

GEHEIM

002705

IV. Voltolisierung

Dr. G. W. Nederbragt

3996-30/301 et al

135

Juli 1942.

IV -1-

IV. VOLTOLISIERUNG.

(Dr. G. W. Nederbragt)

UNTERSUCHUNGSTHEMA: HERSTELLUNG EINIGER ENDVOLTOLE UNTER VERSCHIEDENEN VERHÄLTNISSEN IN BEZUG AUF APPARATUR, STROMDICHTEN, USW. UND STUDIUM DER UNTERSCHIEDE ZWISCHEN DIESEN VOLTOLEN UND FREITAL ENDVOLTOL.

EINLEITUNG:

Die durch Polymerisation von Spaltdestillaten hergestellten Schmieröle haben, neben vielen günstigen Eigenschaften, den Nachteil, dass sie im Motor Kohle bilden. Es ist bekannt, dass die Ablagerung der Kohle im Zylinder grösstenteils verhütet werden kann durch Zusatz von voltolisiertem Rüböl, das die gebildete Kohle in feinverteiltem Zustande hält. Anwendung von Voltol bringt jedoch eine neue Schwierigkeit mit sich, n. die erhöhte Neigung zu Kolbenringverklebung im Motor.

Bei einer diesbezüglichen Untersuchung der Rhenania hat man den Eindruck bekommen, dass es vielleicht möglich wäre Korrelation zwischen der Neigung zu Kolbenringverklebung und bestimmten Eigenschaften der Voltolisierungsprodukte auszufinden.

Es fiel bei der Untersuchung verschiedener Freital-Endvoltage nämlich auf, dass die bei 0°C in Butanon unlöslichen Teile dieser Voltolprodukte ziemlich grosse Unterschiede in Eigenschaften, wie Konsistenz, Klebrigkeit, usw., aufweisen können. Dieser unlösliche Teil besteht hauptsächlich aus hochpolymerisierten Verbindungen, die, nach den Einsichten der Rhenania vielleicht gerade für die Kolbenringverklebung verantwortlich sind. Aus der Menge und Konsistenz dieses unlöslichen Teiles könnte man auf diese Weise bereits einen Eindruck über den Grad der Kolbenringverklebung gewinnen.

Da es zu erwarten ist, dass die Bedingungen, unter denen die Voltolisierung stattfindet, von grossem Einfluss auf die Homogenität des Polymerisates sein werden, wurde es für angebracht gehalten im Amsterdamer Voltolapparat dieselben Grundstoffe, die in der Fabrik in Freital benutzt werden, unter verschiedenartigen Bedingungen zu voltolisieren und die Eigenschaften der in Butanon unlöslichen Teile mit denen von Freital Endvoltage zu vergleichen. Eventuelle Einflüsse der Apparatur (bedeckte oder unbedeckte Elektroden), Stromdichte usw. könnten auf diese Weise an den Tag kommen.

APPARATUR:

Nachstehend wird eine Beschreibung des Amsterdamer Voltolapparates gegeben, (Abb. 18.842-A3)

In einem Oelbad sind vier Voltolröhren, in denen die die Voltolisierung herbeiführende Gasentladung auftritt, unterge-

bracht. Diese Voltolröhren, wovon eine im Durchschnitt in der Abbildung dargestellt ist, sind aus Glas angefertigt. Im eingestülpten Teil drückt sich gegen das Glas eine Bekleidung aus dünnem Kupferblatt, die mit der Hochspannungsseite eines Transformators verbunden wird. Ein zweites Kupferblatt ist aussen um die Röhre gewickelt und via einen Strommesser geerdet. Da während der Voltolisierung die Röhren um die Achse drehen, sind für die Stromab- und -zufuhr Schleifkontakte nötig. An der Hochspannungsseite befindet sich ein Schleifkontakt, so dass die vier Voltolröhren dieselbe Spannung erhalten; an der Niederspannungsseite sind vier Schleifkontakte, so dass der Strom durch jede einzelne der vier Röhren gemessen werden kann. Dieser Strom geht als Verschiebungsstrom durch das Glas, dann als Entladung durch das Gas und schliesslich wieder als Verschiebungsstrom durch die zweite Glaswand einer Voltolröhre. Infolge der Rotierung der Röhre wird die Wand durch das zu voltolisierende Oel, das die Röhre für etwa ein Drittel füllt, regelmässig gespült. Sonst würde schon bald stellenweise Ueberpolymerisation auftreten.

Die Voltolröhren sind durch Kupferkapillaren mit einer Bohrung in der Achse verbunden. Auf diesem Wege kann das Gas aus den Röhren weggepumpt werden.

Eine elektromagnetische Absperrvorrichtung in der Pumpenleitung, die sich öffnet und schliesst je nach dem Stand des Quecksilbers in einem Manometer mit einigen elektrischen Kontakten, ermöglicht es den Druck in den Röhren während einer Voltolisierung auf jede gewünschte Höhe zu halten. Mittels eines Thermoreglers und einer elektrischen Wicklung im Oelbad kann die Temperatur gleichfalls konstant gehalten werden.

Eine mittelfrequente Dynamo, gebaut für 2 K.V.A. bei 7500 Hz, ermöglicht es den Voltolröhren mittelfrequente Spannung zuzuführen deren Frequenz durch Regulierung der Tourenzahl des antreibenden Gleichstrommotors noch von 3000 - 9000 Hz variiert werden kann.

SCHLÜSSFOLGERUNG:

Es steht eine Apparatur zur Verfügung, mit der bei sehr verschiedenen Frequenzen, Stromdichten, Temperaturen und Drucken voltolisiert werden kann.

GEPLANTE UNTERSUCHUNG:

Aus den von der Rhenania eingesandten Grundstoffen wird ein Endvoltol hergestellt werden, das wir darauf mit Butanon in einen löslichen und einen unlöslichen Teil trennen werden.

Voltolapparat (Längsdurchschnitt)

