

MONATSBERICHT

LABORATORIUM AMSTERDAM.

Nr. 10

003961

(Berichtperiode März - April 1944)

3996-30/301 et al.

150

003962

MONATSBERICHT

---

---

LABORATORIUM AMSTERDAM.

---

---

Nr. 10.

März / April 1944.

Betriebsnummer: 0/1900/0040.

003963

I.

ERZEUGUNG FÜR DEN  
NIEDERLÄNDISCHEN MARKT.

I. ERZEUGUNG FÜR DEN  
NIEDERLÄNDISCHEN MARKT.

---

---

I-1. HERSTELLUNG VON SCHMIERFETTEN.

Behufs des niederländischen Marktes wurden im Zeitraum März/April 1944 die nachfolgenden Mengen Fett hergestellt:

|    |   |               |
|----|---|---------------|
| 8  | t | FA 1          |
| 31 | " | F 2           |
| 10 | " | Spritzfett    |
| 2  | " | Hunfefett     |
| 29 | " | Emulsionsfett |
| 15 | " | R 140:        |

Die Herstellung hatte einen normalen Verlauf und gab keinen Anlass zu Bemerkungen.

I-2. HERSTELLUNG VON SCHMIERÖLEN;  
REGENERATION VON TRANSFORMATOR-,  
TURBINEN- UND KOMPRESSORÖLEN.

1. Bohröl.

|                    |   |                               |
|--------------------|---|-------------------------------|
| Hergestellt        | : | 15300 kg M 5                  |
|                    |   | 266 " M 2 AZ 2                |
|                    |   | 6979 " Emulgator Halbprodukt. |
| Noch in Bestellung | : | 15000 " M 5                   |
|                    |   | 750 " M 2 AZ 2.               |

2. Schneidöl.

|                    |   |                 |
|--------------------|---|-----------------|
| Hergestellt        | : | 2031 kg Nofatöl |
| Noch in Bestellung | : | 3000 " " "      |

3. Rohrgewindeschmier.

|             |   |         |
|-------------|---|---------|
| Hergestellt | : | 968 kg. |
|-------------|---|---------|

4. Regenerierung von Kompressoröl.

Verarbeitet : 32400 kg gebrauchtes Kompressoröl  
Daraus bereitet und abgeliefert : 19700 " leichte Kohlenwasserstoffe  
5200 " regeneriertes Kompressoröl.

5. Regenerierung von Transformator- und Turbinenöle.

Abgeliefert : 1889 kg regeneriertes Spülöl  
1630 " regeneriertes Transformatoröl.

6. Regenerierung von verschiedenen anderen gebrauchten Schmierölen.

8-Partien Abgeliefert : 1046 kg  
: 794 "

7. Herstellung technischer Natronlauge für eignen Gebrauch.

Abgeliefert : 10165 kg.

8. Destillation verschiedener flüchtiger Produkte.

3 Partien (hauptsächlich für den Luftschutzdienst)  
Verarbeitet : 4186 kg  
Abgeliefert : 3712 "

9. Dampfzylinderölemulsion.

Abgeliefert : 2639 kg N 1801  
Noch in Bestellung : ungefähr  
6000 kg N 1801  
ungefähr  
60000 kg N 1804.

I-3.

HERSTELLUNG VON SCHÄDLINGS-  
BEKÄMPFUNGSMITTELN.

Im März wurden 47 Litertonnen des Universalwinterspritzmittels Shell W.U. 117 und 2 Litertonnen des Sommerspritzmittels Shell Z.E. 60 hergestellt.

In April wurden 3 Litertonnen Shell Z.E.60 bereitet. Shell W.U. 117 wurde nicht mehr produziert; die Bereitung davon wird im Herbst wieder aufgenommen werden.

I-4.

HERSTELLUNG VON BITUMENEMULSIONEN  
UND GLASERKITTERSATZ.

Die Produktion in den Monaten März und April betrug:

|  | <u>März</u> | <u>April</u> |
|--|-------------|--------------|
| C 13 S (Emulsion für Glaserkitt-ersatz)      | 8.4 t       | 16.7 t       |
| C 13 HPC (Emulsion für Schutzanstriche)      | 13.0 "      | 7.4 "        |
| Kernofix (Spechemulsion für Kernbindemittel) | 0.8 "       | 0.2 "        |

I-5.

HERSTELLUNG VON LÖSUNGSMITTELN  
FÜR LACKE UND FIRNISSE.

1. Herstellung von Tetrahydronaphthalin.

In den Monaten März/April 1944 wurden 44 t Tetrahydronaphthalin aus 43.3 t Naphthalin hergestellt. Die durchschnittliche Ausbeute betrug 101.5 %.

2. Herstellung von Methylcyclohexanol.

Aus 4032 kg Kresol wurden 3790 kg Methylcyclohexanol bereitet. Auf Kresol berechnet

0000

003967

- 4 -

betrug die durchschnittliche Ausbeute 94.0 %.

I-6.

HERSTELLUNG VON SORBITOL ALS  
ZWISCHENPRODUKT FÜR DIE PRO-  
DUKTION VON VITAMIN C.

In der Berichtsperiode wurden 19.4 t  
Sorbitol aus 18.8 t Glukose und 2.5 t Stärke-  
zucker hergestellt.

722800

003968

II.

ALLGEMEINE FORSCHUNGSARBEITEN

AUF DEM

ERDÖL- UND MINERALÖLGEBIETE.

II-A-1.

VORAUSSAGEN ÜBER DIE FÜNDIGKEIT  
VON ERDÖL AUS DER KENNNTNIS DER  
ÖLMUTTERGESTEINE UND DER MIGRA-  
TIONSWEGE DES ERDÖLS.

UNTERSUCHUNGSTHEMA:

- a) Das Finden einer Methode um mittels Rohölanalysen festzustellen, ob verschiedene Öle aus einem Gebiet einen gemeinschaftlichen Ursprung aus einer Ölmuttermformation haben oder ob sie aus mehreren Mutterformationen stammen, und wenn möglich die Lage dieser Ölmuttermformation(en) zu ermitteln;
- b) die Ermittlung charakteristischer Kennzeichen von Ölmuttermgesteinen mittels Gesteinsanalysen.

