca.5 g Kryolithpulver, rein (Kahlbaum) eingefüllt und nacheinander mit Normalbenzin und Reibenzol 90/61 (thiophenfrei) gewaschen, wobei das Kryolithpulver festgestampft wird. Nachdem das Benzol durchfiltriert ist, wird nach 1-2 Minuten lang Luft durchgesaugt. Sodann wird der Tiegel eine Stunde ^{bei} 105°C getrocknet. Nach Trocknung und sorgfältiger Abkühlung im Exsikkator wird der Tiegel gewogen. Danach wird der gewogene Tiegel wieder auf den Glasvorstoß der Saugflasche gesetzt und die Normalbenzin-Öllösung durchfiltriert. Der Tiegel, der die Gesamtverschmutzung enthält, wird mit kaltem Normalbenzin bis zur Ölfreiheit und anschließend mit heissem Normalbenzin, um die Paraffine und Ceresine zu lösen, ausgewaschen und dann eine halbe Stunde wiederum bei 105°C getrocknet. Abkühlung und Wägung wie oben. Die Gewichtszunahme auf 100 g Oel bezogen ergibt die Gesamtverschmutzung in %.

Asphalt.

Aus der im Tiegel befindlichen Gesamtverschmutzung wird der Asphalt in oben beschriebener Weise mit heissem Benzol herausgelöst und zwar solange, bis die durchlaufende Flüssigkeit farblos erscheint. Alsdann wird der Tiegel wie oben getrocknet und gewogen. Die Gewichts-differenz bezogen auf 100 ergibt den Asphaltgehalt in %.