Masstab 1:2

Schleifkontakt

Kettenrad für Antrieb

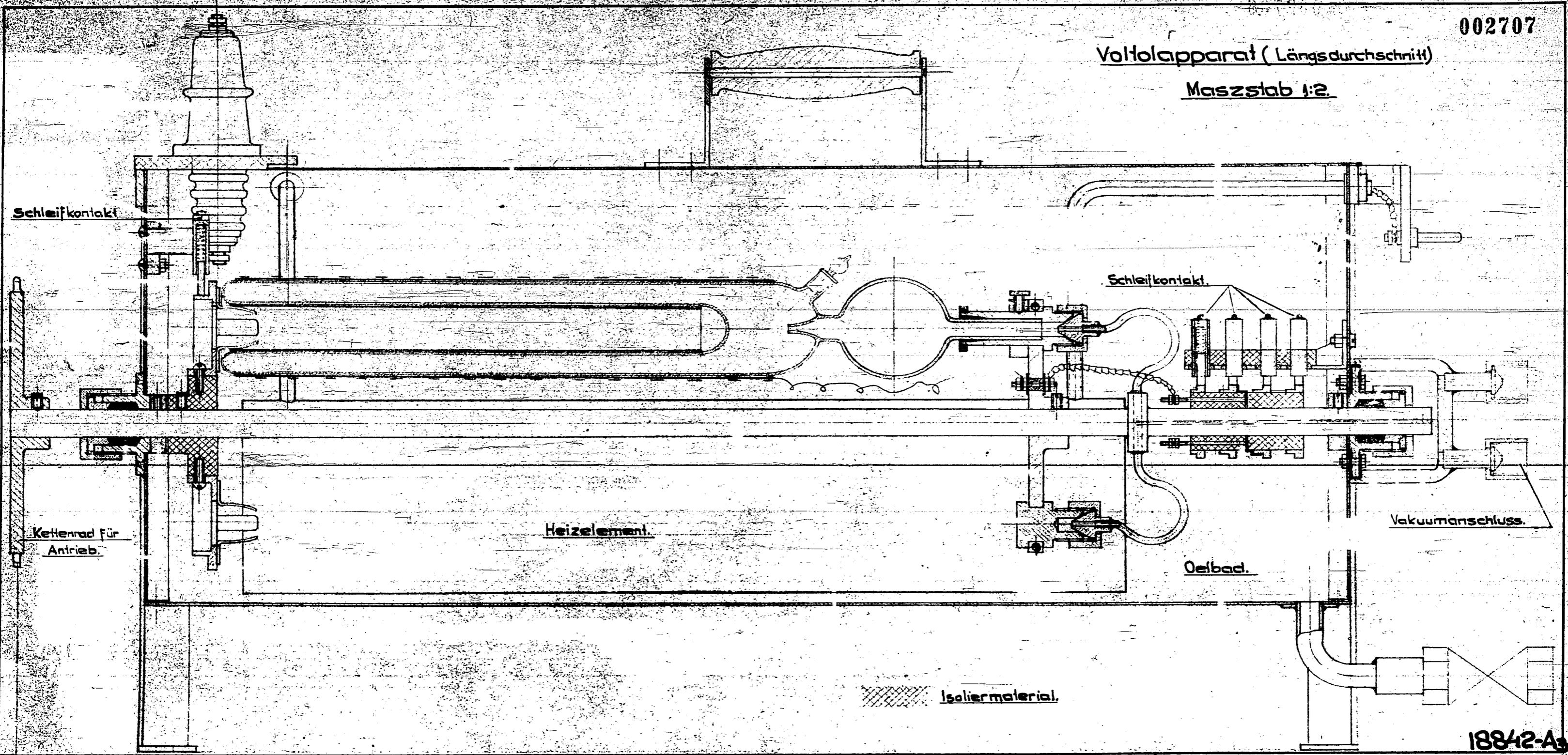
Heizelement

Schleifkontakt

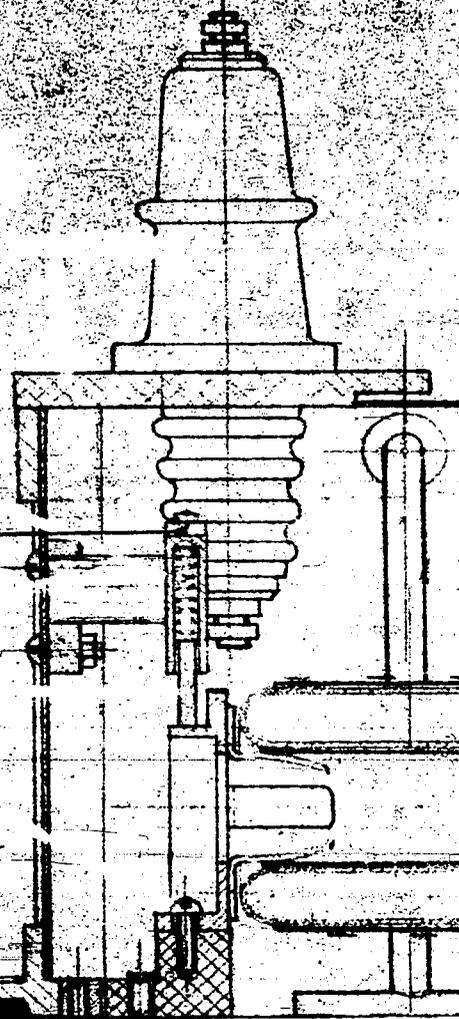
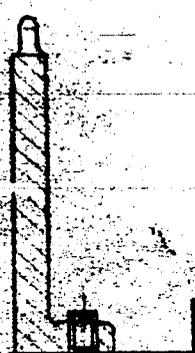
Öelbad

Vakuumschluss

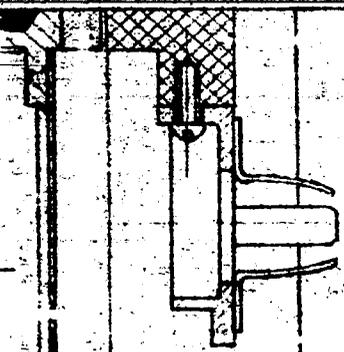
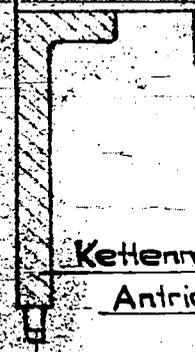
Isoliermaterial



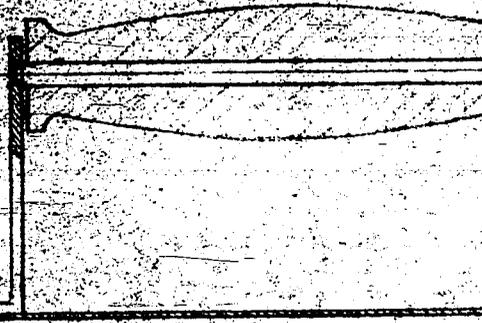
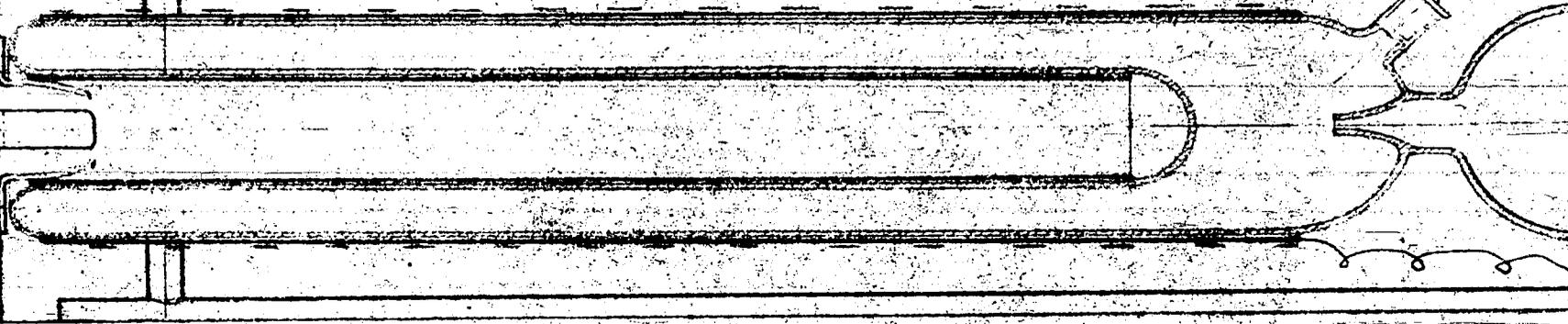
Schleifkontakt