ZUSAMMENFASSUNG DER UNTERSUCHUNG:

Zu a).

Die vergleichende Benzinuntersuchung und die Untersuchung der hydrierten Mittelfractionen von 6 Rohölen wurde fortgesetzt. Während dieser Berichtsperiode gingen keine Analysenergebnisse ein, so dass dieses Mal hier nichts zu erwähnen ist.

Zwei Erdölaschemuster wurden fertig. Bei einem dieser Muster war das Öl vor der Veraschung einige Zeit mittels einer Laboratoriumszentrifuge zentrifugiert um etwaige vorhandene suspendierte Tonteilchen, usw. zu entfernen. Bei der spektrographischen Untersuchung stellte sich heraus, dass in beiden Mustern Silizium und Eisen die Hauptbestandteile waren. Durch Behandlung desselben Ölusters während verschiedener Zeiten mit einer kräftigeren Zentrifuge (Sharpless) wird nun erst versucht werden den Silizium- und Eisengehalt der Asche herabzusetzen, bevor wir zur Veraschung neuer Öluster übergehen.

Zu b).

Ein Teil der spektrographischen Aufnahmen von Gesteinmustern, die gedient haben zur Bestimmung von Vanadium- und Nickelgehalt der Muster, wurde noch einmal auf andere Spurenelemente geprüft. Nur bei einigen Elementen, u.a. Silber, waren deutliche Variationen wahrnehmbar. Eine Korrelation dieser Variationen mit geologischen Daten konnte jedoch nicht festgestellt werden, so dass dieser Teil der Untersuchung als negativ zu betrachten ist.

Für die Röntgenuntersuchung von Gesteinen wurde eine Anzahl Tonmuster geschlämmt und wurden die Schlammfraktionen zur Prüfung eingesandt. Resultate können in kurzem erwartet werden.

Die in vorigen Berichten erwähnten Kohlenstoff- und Stickstoffbestimmungen von 50 Gesteinmustern wurden vor kurzem fertig. Nach Abfassung des Berichtes kommen wir auf die Resultate zurück.

GEPLANTE UNTERSUCHUNG:

Fortsetzung der vergleichenden Benzinuntersuchung und der Untersuchung der Mittelfractionen von 6 Ölen zur Feststellung geochemischer Kennzeichen von Rohölen.

Ascheanalysen von Rohölen und spectrographische und röntgenographische Untersuchung von Gesteinen, mit dem Zweck Kennzeichen von Ölmuttergesteinen ausfindig zu machen.

II-A-2.

UNTERSUCHUNGEN VON BOHRKERNEN  
AUS DEN BOHRUNGEN IM OSTEN DER  
NIEDERLANDE.

UNTERSUCHUNGSTHEMA:

Mineralogische Serienuntersuchung der Bohrkerne im Osten des Landes mit dem Zweck in den vorkommenden Gesteinsschichten eine Anzahl Mineralienzonen nachzuweisen, die für die Korrelation der Schichten in den verschiedenen Bohrungen angewandt werden können.

ZUSAMMENFASSUNG DER UNTERSUCHUNG:

Die Berichterstattung über die Resultate der Untersuchung von Mustern des Gildehauser- und Bentheimer Sandsteins wurde verschoben bis die Untersuchung dieser Sandsteine aus der Bohrung Ootmarsum 1 fertig ist. Die Muster für diese Untersuchung müssen jedoch erst palaeontologisch untersucht werden, da ein Teil der Muster für letztere Untersuchung während des Transportes verloren gegangen ist.

Die Untersuchung von Mustern der Bohrungen Ommen, Breukelen und Odijk wurde beendet und über die Resultate Bericht erstattet. Diese Untersuchung wies nach, dass die schwere Mineralien-Zonen, die in den Ost- und Süd-Niederlanden im Tertiär vorkommen, sich bis die Mitten-Niederlande erstrecken. Korrelation von Formationen, in denen diese Zonen vorkommen, ist also praktisch über ganz Holland möglich.

Weiter wurden neue Muster untersucht des Buntsandsteins aus den Bohrungen Ochtrup 3 und Bentheim 13. Diese Untersuchung wird jetzt in Erwartung der noch nicht eingegangenen Muster unterbrochen. Es ist nötig mehrere Muster aus dieser Formation regional zu untersuchen, da der Unterschied zwischen den nördlich und südlich gelegenen Bohrungen sich noch nicht erklären lässt.

GEPLANTE UNTERSUCHUNG:

Die Untersuchung wird fortgesetzt mit der Bohrung Arnhem 1 und Ootmarsum 1.

II-A-3.

SEDIMENT-PETROGRAPHISCHE  
FORSCHUNG : KORNGRÖSSE-  
UNTERSUCHUNG.

UNTERSUCHUNGSTHEMA:

Zweck dieser Untersuchung ist zu prüfen, ob die Korngrösseverteilung von Sedimenten die Umstände, unter denen das Sediment entstanden ist, andeuten kann.

ZUSAMMENFASSUNG DER UNTERSUCHUNG:

Zur Feststellung der Umstände, unter denen Gesteine sich in mehr oder weniger abgeschlossenen Meeren bilden, werden Muster der Bohrung Bentajan 1, deren Fossilinhalt gut bekannt ist, auf Korngrösse untersucht.

In den vergangenen Monaten wurden jedoch nur einige Muster behandelt.

II-A-4.

BESTIMMUNG DER AUSBEUTE AN  
GEWINNBAREN ÖLEN AUS ÖLFÜH-  
RENDEN SCHICHTEN.

1. Eigenschaften von ölführenden Schichten.

a) Einfluss des elektrischen Widerstandes der Schicht auf den SP-Effekt.

UNTERSUCHUNGSTHEMA:

Messung des SP-Effektes an "künstlichen" Kernmustern verschiedenen elektrischen Widerstandes.

Messung des SP-Effektes gegenüber einer salzhaltigen Tonschicht hatte ergeben, dass unter diesen Umständen der Wert klein war. Gegenüber einer süßwasserhaltigen Tonschicht war der SP-Effekt jedoch hoch.

ZUSAMMENFASSUNG DER UNTERSUCHUNG:

Die Messungen wurden fortgesetzt mit Tonschichten verschiedenen spezifischen Widerstandes, variierend von  $1060 \Omega$  bis  $75 \Omega$ , entsprechend einem NaCl-Zusatz von 0 % bis 2 %. Es stellte sich heraus, dass der SP-Effekt mit abnehmendem Widerstand immer kleiner wurde.

Wenn die Tonschichten zwischen zwei Oberkirchner Sandsteinen eingeschlossen wurden, betragen die SP-Effekte unter übrigens vergleichbaren Bedingungen 10.5 bzw. 9.6, 6.8, 4.9 und 2.2 mV. Die dementsprechenden Mengen zugesetztes NaCl waren 0, bzw. 0.025, 0.1, 0.4 und 2 %.

Der zweite studierte Punkt war die Variation der Dicke der Tonschicht. Dabei stellte sich heraus, dass bei unserer Messmethode Tonschichten von 0.5 cm noch deutlich nachweisbar waren, wenn wenigstens der Widerstand der Tonschicht niedrig war.

Der dritte Untersuchungspunkt bezog sich auf den Einfluss des spezifischen Spülwiderstandes auf den SP-Effekt. Dazu wurde immer eine ähnliche Formation zusammengesetzt aus Oberkirchner Sandstein, mit einer zwischenliegenden Tonschicht mit einem spez. Widerstand von

75  $\Omega$ . Der Spülungswiderstand wurde zwischen 785  $\Omega$  und 38  $\Omega$  variiert.

Es ergab sich, dass der SP-Effekt gegenüber dem Oberkirchner Sandstein mit abnehmendem Spülungswiderstand zurückging. Bei 38  $\Omega$  Spülungswiderstand kann man keinen Unterschied mehr zwischen Sandstein und Tonschicht finden.

#### GEPLANTE UNTERSUCHUNG:

Fortsetzung der Messungen mit Formationen von anderem Format zur Feststellung welchen Einfluss die Formationsstärke auf den Effekt hat.

#### 2. Das Strömungsverhältnis von Öl und Gas in der Schicht.

##### UNTERSUCHUNGSTHEMA:

Bestimmung des Widerstandes, den Öl und Gas bei gleichzeitiger Strömung durch poröse Gesteine erfahren.

##### ZUSAMMENFASSUNG DER UNTERSUCHUNG:

Nach Eingang des Woods Metalls ist mit dem Einkitten von Kernen für obengenannte Untersuchung angefangen worden.

Ein Kern mit einer Permeabilität von etwa  $2400 \times 10^{-11}$  cm<sup>2</sup> wurde bereits eingegossen und mit Paraffinöl gesättigt. Ein Versuch mit diesem Kern ist im Gange, Resultate sind noch nicht zur Verfügung.

Zwei anderen Kerne sind fertig zur Einkittung und werden dann möglichst bald gesättigt werden.

##### GEPLANTE UNTERSUCHUNG:

Fortsetzung der Messungen an drei Kernen.

II-A-5.

VERBESSERUNG DER ÖLAUSBEUTE  
ÖLFÜHRENDER SCHICHTEN DURCH  
VERDRÄNGUNG RESTLICHEN ÖLES  
DURCH WASSER.

UNTERSUCHUNGSTHEMA:

Bestimmung des Einflusses der  
Geschwindigkeit auf die Ausbeute.

Gefunden wurde, dass bei der Verdrängung  
einer Mischung von P 34 und P 403 die erste Ausbeute  
47.3 % betrug, während eine grosse nachträgliche  
Ausbeute gefunden wurde (10.2 %).

ZUSAMMENFASSUNG DER UNTERSUCHUNG:

Der Versuch, welcher mit dem Kern Permeabilität  
etwa  $2000 \times 10^{-11} \text{ cm}^3$  eingesetzt war mit Paraffinöl,  
dem 0.2 % Naphthensäure zugesetzt worden war um die Grenz-  
flächenspannung gegenüber alkalische Salze enthaltendem  
Wasser herabsetzen zu können, misslang wegen eines  
Versuchsfehlers.

Mit einem Kern Permeabilität etwa  $200 \times 10^{-11}$   
 $\text{cm}^3$  werden die Versuche betreffend den Einfluss der  
Geschwindigkeit fortgesetzt.

Eine Mischung von P 34 und P 35 (Visko-  
sität 0.49 Poisen bei  $25^\circ \text{C}$ ) wurde durch Wasser mit  
einer Geschwindigkeit von 17 m/Jahr verdrängt. Beim  
Heraustreten der ersten Wassertropfen betrug die  
Ausbeute 43.4 %, während kein Öl mehr nachproduziert  
wurde.

II-A-6.

DAS AUFFINDEN EINES ERSATZMITTELS  
FÜR ZEMENT ZUM ABDICHTEN DER BOHR-  
LOCHSOHLE.

In Doorn hat eine Besprechung betreffend  
die Suche nach einem Ersatzmittels für Zement statt-  
gefunden.

Es wurde verabredet, dass wir bis zum Ende  
des Krieges keine experimentellen Untersuchungen mehr

anstellen werden, damit wir erst von den in den letzten Jahren in Amerika mit Tiefbohrzement erhaltenen Ergebnissen Kenntnis nehmen können.

-----

II-A-7.

VERBESSERUNG VON DICKSPÜLUNG  
UND UNTERSUCHUNG VON TON AUF  
DIE VERWENDUNGSMÖGLICHKEIT  
FÜR DICKSPÜLUNG.

1. Untersuchung der den Bohrfortschritt beeinflussenden Faktoren.

UNTERSUCHUNGSTHEMA:

Auf Sandstein wurde mit einem mit Diamantkrone versehenen Kernbohrer gefunden, dass Wasser den besten, peptisierte Spülung den schlechtesten Bohrfortschritt ergab.