Kettenrad für Antrieb

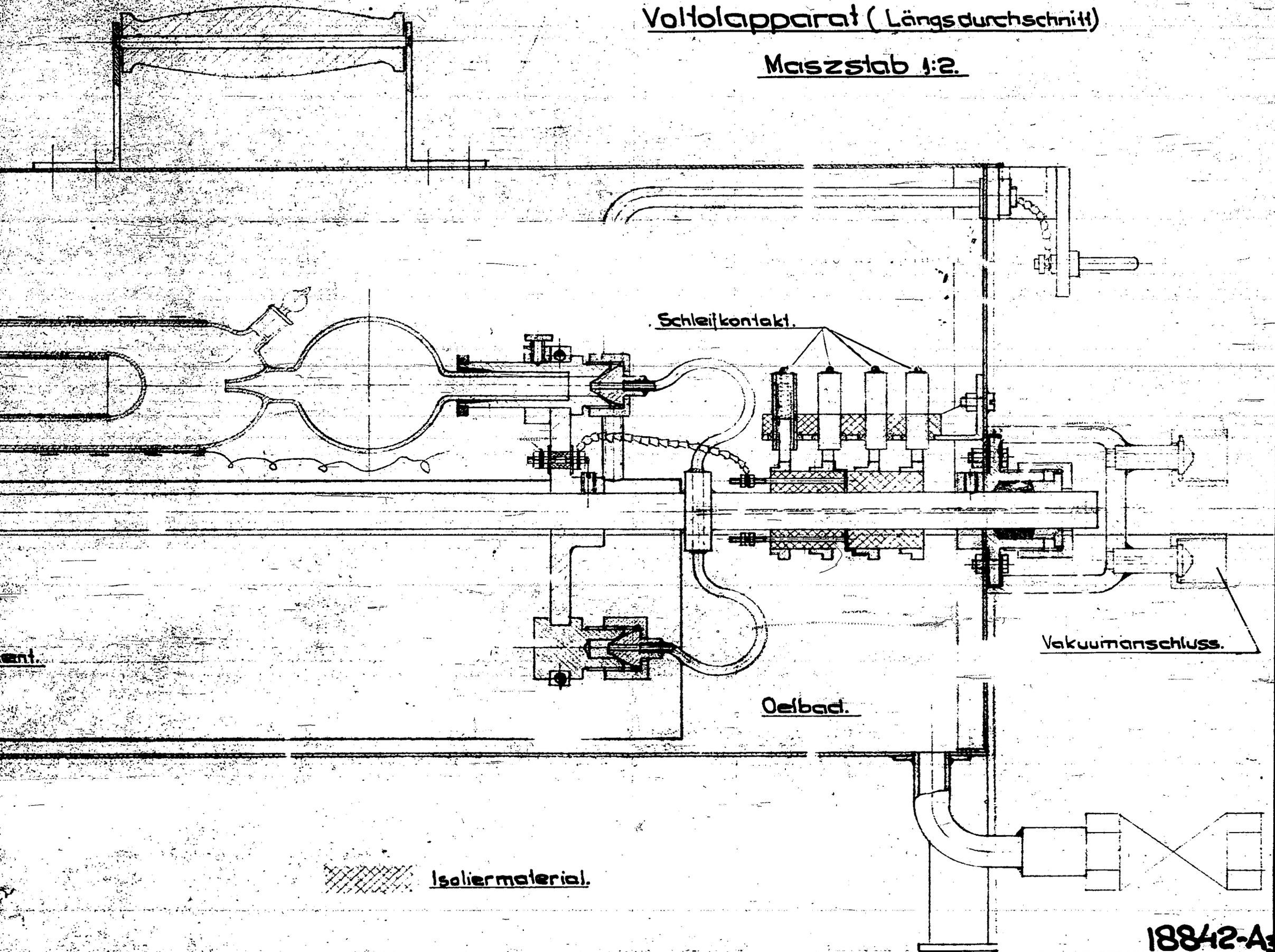


Heizelement

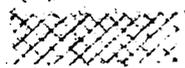


Voltolapparat (Längsdurchschnitt)

Maßstab 1:2.



ent.

 Isoliermaterial.

AUGUST 1942.

IV. VOLTOLISIERUNG.

(Dr. G. W. Nederbragt).

UNTERSUCHUNGSTHEMA : HERSTELLUNG EINIGER ENDEVOLTOLE
UNTER VERSCHIEDENEN VERHÄLTNISSEN
IN BEZUG AUF APPARATUR, STROMDICHTEN,
USW. UND STUDIUM DER UNTERSCHIEDE
ZWISCHEN DIESEN VOLTOLN UND FREITAL
ENDEVOLTOL.

EINLEITUNG.

Von der Rhenania erhielten wir zur Herstellung von Endvoltol ein Rüböl und ein Mineralöl, sowie zum Vergleich ein Freital Endvoltol mit $E_{100} = 24,5$. Später gingen noch fünf Muster Rüböl ein. Aus den erstgenannten Grundstoffen wurde nach einem Verfahren, das in verschiedenen Hinsichten von dem Freitaler abwich, eine kleine Menge Endvoltol hergestellt. Bei der Amsterdamer Apparatur sind die Elektroden mit Isoliermaterial, n.l. Glas, bedeckt, während in Freital mit unbedeckten Elektroden gearbeitet wird. Infolge der höheren Frequenz, 7500 Hz gegen 500 Hz, konnte eine grössere Stromdichte angewendet werden. Schliesslich wurde dem Halbvoltol die ganze Menge Mineralöl auf einmal hinzugefügt.

Wir versuchten Differenzen zwischen den auf so auseinandergelassenen Weisen bereiteten Endvoltolen zu ermitteln, indem wir nach dem Rezept der Rhenania die in Methyläthylketon bei 0°C unlöslichen Teile bestimmten.

ZUSAMMENFASSUNG DER UNTERSUCHUNG.

Die erste Menge Endvoltol wurde aus dem von der Rhenania eingesandten Rüböl und Mineralöl bereitet. Dieses Rüböl hat eine Jodzahl (nach Wijs) von 107, d. i. etwas höher als die Jodzahlen der 5 später eingegangenen Rübölmuster, die 105, 104, 105, 105 und 105 betragen.

In einem Voltolrohr wurden mittels einer 9stündigen Behandlung mit 35 mA 75 g Halbvoltol mit $E_{100} = 9,2$ bereitet. Das Halbvoltol wurde mit zwei Teilen Mineralöl verdünnt; diese Mischung wurde darauf über drei Voltolrohre verteilt und weiter während 35 Stunden mit 20 mA per Rohr bis $E_{100} = 28,6$ voltolisiert.

Wir haben dieses Endvoltol sowie das Freital Endvoltol nach der Vorschrift der Rhenania mit 10 Teilen Methyläthylketon verdünnt, bis 0°C abgekühlt, eine Nacht stehen gelassen und darauf den löslichen und den unlöslichen Teil getrennt. Der unlösliche Teil wurde noch mit der fünffachen Menge Methyläthylketon gewaschen.

Im Freitaler Endvotol $E_{100} = 24,5$ waren löslich 82% mit $E_{100} = 3,3$ und unlöslich gut 14%; Verlust etwa 4%.

Im Amsterdamer Endvotol $E_{100} = 28,6$ waren löslich 70% mit $E_{10} = 4,2$ und unlöslich 25%; Verlust 5%.

Diese Zahlen scheinen auf den ersten Blick auf eine deutliche Differenz hinzudeuten; ein unangenehmer Umstand ist jedoch, dass die Ausgangsmengen nicht zurückgewonnen worden sind.

Vom Freitaler Endvotol wurden noch drei Muster genommen, die auf genau gleiche Weise in einen in Methyläthylketon löslichen und unlöslichen Teil getrennt wurden. Auch in diesem Falle wurde das Ausgangsmaterial nicht ganz zurückgewonnen; während ausserdem die Ergebnisse verschiedenen waren.

	Löslich	Unlöslich	Verlust
1° Muster 80 Gew. % mit $E_{100} = 3,1$		16 Gew. %	4 Gew. %
2° " 77 " " " = 2,7		20 "	3 "
3° " 82 " " " = 2,8		18 "	0 "

Um zu entscheiden ob beim Abdampfen des Butanons Endvotol mitdestillierte, haben wir eine Menge Endvotol in einem kleinen Kolben gewogen, mit Methyläthylketon verdünnt, durch Erwärmen bis auf 100°C wieder vom Verdünnungsmittel befreit und nochmals gewogen. Die Ausgangsmenge wurde bis auf 0,1% zurückgefunden. Es erübrigt jetzt noch die Möglichkeit, dass die Verluste entstehen weil vom unlöslichen Teil des Endvotols eine dünne Schicht auf dem Glaswerk zurückbleibt, die auch durch Spülen mit z.B. Benzol schwer entfernt werden kann. Dies ist bei den nächsten Versuchen zu prüfen.