ZUSAMMENFASSUNG DER UNTERSUCHUNG:

Versuche mit peptisierter und geflockter Pontischer Spülung wurden fortgesetzt auf Blöcke aus Encl Portland Zement. Es konnte keine Differenz zwischen diesen Spülungen gefunden werden; es ergab sich nämlich, dass die Spülung beim Bohren durch das Bohrmehl geflockt wurde. Dies konnte durch Zusatz von Chemikalien nicht verhindert werden. Es wurde sowohl mit der Diamantkrone wie mit der in der Praxis üblichen Kernkrone gebohrt,

Orientierende Versuche auf Backsteine ergaben, dass diese sehr heterogen waren, so dass es schwierig sein wird damit reproduzierbare und zuverlässige Resultate zu erhalten. Wir gewannen den Eindruck, dass nach Wasser peptisierte Spülung den besten Fortschritt ergab, und danach geflockte Spülung. Dies wurde darauf hinweisen, dass die Wand der zu durchbohrenden Materialien eine wichtige Rolle spielt.

GEPLANTE UNTERSUCHUNG:

Um die Untersuchung bei in der Praxis vorkommenden Rotationsgeschwindigkeiten und Drucken fortsetzen zu können, ist ein Entwurf für eine neue Bohrmaschine geplant. Sobald diese Maschine zur Verfügung steht, wird die Untersuchung fortgesetzt werden.

2. Rückgewinnung von Baryt aus Barytspülungen mit Hilfe einer Schälzentrifuge.

UNTERSUCHUNGSTHEMA:

Prüfung ob Anwendung einer Schälzentrifuge Vorteile bietet beim Zurückgewinnen von Baryt aus unbrauchbar gewordenen Spülungen.

Der Eindruck der ersten Versuchsreihe war nicht sehr günstig.

ZUSAMMENFASSUNG DER UNTERSUCHUNG:

Es wurde eine Versuchsreihe ausgeführt mit einer Durchströmgeschwindigkeit von etwa 20 l/Min., Tourenzahl der Zentrifuge etwa 1200/Min.

Die Resultate waren wie folgt:

ZAHLENTAFEL I.

| Spülung | Spez. Gew.         | Prozentsatz Baryt in Trockenstoff von |                      |            |
|---------|--------------------|---------------------------------------|----------------------|------------|
|         |                    | Spülung                               | Übergelaufener Menge | Konzentrat |
| 12      | 1.60 <sup>1)</sup> | 59                                    | 30                   | 85         |
| 13      | 1.80               | 77                                    | 52                   | 85         |
| 14      | 2.10               | 83                                    | —                    | 86         |
| 15      | 1.60 <sup>1)</sup> | 37                                    | 21                   | 51         |
| 16      | 1.80               | 53                                    | 30                   | 70         |
| 17      | 2.10               | 72                                    | 52                   | 85         |

<sup>1)</sup> Zusammensetzung 47.8 % Wasser, 34.4 % Baryt, 17.8 % Ton.

<sup>2)</sup> Zusammensetzung 45.9 % Wasser, 20.2 % Baryt, 33.9 % Ton.

Die Spülungen mit spez. Gew. über 1.60 wurden erhalten durch Barytzusatz zu den Spülungen mit spez. Gew. 1.60.

Wir glauben eine Besprechung der Resultate aufschieben zu müssen bis weitere Daten bekannt sind.

GEPLANTE UNTERSUCHUNG:

Sobald die Zeit es zulässt werden wir einige ergänzende Versuche anstellen.

-----

II-A-8.

THEORETISCHE UNTERSUCHUNG NACH  
DER VISKOSITÄTS- UND THIXOTRO-  
PIERNIEDRIGENDEN WIRKUNG VON  
CHEMIKALIEN AUF DICKSPÜLUNG.

Wegen Personalmangel konnte an diesem Auftrag nicht gearbeitet werden.

-----

II-B.            U N T E R S U C H U N G E N  
A U F   D E M   G E B I E T E   D E R   Ö L -  
R A F F I N A G E   U N D   V E R A R B E I -  
T U N G   V O N   R O H Ö L   U N D   D E S -  
S E N   P R O D U K T E N .

---

---

II-B-1.            H E R S T E L L U N G   H O C H W E R T I G E R   S C H M I E R -  
Ö L E   D U R C H   E X T R A K T I O N   V O N   R Ü C K S T A N D -  
Ö L E N   M I T   A N T I M O N T R I C H L O R I D .

1.    U N T E R S U C H U N G S T H E M A :

Extraktion von Naphthensäuren aus Gasöl und Schmieröl mittels  $SbCl_3$ .

In der Berichtsperiode stand kein Personal zur Verfügung für die Fortsetzung der Untersuchung betreffend die Konzentrierung von Naphthensäuren mit Hilfe von  $SbCl_3$ .

Diese Untersuchung wurde gegen Ende der Periode jedoch wieder aufgenommen.

2.    U N T E R S U C H U N G S T H E M A :

Semitechnische Versuche über die einstufige kontinuierliche Extraktion mit und die Rückgewinnung von Antimontrichlorid.

Z U S A M M E N F Ä S S U N G   D E R   U N T E R S U C H U N G :

a) Rückgewinnung von  $SbCl_3$  in der gläsernen Destillationsapparatur.

Für nähere Einzelheiten über diese gläserne Apparatur sei verwiesen auf Thema II-F-2 dieses Berichtes, Seite 70.

b) Die halbtechnische eiserne Apparatur.

Um Korrosion und Verunreinigung der halbtechnischen Apparatur während der Ausserbetriebzeit zu verhindern, wurde beschlossen alle Teile der Apparatur, die mit  $SbCl_3$  oder  $SbCl_3$ -haltigen Flüssigkeiten in Berührung

kommen, mit Öl zu füllen. Wenn die Apparatur wieder in Betrieb kommt, bleibt bei der Entfernung dieses Öles immer Öl in der Apparatur zurück, das dann mit dem  $\text{SbCl}_3$  in Berührung kommt. Es ist nun erwünscht, dass dieses Öl sich bei der Destillation leicht vom  $\text{SbCl}_3$  trennen lässt.

Das für die Füllung der Apparatur benutzte Öl wurde gewonnen aus Öl TMC 6997, das einen Anfangssiedepunkt von  $196^\circ \text{C}$  bei 5 cm Hg-Druck hatte. In der Mirasol Destillationsapparatur wurden davon etwa 20 Vol.% abdestilliert, indem das Öl, dem etwa 30 Vol.% Xylol zugesetzt waren, mit einem gleichen Volumen Xylol bei  $210^\circ \text{C}$  und 5 cm Hg-Druck abgestreift wurde. Das abgestreifte Öl genügt dann den gestellten Anforderungen, hatte nämlich einen Anfangssiedepunkt von  $250^\circ \text{C}$  bei 5 cm Hg-Druck.