SCHLUSSFOLGERUNG.

Der in Methyläthylketon unlösliche Prozentsatz Endvotol ist noch nicht genügend reproduzierbar. Die Streuung in den Ergebnissen ist von derselben Grössenordnung wie die zwischen Freitaler und Amsterdamer Endvotol auftretenden Differenzen.

GEPLANTE WEITERE UNTERSUCHUNG.

Wir werden eine Menge Endvotol bereiten, die für eine Trennung mit Methyläthylketon in triplo genügt. Wir werden versuchen die Reproduzierbarkeit bei dieser Trennung zu verbessern.

SEPTEMBER 1942.

IV. VOLTOLISIERUNG.

(Dr. G. W. Nederbragt)

UNTERSUCHUNGSTHEMA: HERSTELLUNG EINIGER ENDVOLTOL UNTER VERSCHIEDENEN VERHÄLTNISSEN IN BEZUG AUF APPARATUR, STROMDICHTEN USW. UND STUDIUM DER UNTERSCHIEDE ZWISCHEN DIESEN VOLTOLN UND FREITAL ENDVOLTOL.

EINLEITUNG:

Im vorigen Monatsbericht wurde die Bereitung einer kleinen Menge Endvoltol und die Trennung dieses Produktes in einen bei 0°C in Methyläthylketon löslichen und einen unlöslichen Teil beschrieben. Der Prozentsatz unlöslicher Bestandteile war schlecht reproduzierbar. Es wurde nunmehr eine grössere Menge Endvoltol bereitet; eine erneute Trennung in triplo ergab ein befriedigendes Resultat.

ZUSAMMENFASSUNG DER UNTERSUCHUNG:

In einem Voltolrohr wurden mittels einer 26-stündiger Behandlung mit 40 mA 300 g Halbvoltol mit E 100 = 9.5 bereitet. Das Halbvoltol wurde mit zwei Teilen Mineralöl verdünnt; diese Mischung wurde darauf über drei Voltolrohre verteilt und weiter während 48 Stunden mit 40 mA pro Rohr bis E 100 = 25 voltolisiert.

Von diesem Endvoltol wurde in triplo der in Methyläthylketon bei 0°C unlösliche Teil bestimmt. Die Trennung in einen löslichen und einen unlöslichen Teil erfolgte in der im vorigen Bericht beschriebenen Weise. Das Glaswerk wurde nachgewogen und das darauf zurückgebliebene Endvoltol als unlöslich bezeichnet.

	<u>Löslich</u>	<u>Unlöslich</u>
1. Muster	65.0 Gew.% mit E 100 = 3.0	34.1 Gew.%
2. " "	65.4 " " " " = 3.0	34.6 " "
3. " "	65.3 " " " " = 3.0	34.4 " "

Auf ganz ähnliche Weise wurde Freital Endvoltol getrennt:

	<u>Löslich</u>	<u>Unlöslich</u>
1. Muster	78.5 Gew.%	23.6 Gew.%
2. " "	77.9 " "	22.6 " "
3. " "	76.1 " "	22.9 " "

SCHLUSSFOLGERUNG:

Der in Methyläthylketon unlösliche Prozentsatz ist für Freitaler und Amsterdamer Endvoltol deutlich verschieden.

Auch hatten die Produkte in beiden Fällen eine ver-

schiedene Beschaffenheit: der unlösliche Teil des Amsterdamer Voltols war zähflüssig, fadenziehend, der des Freitaler Endvoltols mehr gummiartig. Nach den Erfahrungen der Rhenania gehen, wie Herr Prof. Zerbe mitteilte, diese Unterschiede mit einem verschiedenen Verhalten bei Kolbenringverklebungsversuchen zusammen; das gummiartige Produkt hat eine grössere Neigung zu Kolbenringverklebung.

Die Bereitungsweisen waren auf die folgenden Punkte verschieden: in Freital/unbedeckte, in Amsterdam mit Glas /wurden bedeckte Elektroden angewendet, weiter arbeitete man in Freital mit niedrigerer Frequenz und Stromdichte als in Amsterdam und schliesslich wurde in Freital, ausgehend vom Halbvoltol, das Mineralöl in kleinen Portionen während der Weitevoltageisierung hinzugefügt und in Amsterdam das ganze Mineralöl dem Halbvoltol auf einmal zugesetzt. Festzustellen ist, welche dieser Faktoren die Unterschiede zwischen Freitaler und Amsterdamer Voltol verursachen.

GEPLANTE WEITERE UNTERSUCHUNG:

Von den in Methyläthylketon unlöslichen Teilen von Freitaler und Amsterdamer Endvoltol werden Elementaranalysen gemacht werden; auch werden wir versuchen die Molekulargewichte zu bestimmen.

Weiter werden wir eine neue Menge Endvoltol bereiten, wobei fettes- und Mineralöl vom Anfang an zusammen voltolisiert werden (Einsatzverfahren). Dieses Produkt wird dann mit einem gleichfalls nach dem Einsatzverfahren bereiteten Freitaler Endvoltol verglichen werden. Ein Muster dieses Endvoltols, nebst den dazu verwendeten Rübölen, wird uns laut Versprechen des Herrn Prof. Zerbe eingesandt werden.

OKTOBER - NOVEMBER 1942.IV. VOLTOLISIERUNG.

(Dr. G. W. Nederbragt)

UNTERSUCHUNGSTHEMA: HERSTELLUNG EINIGER ENDVOLTOLE UNTER VERSCHIEDENEN VERHAELTNISSEN IN BEZUG AUF APPARATUR, STROMDICHTHE, USW. UND STUDIUM DER UNTERSCHIEDE ZWISCHEN DIESEN VOLTOLEN UND FREITALER ENDVOLTOL.

EINLEITUNG:

Sowohl die in triplo erhaltenen, in Methyläthylketon unlöslichen Teile aus Freitaler wie die aus Amsterdamer Endvoltage wurden zusammengefügt und dienten als Material für Molekulargewichtsbestimmung und Elementaranalyse.

Die Bereitungsweisen in Freital und Amsterdam weichen in verschiedener Hinsicht von einander ab. Mit Prof. Zerbe wurde verabredet, auch zwei Muster zu vergleichen, bei denen fettes Öl und Mineralöl vom Anfang an zusammen voltolisiert worden sind.

Das Studium der schlammtragenden Wirkung von Endvoltage ist in Angriff genommen.

ZUSAMMENFASSUNG DER UNTERSUCHUNG:

Von dem Freitaler bzw. Amsterdamer Endvoltage, deren Spaltung mit Methyläthylketon im Septemberbericht besprochen wurde, bilden die zusammengefügt unlöslichen Teile 23,0 bzw. 34,4 Gew. %.

Diese hochmolekularen Teile wurden von Dr. J. J. Leendertse einer Untersuchung unterworfen, welche Molekulargewichtsbestimmung, Bestimmung der spezifischen Refraktion und Elementaranalyse umfasste.