Die Apparatur wurde ganz mit dem so erhaltenen Öl gefüllt.

c) Bereitung von  $\text{SbCl}_3$ :

Wie bereits im vorigen Monatsbericht angekündigt, wurde die Bereitung von  $\text{SbCl}_3$  aus den Elementen in der neuen Glasapparatur fortgesetzt. Die Temperatur der reagierenden Mischung wurde zwischen  $200^\circ \text{C}$  und dem Siedepunkt von  $\text{SbCl}_3$  ( $223^\circ \text{C}$ ) gehalten. Letztere Maßnahme hatte zum Zweck die Bildung von  $\text{SbCl}_3$  möglichst gering zu halten. Es war erwünscht diese zu verhindern, da beim vorigen Versuch eine schwere Explosion auftrat bei der Destillation; dies wurde auf die Bildung von ziemlich viel  $\text{SbCl}_3$  während der Reaktion zurückgeführt.

Während der Einführung des  $\text{Cl}_2$ -Gases in die Mischung von  $\text{SbCl}_3$  und Sb traten keine besonderen Erscheinungen auf. Zu Anfang der Destillation schäumte ein Teil des Inhalts jedoch über, ohne aber dieses Mal zu einer Explosion zu führen. Es scheint also, dass die Flüssigkeit sogar bei einer Temperatur von  $200$ - $223^\circ \text{C}$  noch ziemlich viel  $\text{SbCl}_3$  enthält, das nicht mit dem in Übermass anwesenden Sb in  $\text{SbCl}_3$  umgesetzt wird.

Da die Ermittlung dieser Schwierigkeiten vermutlich viel Zeit fordern würde, wurde beschlossen die Bereitung von  $\text{SbCl}_3$  aus den Elementen in einer nicht-explosionsfesten Glasapparatur einzustellen und wieder auf eine eiserne Apparatur überzugehen.

Die Schwierigkeit bei der vorigen Eisenapparatur war, dass das  $\text{Cl}_2$ -Gas infolge der hohen Temperatur ( $223^\circ \text{C}$ ) das Eisen stark angriff, wodurch in der Wand Löcher korrodierten. Bei der neuen Apparatur wurde versucht dies zu verhindern, indem die Wandtemperatur niedrig gehalten wurde.

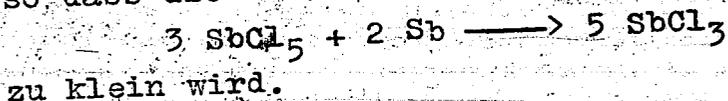
Bei dieser Eisenapparatur besteht der Reaktionsraum aus einem vertikal aufgestellten Rohr mit einem inneren Durchmesser von 2". Im unteren Teil des Rohres ist ein kleiner Eisenrost angebracht, auf dem eine Schicht von etwa 5 cm Schamottestein ruht. Auf dem Schamottestein befindet sich eine Schicht von etwa 50 cm Stücke und Staub Sb. Das  $\text{Cl}_2$ -Gas wird, mit ein wenig  $\text{N}_2$ -Gas gemischt, oben in das Rohr eingeführt. Das  $\text{Cl}_2$ -Gas reagiert mit dem im Rohr anwesenden Sb. Das gebildete  $\text{SbCl}_3$  wird als Flüssigkeit unten aus dem Rohr abgelassen und in einem Destillationskolben aufgefangen. Daraus wird es dann nachträglich abdestilliert um es von eventuellen Verunreinigungen von  $\text{FeCl}_3$  zu befreien. Nur die Hälfte des zu Anfang im Rohr vorhandenen Sb wird jedesmal umgesetzt, um zu verhindern dass  $\text{Cl}_2$ -Gas unten aus dem Rohr entweicht. Danach wird das Rohr wieder nachgefüllt.

Um die Wand des Reaktionsraums auf niedriger Temperatur zu halten, wurde dieser mit einem Mantel umgeben, der mit als Kühlflüssigkeit dienendem Tetrachlorkohlenstoff (Siedepunkt  $77^\circ \text{C}$ ) gefüllt war. Die Kühlung findet statt durch Verdampfung des Tetrachlorkohlenstoffs, der wieder kondensiert und zurückgeführt wird. Die Temperatur des Tetrachlorkohlenstoffs wird nie höher als  $77^\circ \text{C}$ . Die Wärmeübertragung ist dabei vorzüglich.

Der Tetrachlorkohlenstoff wird weiter noch verwendet um das Rohr auf Temperatur zu bringen bevor mit der Einführung von  $\text{Cl}_2$ -Gas angefangen wird. Der Reaktionsanfang wird dadurch erleichtert.

Mit der genannten Apparatur wurden 67 kg  $\text{SbCl}_3$  bereitet. Das Reaktionsrohr wurde darauf durch ein neues ersetzt. Bei Prüfung des benutzten Rohres stellte sich heraus, dass dieses praktisch nicht angegriffen war. Die Korrosionsschwierigkeiten können also als behoben betrachtet werden.

Analyse des bereiteten  $\text{SbCl}_3$  wies nach, dass sich darin etwa 15 Gew.%  $\text{SbCl}_5$  befinden musste. Dies stimmte überein mit der aus der  $\text{Cl}_2$ -Bilanz berechneten Menge. Das sich immer neben  $\text{SbCl}_3$  bildende  $\text{SbCl}_5$  wird also nicht im weiteren Teil des mit Sb gefüllten Rohres in  $\text{SbCl}_3$  umgesetzt. Die Temperatur im weiteren Teil des Rohres ist dafür wahrscheinlich zu niedrig, so dass die Reaktionsgeschwindigkeit



Wir beschlossen daher die Umsetzung nachträglich stattfinden zu lassen indem wir das  $\text{SbCl}_3$ - $\text{SbCl}_5$ -Gemisch in Dampfform über Sb leiteten bei einer Temperatur von 350 - 400° C. Wir erwarten, dass dann die Umsetzung vollkommen sein wird. Die dazu benötigte Glasapparatur wird angefertigt.

Inzwischen wird die Bereitung von  $\text{SbCl}_3$  im eisernen Apparat fortgesetzt.

II-B-2.

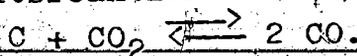
QUALITÄTS- UND AUSBEUTESTEIGERUNG  
VON HOCHWERTIGEN SCHMIERÖLEN DURCH  
PERKOLATION ÜBER SELEKTIVEN ADSORP-  
TIONSMITTELN.

SCHMIERÖLRAFFINAGE DURCH PERKOLATION ÜBER BAUXIT.

1. UNTERSUCHUNGSTHEMA:

Prüfung der neuen Apparatur für  
adiabatische und für isothermische Regeneration  
von Bauxit.

- a) Die Versuche im Salzbad für isothermische Regeneration von Bauxit konnten am Ende der Periode wieder aufgenommen werden.
- b) Die Frage der richtigen Temperaturanweisung mit Thermoelementen im adiabatischen Apparat ist schliesslich auf zufriedenstellende Weise gelöst worden durch Konstruktion eines Spezialtypes Thermoelement und die Apparatur wird nun mit diesem Typ ausgestattet. Zur Erzielung einer richtigen Temperaturanweisung werden die zu einer Spirale gewundenen Thermoelementdrähte lose im Bauxit gebettet werden, mit Schweissstelle an der Meszstelle. Um die Korrosion dieser Drähte zu verhindern, werden sie mit Porzellanperlen umgeben, die darauf mit Email zu einem gebogenen geschlossenen Rohr gebacken werden. Es wurde Email gewählt, da andere Bekleidungsmaterialien bei den hohen Regenerationstemperaturen schmelzen.
- c) Abbrennen des verunreinigten Bauxits mit CO<sub>2</sub>. Mit Rücksicht auf die eventuelle Anwendung von Rauchgas als Kühlmittel in der adiabatischen Säule beim Abbrennen von bei der Perkolation verunreinigtem Bauxit wurden einige Versuche angestellt, wobei reines CO<sub>2</sub> bei 800° C über verunreinigten Bauxit geleitet wurde. Die Kohle müsste dabei "abbrennen" nach der endothermen Gleichgewichtsreaktion:



Bei 800° C liegt das Gleichgewicht für 60 % an der CO-Seite. Es stellte sich heraus, dass wenigstens ein Teil der Verunreinigung auf diese Weise aus dem Bauxit entfernt werden kann.

Bauxit enthält, nach Entfernung des Lecköls, an Brennöl und Kohle 32.7 Gew. %

Dieser Bauxit enthält an Kohle, nach Aufwärmen bis 800° C unter Durchleitung von N<sub>2</sub> 3.4 " "

(d.h. 29.3 Gew. % Brennöl entfernt)

Dieser Bauxit enthält noch an Kohle, nach Durchleitung von CO<sub>2</sub> bei 800° C (3 Versuche) 0.7-2.5 Gew. %

Nach der  $\text{CO}_2$ -Behandlung bei  $800^\circ \text{C}$  war röntgenographisch keine Bildung von  $\alpha$ -Bauxit nachweisbar; dies im Gegensatz zu den Resultaten bei Anwendung von Dampf, wodurch der Übergang  $\gamma \rightarrow \alpha$  ja so stark gefördert wurde, dass bereits bei  $600^\circ$  die  $\alpha$ -Modifikation entstand.

Ein Versuch bei  $850^\circ \text{C}$  ist noch zulässig was die Rekrystallisierung von Bauxit von  $\gamma$ - in  $\alpha$ -Struktur betrifft, und wir werden prüfen, ob das Gleichgewicht sich bei dieser Temperatur leichter einstellt.

2. UNTERSUCHUNGSTHEMA:

Fortgesetzte Versuche in der kleinen Laboratoriumsapparatur.

Um festzustellen, ob es in der von uns befolgten Arbeitsweise zur Aktivierung von Bauxit mit  $\text{HCl}$  noch einen patentfähigen "Höchsteffekt" gibt, haben wir auf Veranlassung der Patentabteilung eine Serie Bauxitfüllungen für die kleine Säule bereitet, indem wir Muster einer grossen Partie eisenhaltigen Bauxits mit Salzsäure verschiedener Konzentration und während verschiedener Einwirkungszeiten enteisen.

ZAHLENTAFEL II.

| Bauxit  | Behandelt während ..Stunden | Bei $90^\circ \text{C}$ mit %iger $\text{HCl}$ | % verloren gegangenes $\text{Al}_2\text{O}_3$ | % $\text{Fe}_2\text{O}_3$ auf nicht-getrockneten Bauxit | Bemerkungen   |
|---------|-----------------------------|--|---|---|---|
| CVB 3   | -                           | -  | 0   | 17.6  | mit Wasser ausgespült   |
| CVB 3.3 | 1                           | 20   | 14  | 2.5   | ditto   |
| CVB 3.4 | 4                           | 20   | 36  | 1.1   | ditto   |
| CVB 3.5 | 1                           | 30   | 18  | 1.9   | ditto   |
| CVB 3.1 | 1                           | 30   | 23  | 1.1 bis 1.2   | ditto   |
| CVB 3.2 | 1                           | 30   | 20  | 1.2   | Übermass Säure und Salze mit $1\frac{1}{2}$ %iger $\text{HCl}$ ausgespült |
| CVB 3.6 | 1                           | 38   | 21  | 0.7   | $\text{HCl}$ ausgespült mit Wasser ausgespült                             |

Die Perkolationsversuche hiermit werden herausstellen müssen, ob die geringen Differenzen in Eisengehalt noch eine Qualitätsdifferenz im Bauxit zur Folge haben. Versuch CVB 3.2 mit einer Spülung von schwächer Säure wird ausgeführt zur Prüfung eines diesbezüglichen bestehenden Patentes.