Bei der Molekulargewichtsbestimmung wurde nach der ebullioskopischen Methode gearbeitet, sowohl mit Benzol wie mit Methyläthylketon als Lösungsmittel. Infolge der praktisch völligen Unlöslichkeit des Freitaler Produktes in beiden Lösungsmitteln, auch bei längerem Kochen, hätte die Bestimmung bei diesem Produkt kein Resultat. (Die maximal erreichte Siedepunkterhöhung betrug nicht mehr als etwa $0,005^{\circ}\text{C}$). Die Löslichkeit des Amsterdamer Produktes war bedeutend besser, es konnte z. B. ohne Schwierigkeit eine Siedepunkterhöhung von etwa $0,1^{\circ}\text{C}$ erzielt werden (etwa 8%-ige Lösung). Beim Gebrauch von Methyläthylketon als Lösungsmittel zeigte die Lösung jedoch eine abnorm starke Neigung zum Schäumen sowie eine starke Abhängigkeit der Siedepunkterhöhung von der angewendeten Stromstärke; diese Schwierigkeiten, zusammen mit den doch schon geringen Siedepunkterhöhungen, sind Ursache, dass vom Molekulargewicht nur gesagt werden kann, dass es in der Ordnungsgröße von 2000 - 5000 liegt. Beim Gebrauch von Benzol als Lösungsmittel machten sich ähnliche Schwierigkeiten geltend, obwohl in viel geringerer Masse; für das Molekulargewicht dabei 2000 - 3000 gefunden wurde.

Auf eine Vergleichung der spezifischen Refraktionen musste wegen der grossen Schwierigkeiten bei der Bestimmung des spezifischen Gewichtes des unlöslichen Teiles von Freitaler Endvoltol verzichtet werden, so dass nur die spezifische Refraktion des Produktes aus Amsterdamer Endvoltol berechnet werden konnte.

	<u>Freitaler Endvoltol</u>	<u>Amsterdamer Endvoltol</u>
n_D^{20}	1.4905	1.4955
d_4^{20}		0.9391
$\frac{n^2-1}{n^2+2} \cdot \frac{1}{d}$		0.3109

Bei der Elementaranalyse wurde die Apparatur für Schwefel- und stickstofffreie Produkte benutzt, da die Apparatur für schwefel- und stickstoffhaltige Stoffe noch nicht ganz fertig ist. Eine einzelne Schwefelbestimmung wies einen geringen Schwefelgehalt in beiden Produkten auf, nämlich 0,14% im Freitaler und 0,11% im Amsterdamer Produkt. Die Ergebnisse der Elementaranalyse sind:

	<u>Freitaler Produkt</u>	<u>Amsterdamer Produkt</u>
C	79,89 - 79,77	80,76 - 80,37
H	12,03 - 12,03	12,07 - 12,06
100 - (C + H)	8,08 - 8,20	7,17 - 7,07

Im Produkt aus Amsterdamer Endvoltol befindet sich weniger Sauerstoff, was auf eine stärkere Kopolymerisation des Mineralöls deuten dürfte. Diese stärkere Kopolymerisation des Mineralöls wäre dadurch zu erklären, dass bei der Bereitung des Amsterdamer Endvoltols alles Mineralöl auf einmal dem Halbvoltol zugesetzt wurde. Dies wird näher geprüft werden durch Vergleichung eines Freitaler und eines Amsterdamer Endvoltols, die beide nach dem Einsatzverfahren bereitet worden sind, wobei also das Mineralöl vor der Voltolisierung mit dem fetten Oel vermischt wird und nicht während der Voltolisierung hinzugefügt, wie dies beim Zusatzverfahren der Fall ist. Ein Amsterdamer Endvoltol nach dem Einsatzverfahren ist nahezu fertig.

Weiter wurde mit dem Studium der schlammatragenden Wirkung von Endvoltol angefangen.

Es wurden in zwei Masszylinder 100 cc Double Shell bzw. 12% Freitaler Endvoltol enthaltende 100 cc Double Shell eingebracht. Beiden Oelen wurde 0,5% feinverteilter "Shell Black" zugesetzt. Nach Schütteln setzte sich schon bald ein Teil des "Shell Black" ab. Nach 24 Stunden wurden aus beiden Masszylindern die oberen 10 cc Oel abpipettiert und filtriert. Dabei wurde gefunden: 0,075% "Shell Black" in den oberen 10 cc des Double Shell Oels ohne Endvoltol, und 0,19% "Shell Black" in den oberen 10 cc des Double Shell Oels mit 12% Endvoltol.

Der Versuch wurde wiederholt, mit dem Unterschied, dass der "Shell Black" vor dem Zusatz zum restlichen Teil der 100 cc Oel mit ein wenig Oel vermischt wurde. Nach 16 stündigem Stehen wurde gefunden: 0,23% "Shell Black" in den oberen 10 cc des Double Shell Oels und 0,29% "Shell Black" in den oberen 10 cc des Double Shell Oels mit 12% Endvoltol.

In beiden Versuchen ist der Einfluss des Endvoltols sichtbar. Es ist jedoch möglich, dass nicht nur die schlammtragende Wirkung des Endvoltols, sondern auch die Viskositäts-erhöhung des Oeles eine Rolle spielt. Dies wird bei weiteren Versuchen geprüft werden.

Die Verteilung des "Shell Black" im Oel war bei obenbeschriebenen Versuchen noch nicht ganz befriedigend. Es wurde eine Kolloidmühle revidiert und gereinigt, in der Hoffnung damit bei weiteren Versuchen eine bessere Verteilung des "Shell Black" im Oel zu erzielen.

SCHLUSSEFOLGERUNG:

Zwischen den in Methyläthylketon von 0°C unlöslichen Teilen von Freitaler und Amsterdamer Endvoltol kamen einige Unterschiede ans Licht. Der hochmolekulare Teil von Freitaler Endvoltol zeigte eine bedeutend schlechtere Löslichkeit in siedendem Benzol und in siedendem Methyläthylketon als der hochmolekulare Teil von Amsterdamer Endvoltol, der ein Molekulargewicht von 2000 - 3000 aufwies. Der hochmolekulare Teil von Freitaler Endvoltol enthielt auch mehr Sauerstoff.

GEPLANTE WEITERE UNTERSUCHUNG:

Die in Methyläthylketon bei 0°C unlöslichen Teile eines Freitaler und eines Amsterdamer Endvoltols, nach dem Einsatzverfahren bereitet, werden einem Vergleich unterzogen werden.

Die Versuche betreffend die schlammtragende Wirkung von Endvoltol werden fortgesetzt werden.

März 1943.IV. VOLTOLISIERUNG.

(Dr. G. F. Nederbragt)

UNTERSUCHUNGSTHEMA: HERSTELLUNG EINIGER ENDVOLTOLE UNTER VERSCHIEDENEN VERHAELTNISSEN IN BEZUG AUF APPARATUR, STROMDICHTEN, USW. UND STUDIUM DER UNTERSCHIEDE ZWISCHEN DIESEN VOLTOLISIERUNGS- UND FREITALER ENDVOLTOL.

EINLEITUNG:

In vorigen Berichten wurden bereits Freitaler und Amsterdamer Endvoltol verglichen. Wurde von beiden der Prozentsatz Unlöslich in Methyläthylketon von 0°C bestimmt, so kamen deutliche Unterschiede ans Licht. Der unlösliche Teil des Amsterdamer Voltols war prozentuell grösser aber zähflüssig, fadenziehend, der des Freitaler Endvoltols mehr gummiartig. Die Bereitungsweisen waren auf die folgenden Punkte verschieden: in Freital wurden unbedeckte, in Amsterdam mit Glas bedeckte Elektroden angewendet; weiter arbeitete man in Freital mit niedrigerer Frequenz und Stromdichte als in Amsterdam und schliesslich wurde in Freital, ausgehend vom Halbvoltol, das Mineralöl in kleinen Portionen während der Weitevoltageisierung hinzugefügt und in Amsterdam das ganze Mineralöl dem Halbvoltol auf einmal zugesetzt. Festzustellen blieb, welche dieser Faktoren die Unterschiede zwischen Freitaler und Amsterdamer Voltol verursachen. Dazu erschien es erwünscht einmal Freitaler und Amsterdamer Endvoltol zu vergleichen in einem Versuch, bei dem das Mineralöl vom Anfang an mit dem Rüböl mitvoltageisiert worden ist; es wird dabei also statt des üblichen Zusatzverfahrens das sogenannte Einsatzverfahren angewendet.

Eine nach dem Einsatzverfahren bereitete Menge Amsterdamer Endvoltol wurde fertiggestellt und mit Methyläthylketon aufgespalten. Das zum Vergleich erforderliche, nach dem Einsatzverfahren hergestellte, Freitaler Endvoltol ist noch nicht eingegangen.

Dieses neue Amsterdamer Endvoltol und die gewöhnlichen Amsterdamer und Freitaler Endvoltage wurden in bezug auf die schlammtragende Wirkung verglichen. Es wurde ein aus gebrauchten Motorölen auszentrifugierter Schlamm benutzt. Versuche mit Shell Black statt Schlamm ergaben schlecht reproduzierbare Resultate.

ZUSAMMENFASSUNG DER UNTERSUCHUNG:

Eine Mischung von 100 g Rüböl TMC 2697 und 200 g Mineralöl TMC 2695 wurde während 36 Stunden bei einer Temperatur von 100°C und einem Druck von 6 cm Hg mit 27 mA behandelt. Bei diesem Einsatzverfahren wurde ein Endvoltol mit $E_{100} = 26$ erhalten. Das Endvoltol wurde nach der Vorschrift der Rhena mit 10 Teilen Methyläthylketon verdünnt, bis 0°C abgekühlt und eine Nacht stehen gelassen. Darauf wurden der lösliche und

der unlösliche Teil getrennt. Der unlösliche Teil wurde noch mit der fünffachen Menge Methyläthylketon gewaschen. Dieser Teil war zähflüssig und fadenziehend.

	<u>Löslich</u>	<u>Unlöslich</u>
1. Muster	61,7 Gew.%	37,7 Gew.%
2. " "	60,4 " "	39,1 " "

Zum Vergleich sei bemerkt, dass vom gewöhnlichen Amsterdamer Endvolutol 34 Gew.% und vom Freitaler Endvolutol 24 Gew.% unlöslich waren.

Die verschiedenen zur Verfügung stehenden Endvolutele wurden nun in bezug auf ihre schlammtragende Wirkung verglichen. Zuerst wurde versucht als Schlamm Shell Black zu benutzen. Die Absetzgeschwindigkeit von Shell Black in Double oder Triple Shell wurde jedoch durch den Zusatz von Endvolutol nicht deutlich beeinflusst. Darauf wurde statt Shell Black ein durch Zentrifugieren gebrauchter Motoröle erhaltener Schlamm angewandt. Dieser Schlamm wurde Triple Shell oder Mischungen von Single Shell, Double Shell und Endvolutol, die derart gewählt waren, dass sie bei 50°C dieselbe Viskosität wie Triple Shell hatten, beigegeben. Es wurde dann unmittelbar ein Muster genommen zur Bestimmung des Schlammgehaltes, da dieser sich, wegen des nicht überall ähnlichen Oelgehaltes des zentrifugierten Schlammes, schwer berechnen liess. Darauf wurden Muster von 30 cm³ in Masszylindern in einen Thermostaten auf 50°C gestellt. Nach 48 Stunden wurde dann von den oberen 10 cm³ aus jedem Masszylinder der Schlammgehalt bestimmt. Dieser Schlammgehalt wurde gefunden indem wir das Oel über Papier filtrierten, das Papier mit Benzin wuschen und schliesslich wogen. Jede Bestimmung wurde in zweifach vorgenommen. Ausserdem wurde eine doppelte Reihe Muster geprüft.

Oel	Schlamm			
	Zu An- fang in Gew. %	Nach 48 St. in Gew.%		Nach 48 St. in % vom An- fangs- wert
Shell xxx	0,36	0,038	0,030	9
7,5% S.x + 80,5% S.xx + 12% Freit. Endvolutol	0,47	0,23	0,24	50
7,5% S.x + 80,5% S.xx + 12% Amst. Endvolutol	0,32	0,12	0,15	42
Shell xxx	0,72	0,013	0,019	2
7,5% S.x + 80,5% S.xx + 12% Freit. Endvolutol	0,58	0,41	0,34	65
7,5% S.x + 80,5% S.xx + 12% Amst. Endvolutol	0,53	0,36	0,37	70
7,5% S.x + 80,5% S.xx + 12% Amst. Endvolutol (Einsatz)	0,55	0,35	0,33	62

SCHLUSSFOLGERUNG:

Die schlammttragende Wirkung von Freitaler und Amsterdamer Endvolut ist ungefähr gleich; die des in Amsterdam nach dem Einsatzverfahren bereiteten Musters Endvolut ist beinahe gleich gross.

Der in Methyläthylketon lösliche Teil ist am gummiartigsten beim Freitaler Endvolut.

Aus den Versuchen geht also hervor, dass nach dem Einsatzverfahren Endvolute mit einem weniger gummiartigen unlöslichen Teil bereitet werden können, die doch ihre schlammttragende Wirkung beibehalten.

Es sei jedoch bemerkt, dass der Energieverbrauch und die Zeitdauer bei unseren Versuchen nach dem Einsatzverfahren erheblich grösser sind als beim Zusatzverfahren.

Zu prüfen ist jetzt noch, ob ein weniger gummiartiger unlöslicher Teil tatsächlich eine geringere Kolbenringsverklebung bedeutet, wie von der Rhenania angenommen wird.

GEPLANTE WEITERE UNTERSUCHUNG:

Wir werden versuchen die schlammttragende Wirkung der in Methyläthylketon löslichen und unlöslichen Teile von Endvolut einzeln zu prüfen.

März 1943.

V. PAPIERLEIMUNG.

(Drs. H. J. Tadema).

UNTERSUCHUNGSTHEMA: ALLGEMEINE ORIENTIERUNG.

ZUSAMMENFASSUNG DER UNTERSUCHUNG.

1. Maschinenversuche.

Da der im vorigen Bericht erwähnte Maschinenversuch, bei dem Kraftzellulose mit 1% Firnagral-SO₂-Konzentrat geleimt wurde, ein günstiges Resultat ergeben hatte (die Leimung war der mit Kolophonium erzielten ähnlich), wurde nun dieselbe Zellulose mit 2% dieses Konzentrates geleimt, mit dem Zweck eine noch höhere Wasserbeständigkeit zu erreichen.

Die Leimung wurde wieder im Holländer vorgenommen. Dem Faserbrei (in 3%-iger Konzentration) wurden nacheinander zugesetzt: konzentrierte Emulsion von Firnagral-Konzentrat, Aluminiumsulfatlösung, Schwefelsäure bis p_H = 4,5. Da die Personalbesetzung zu knapp war um während des Arbeitsganges der Papiermaschine auch die Leimung vorzunehmen und übrigens auch kein zweiter Behälter vorhanden war, in dem geleimte Brei auf die für die Maschine verlangte Konzentration von 1% verdünnt werden konnte, musste die ganze Portion vorher angefertigt werden. Weiter hat der Holländer nur eine geringe Leistung, so dass die Bereitung der geleimten Zellulose viel Zeit beanspruchte. Der Zellulosebrei wurde deshalb schon am vorigen Tage hergestellt.