Für diese Perkolationsversuche war ein Fass Öl reserviert aus der Standardpartie Testöl, aber beim ersten Versuch mit CVB 3.1 stellte sich heraus, dass das Perkolat dunkler war als das Perkolat der übrigen Fässer dieser Partie. Prüfung ergab, dass die Differenz aus der Anwesenheit von 1.8 % schwebenden Kohlenteilchen erklärt werden konnte. Die übrigen Fässer der Partie hatten einen Kohlengehalt von etwa 0.9 %, was die Perkolationsgeschwindigkeit merklich beeinflusste. Zufällig hat sich hierbei also unsere Kenntnis über die zulässige Menge schwebender Kohlenteilchen erweitert.

### 3. UNTERSUCHUNGSTHEMA:

Anwendung von Bauxitperkolationsversuch auf gesäuertes und mit Ammoniak neutralisiertes venezolanisches Destillat.

Perkolationsversuch von gesäuertem und mit  $\text{NH}_3$  neutralisiertem venezolanischem Destillat (E<sub>50</sub> - 5.1) bei 260°, 200° und 160° C ergab ein stabiles Perkolat, das dunkler war als das Ausgangsprodukt. Perkolationsgeschwindigkeit mit der Hälfte der normalen Geschwindigkeit führte eine stärkere Dunkelfärbung herbei als eine normale Perkolationsgeschwindigkeit. Eine dreifach beschleunigte Perkolationsgeschwindigkeit ergab nahezu keine Verfärbung mehr. Die verlangte Farbverbesserung des Perkolats konnte bei nur 50° C und normaler Perkolationsgeschwindigkeit erzielt werden.

Die Resultate sind in nachstehender Tabelle zusammengefasst.

ZAHLENTAFEL III.

Perkolate

Urspr. 3 %ige  
Öle Terrana  
Behandl.

|  |         |          |         |          |          |          |         |          |                                  |             |
|--|---------|----------|---------|----------|----------|----------|---------|----------|----------------------------------|-------------|
| Perkolationstemp.<br>° C   | 280     | 260      | 200     | 200      | 200      | 160      | 160     | 50       | 2                                | etwa<br>100 |
| Perkolationsschwindigkeit<br>(kg/l)<br>1                         | 1.5     | 0.5      | 0.5     | 0.5      | 0.5      | 0.5      | 0.25    | 0.5      | -                                | -           |
| Farbe<br>Pullrich<br>(Union)<br>der ersten<br>ganzen<br>Fraktion | 0.57(4) | 1.01(5+) | 0.90(5) | 0.86(5-) | 0.85(5-) | 1.14(5+) | 1.43(6) | 0.29(3-) | 0.4 bis<br>0.6<br>(3½ bis<br>4+) | (3½)        |
| ditto<br>nach<br>Veralt.   | -       | -        | (5)     | -        | (5-)     | (5+)     | (6+)    | -        | (8)                              | (3½)        |

1) Normal = 0.5 kg/l.h.

Die Untersuchung nach der Anwendungsmöglichkeit der Bauxitperkolation auf gesäuerte Öle wird fortgesetzt.

II-B-3.

VERBESSERUNG VON EXTRAKTIONSVERFAHREN.

In der Berichtsperiode wurden keine experimentelle Untersuchungen vorgenommen.

II-B-4.

KONSTITUTIONSERMITTLUNG VON  
MINERALÖLEN DURCH SPEKTRAL-  
ANALYSE.

Raman-Analyse.

Eine vollständige Raman-Analyse von höhersiedenden Ölfraktionen (höher als etwa 150° C), in dem Sinne, dass die Konzentration eines jeden individuellen Kohlenwasserstoffs bestimmt würde, ist nicht möglich, da die Anzahl möglicher Komponenten dazu zu gross ist. Doch ist es wahrscheinlich, dass auf Grund des Raman-Spektrums etwas über die Zusammensetzung der Ölfraktionen geschlossen werden kann. Die auf diese Weise zu erwartenden Daten werden dann jedoch in der Richtung einer Gruppenanalyse liegen. Wegen der grossen zu einer Gruppe gehörigen Anzahl

individuellere Kohlenwasserstoffe werden die Kennzeichen des Ramanspektrums, welche die Glieder der Gruppe gegenseitig unterscheiden, sich verwischen, so dass nur diejenigen Kennzeichen übrig bleiben, welche für die Gruppe kennzeichnend sind. Aus dem Mass, in dem diese Gruppenkennzeichen im Spektrum der ganzen Ölfraktion anwesend sind, könnte man dann Schlussfolgerungen über den Gehalt an den gemeinschaftlichen zu der betreffenden Gruppe gehörigen Kohlenwasserstoffen ziehen.

Zur Feststellung, ob diese Methode einige Aussicht auf Erfolg geben könnte, wurden Ramanspektren von zwei vollkommen hydrierten Fraktionen (Siedepunkt etwa 300° C) von Ölen verschiedener Herkunft (Tarakan und Penna) hergestellt. Die Spektren wiesen tatsächlich deutliche Unterschiede auf, deren Interpretation vorläufig jedoch noch nicht feststeht. Wahrscheinlich kann, wenn mehr Material zur Verfügung steht, eine Beziehung gefunden werden zwischen Zusammensetzung und Ramanspektrum solcher Ölmuster.

Bei einer vorhydrierten Ölfraktion wurden durch Fluoreszenz des Präparats Schwierigkeiten erfahren. Es erwies sich jedoch als möglich durch Zusatz eines Tropfens Nitrobenzen die Fluoreszenz soweit zu unterdrücken, dass die intensivsten Linien des Ramanspektrums wahrgenommen werden konnten. Die Linie bei etwa  $1650\text{ cm}^{-1}$ , kennzeichnend für C-H in aromatischer Bindung, welche Linie in den vollständig hydrierten Mustern abwesend war, war deutlich sichtbar. Übrigens konnte mit dem blossen Auge keine grossen Abweichungen vom Spektrum des entsprechenden völlig hydrierten Musters festgestellt werden. Wegen der noch immer ziemlich starken Fluoreszenz waren die feineren Einzelheiten übrigens schwer wahrnehmbar.

Über die Resultate einer von uns angestellten Raman-Analyse der 80° Fraktion eines Alkylierungsprodukts wird zu gelegener Zeit separat berichtet werden.

Bei diesen Untersuchungen stellte sich heraus, dass die im vorigen Monatsbericht erwähnten Agfa spektralblau hart Platten der Erwartung entsprachen.