Das erhaltene Papier zeigte keine äusserlichen Mängel, aber die Leimung war viel geringer als erwartet wurde. Trotz eines Gehaltes an Konzentrat von 1,8% betrug die Wasserdurchlässigkeit nur 70 - 80 Sek., gegen 100 Sek. beim vorigen Versuch (Gehalt 0,9%). Vermutlich hat das lange Stehen des geleimten, verdünnten Zellulosebreies die Leimung nachteilig beeinflusst. Darauf deuten die Zahlen der aufeinanderfolgenden Rollen Papier der beiden Versuche hin. Jede Rolle dauert ungefähr eine Stunde:

Versuch 15
(1% Konzentrat)

Rolle	Wasserdurchlässigkeit (auf 100 g/m ²)
1	107 Sek.
" 2	105 "
" 3	100 "
" 4	97 "
" 5	97 "

Versuch 16

Rolle	Wasserdurchlässigkeit (auf 100g/m ²)
1	78 Sek.
" 2	80 "
" 3	75 "
" 4	74 "
" 5	73 "
" 6	69 "

Je nach dem der Vorrat Faserbrei länger steht, nimmt offenbar die Leimung ab. Bei Versuch 15 war er frisch bereitet, bei Versuch 16 hatte er bereits eine Nacht gestanden. Es wird für möglich gehalten, dass der grosse Unterschied in leimender Wirkung zwischen beiden Versuchen wenigstens teilweise hierdurch erklärt werden kann. Wiederholung des letzten Versuches, aber dann mit einer frisch geleimten Zellulose, wird hierüber näheren Aufschluss geben müssen. Hiermit konnte nicht gleich angefangen werden, da der Vorrat SO_2 -Konzentrat erschöpft war und eine neue Konzentrierung ziemlich viel Zeit fordert.

2. Leimversuche Handsieb.

Für die Leimung mit Lubex wurden bisher drei Produkte angewendet, nämlich

Firnagral (TMC 9863, TL 7011)

Lubex (TMC 447, TL 7588)

Destillat von schwerem Lubex (TMC 59, TL 7220)

Letztgenanntes Produkt ist ein Destillat des Firnagrals (TL 7011) und wird weiterhin, um Verwechslung vorzubeugen, Firnagraldestillat genannt werden.

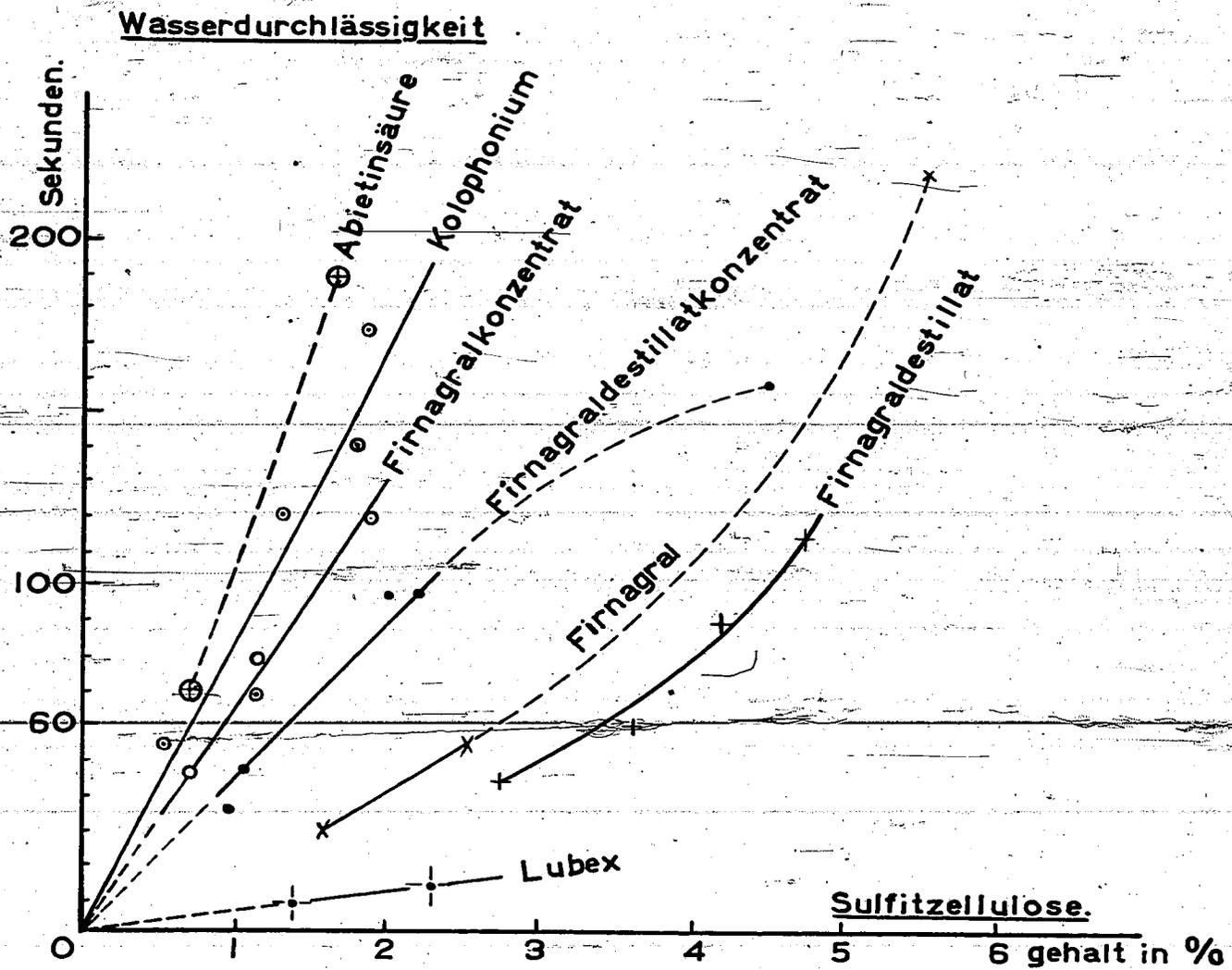
Von Firnagral und Firnagraldestillat standen SO_2 -Konzentrate zur Verfügung.

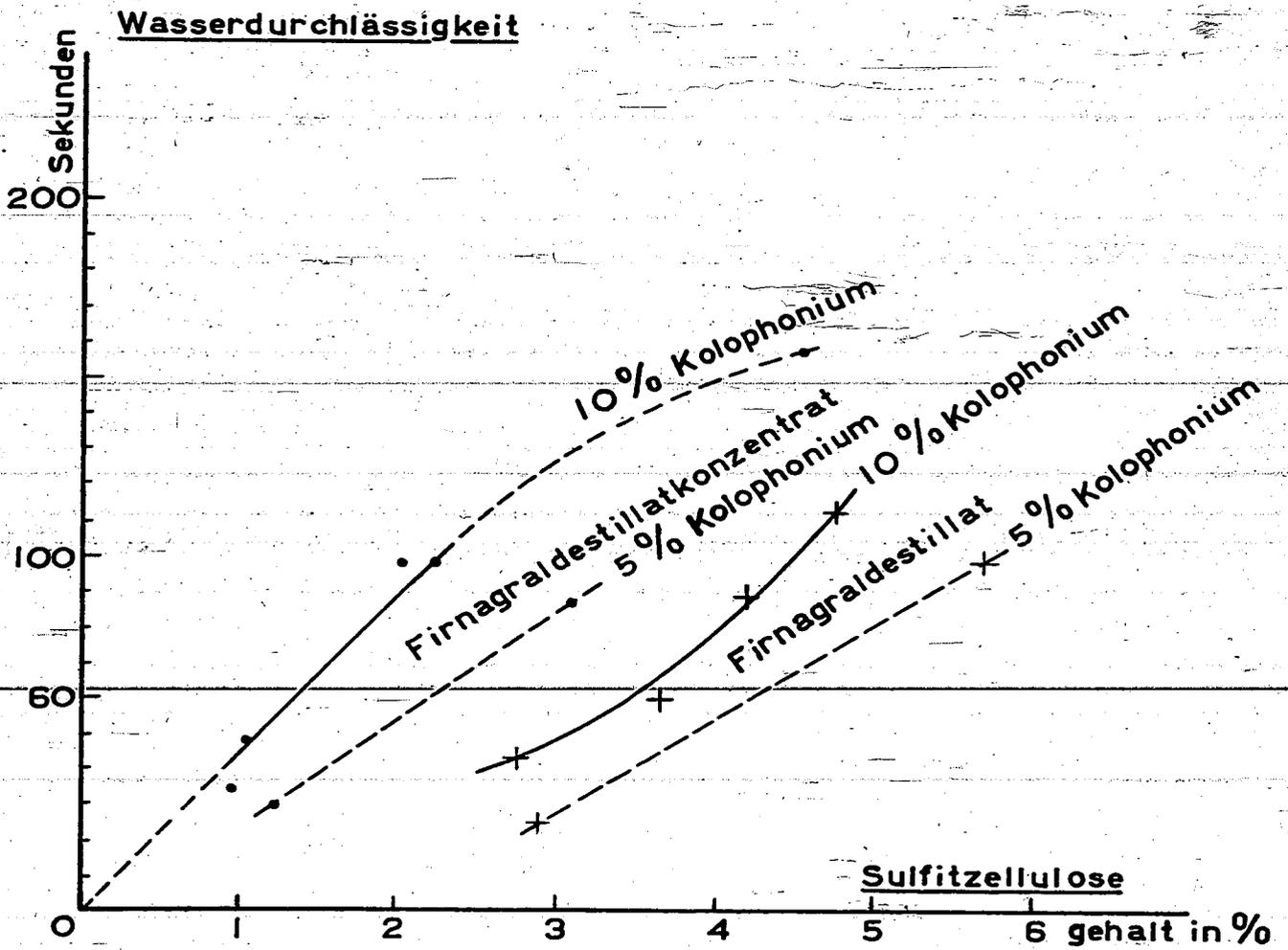
Sämtliche Produkte wurden auf einer gebleichten Sulfitzellulose in auseinandergelassenen Konzentrationen geprüft, wobei als Vergleichsmaterial auch Kolophonium und Abietinsäure benutzt wurden. In Diagramm 5742-1-B4 wird eine Übersicht der erhaltenen Resultate gegeben. Die drei nicht-konzentrierten Produkte waren, ebenso wie das Konzentrat von Firnagraldestillat, mit 10% Kolophonium emulgiert. Das Konzentrat von Firnagral an sich brauchte für eine gute Emulgierung, 20% Kolophonium.

Aus diesem Diagramm ist deutlich ersichtlich, dass:

- a. die Leimung als dem Gehalt ungefähr proportional anzusprechen ist. Einführung eines Leimfaktors für das Verhältnis zwischen erzielter Durchlässigkeit und Gehalt kann in diesem Falle also als zulässig betrachtet werden.
- b. Firnagral besser leimt als sein Destillat, im Gegensatz zu den Erfahrungen der Rhenania. Der Lubex hat nur eine geringe Wirkung.
- c. die Konzentrate viel besser sind als die Ausgangsprodukte. Auch dabei erweist sich Firnagral als besser als sein Destillat. Es ist jedoch möglich, dass dieser Unterschied mit auf den höheren Harzgehalt der Firnagralkonzentratemulsion zurückzuführen ist.
- d. die Leimung mit Firnagral- SO_2 -Konzentrat fast so gut ist wie die mit Kolophonium.

Aus Diagramm 5742-1-B4 kann man nun gleichzeitig ableiten welche Menge Produkt benötigt ist zur Erzielung der erforderlichen 60 Sekunden Wasserdurchlässigkeit. Zusammen mit dem Harzgehalt der Emulsion ergibt diese Menge dann den Harzgehalt des





APRIL 1943.

002721

IV. VOLTOLISIERUNG.

(Dr. G. W. Nederbragt)

UNTERSUCHUNGSTHEMA: HERSTELLUNG EINIGER ENDVOLTOLÉ UNTER VERSCHIEDENEN VERHÄLTNISSEN IN BEZUG AUF APPARATUR, STROMDICHTÉ, USW. UND STUDIUM DER UNTERSCHIEDE ZWISCHEN DIESEN VOLTOLÉ UNTER FREITALER ENDVOLTOLÉ.

EINLEITUNG:

Die Versuche über die schlammtragende Wirkung von Voltolprodukten wurden fortgesetzt. Es wurden jetzt die in Methyläthylketon bei 0° C löslichen und unlöslichen Teile von Endvoltolen in bezug auf diese Wirkung verglichen.

ZUSAMMENFASSUNG DER UNTERSUCHUNG:

In früheren Berichten wurde die Trennung von Endvoltolen mit Hilfe von Methyläthylketon beschrieben. Die damals erhaltenen löslichen und unlöslichen Teile wurden jetzt Mischungen aus Double und Single oder Triple Shell zugesetzt. Da es uns nicht möglich war den in Methyläthylketon unlöslichen Teil von Freitaler Endvoltol in Öl zu lösen, beschränkten die Versuche sich auf die in Amsterdam bereiteten Endvoltolé. Von diesen Produkten enthielt das Endvoltol, bei dem das Mineralöl dem Halbvoltol zugesetzt worden war, 66 % löslich und 34 % unlöslich in Methyläthylketon. Dementsprechend wurden bei den Versuchen zur Beurteilung der schlammtragenden Wirkung dieser Fraktionen 66 % von 12 % bzw. 34 % von 12 % zugesetzt. Das nach dem Einsatzverfahren bereitete Endvoltol enthielt 62 % löslich und 38 % unlöslich, so dass von diesen Fraktionen 62 % von 12 % bzw. 38 % von 12 % zugesetzt wurden.

01	Schlamm		
	Zu Anfang In Gew. %	Nach 48 St. In Gew. %	Nach 48 St. In % vom Anfangswert
80% SX + 12% SXX + 8% lösl. Amst. Endvoltol	0.50	0.027	5
52% SX + 44% SXX + 4% unlösl. Amst. Endvoltol	0.46	0.27	59
77.7% SX + 14.8% SXX + 7.5% lösl. Amst. Endvoltol (Einsatz)	0.48	0.026	5
53.5% SX + 42% SXX + 4.5% unlösl. Amst. Endvoltol (Einsatz)	0.51	0.35	69
70% SXXX + 18% Penna Br. St. + 12% RÖböl	0.51	0.082	16
90% SXXX + 6% Penna Br. St. + 4% RÖböl	0.50	0.055	7

Bei allen in obiger Tabelle ausgeführten Versuchen wurde die schlammtragende Wirkung auf die im vorigen Bericht beschriebene Weise bestimmt. Die Zahlen am Schluss der Tabelle geben einen Eindruck der Wirkung nicht-voltolisierten Rüböls.

SCHLUSSFOLGERUNG.

Die schlammtragende Wirkung ist sehr deutlich an den in Methyläthylketon unlöslichen Teil des Endvoltols gebunden. Bei den vorliegenden Endvoltolen war dieser Teil nicht gummiartig, sondern zähflüssig.

Da laut Mitteilung des Herrn Prof. Zerbe der grössere oder geringere Grad von Kolbenringverklebung zusammenhängt mit der gummiartigen oder aber zähflüssigen Beschaffenheit des unlöslichen Teiles, erscheint es uns umso wünschenswerter die Gewinnung eines flüssigen M.E.K.-Harzes anzustreben.

Momentan lässt sich nicht schliessen, ob die Tatsache, dass bei unseren Produkten der unlösliche Teil flüssig ist, der Verwendung bedeckter Elektroden oder aber dem Einsatzverfahren zuzuschreiben ist. Dazu müssten wir ein Einsatzvoltol aus Freital untersuchen, da in unserem Apparat das Zusatzverfahren nicht ausgeführt werden kann.

Sollte die Rhenania eine solche Untersuchung für erwünscht halten, so möchten wir uns dafür ein neues Budget zugewiesen sehen, da unser Budget über 1942 verbraucht ist.