II-B-5.

MESSUNG VON GAS-FLÜSSIGKEITS-  
GLEICHGEWICHTEN.

Gas-Flüssigkeitgleichgewichte von Kohlen-  
wasserstoff-Schwefeldioxyd-Gemischen.

In der Berichtsperiode wurden auch die Messungen in der flüssigen Phase bei 3 und 5 Atm. und zwischen 20° und 200° am System SO<sub>2</sub> - n C<sub>16</sub> beendet, so dass die drei zu prüfenden paraffinischen Systeme nunmehr durchgemessen worden sind.

Aus dem darüber inzwischen erschienenen Bericht entnehmen wir, dass aus den experimentell gefundenen Werten u.a. die Korrekturfaktoren berechnet wurden, die zu benutzen sind wenn man die Dampfzusammensetzung aus der Flüssigkeitszusammensetzung nach dem Raoult'schen Gesetz berechnen will. Für die entsprechenden Diagramme sei auf den originellen Bericht verwiesen. Es stellt sich heraus, dass die Korrekturfaktoren sich bei höheren Temperaturen zu einem praktisch konstanten Wert nähern, also unabhängig von Temperatur und Druck werden. Dieser konstante Wert ist jedoch für jeden Kohlenwasserstoff verschieden.

Wohl ist die Richtigkeit dieser berechneten Korrekturfaktoren noch zu überprüfen, indem man in einigen Fällen die Dampfzusammensetzung wirklich misst. Wir beschlossen jedoch, erst noch den Einfluss eines Aromatzusatzes zu diesen Paraffinen auf das bisherige Resultat zu prüfen.

Die Versuche mit Aromat-Paraffin-  
gemischen sind also augenblicklich im Gange.

II-B-6.

STUDIUM ZUR HERSTELLUNG HOCH-  
WERTIGER SCHMIERFETTE UNTER  
BERÜCKSICHTIGUNG DES EINFLUSSES  
DER KOMPONENTEN UND DER ARBEITS-  
BEDINGUNGEN.

1. Versuche im Ausrührautoklav.

Es wurde der Einfluss der nachfolgenden Variationen auf den Wassergehalt eines Fettes studiert:

- a. der Druck, bis zu dem der Wasserdampf abgelassen wird;
- b. die Temperatur, wobei der Wasserdampf abgelassen wird;
- c. die Füllhöhe des Autoklavs;
- d. der Seifengehalt des Fettes.

Die Resultate sind in nachstehender Tabelle zusammengefasst:

ZAHLENTAFEL IV.

| Nr. | % Seife | Wasser abgelassen bis ... Atm. | Temp. ° C | kg Füllung | % Wasser im Fett |
|-----|---------|--------------------------------|-----------|------------|------------------|
| a)  | 22      | 3.5                            | 160       | 45         | 1.37             |
|     |         | 3.0                            |           |            | 1.25             |
|     |         | 2.5                            |           |            | 1.07             |
|     |         | 2.0                            |           |            | 0.97             |
|     |         | 1.5                            |           |            | 0.83             |
|     |         | 1.0                            |           |            | 0.57             |
| b)  | 22      | 2.5                            | 160       | 45         | 1.07             |
|     |         |                                | 170       |            | 0.84             |
| c)  | 22      | 2.5                            | 160       | 45         | 1.07             |
|     |         |                                |           | 35         | 1.03             |
|     |         |                                |           | 27         | 1.18             |
| d)  | 22      | 2.5                            | 160       | 45         | 1.07             |
|     | 11      |                                |           |            | 0.97             |

Der Einfluss der Druckvariation ist etwa 0.03 % / 0.1 Atm., der der Temperaturvariation etwa 0.02 % / ° C, während Füllhöhe und Seifengehalt des Fettes sehr wenig Einfluss haben; alles in allem eine günstige Lage für eine genaue Einstellung des Wassergehaltes in der Praxis.

## 2. Einfluss des Rezeptes auf die Eigenschaften von Kalkfetten.

Der letzte Teil unserer Rezepturuntersuchung ist dem Einfluss von Stabilisatoren auf die Eigenschaften von Kalkfetten gewidmet.

Ausser mit Wasser kann man ein Fett noch extra stabilisieren mit einem nicht-flüchtigen Stabilisator, wodurch auch bei höherer

Temperatur, wobei das Wasser verdampft, das Fett noch stabil bleibt. Als solche Stabilisatoren sind ausser freier Fettsäure (RB/FD 2) bekannt: höhere Alkohole, Wollfettalkohole, partielle Ester mehrwertiger Alkohole, u.dgl. Mit diesen Stabilisatoren kann man auch wasserfreie Kalkfette bereiten, die sich infolge ihrer etwas höheren Anwendungstemperatur günstig von den wasserhaltigen unterscheiden, jedoch eine weniger schnelle Bereitungsweise fordern: sie müssen schnell gekühlt und durch Pressen oder Walzen homogenisiert werden.

Bei einer Reihe Vorversuche fanden wir, dass auch Glykole zu den sehr geeigneten Stabilisatoren gehören. Diese können einfach durch Oxydation von Olefinen bereitet werden. Hierfür wurde Patent angemeldet:

Wir haben nun angefangen mit einer vergleichenden Untersuchung der Wirkung verschiedener Stabilisatoren auf sowohl wasserhaltige als wasserfreie Kalkfette. Im folgenden Monatsbericht hoffen wir darüber ausführlich berichten zu können.

II-B-7.

ENTWICKELN VON ANALYSEMETHODEN FÜR  
KOHLENWASSERSTOFFGEMISCHE AUS DEM  
SCHMIERÖLGEBIETE: GRUPPENANALYSE UND  
STRUKTURANALYSE ZUR AUFKLÄRUNG DER  
CHEMISCHEN KONSTITUTION VON SCHMIER-  
ÖLEN.

Infolge dringenderer anderer Arbeiten ist es nötig, dass die Arbeit über Verbesserung der Gruppenanalyse von Schmierölen in einem schnelleren Tempo zum Abschluss gebracht wird.

Die Sammlung repräsentativer Erdölfractionen wird daher vorläufig nicht weiter ausgebaut werden.

Die noch fehlenden exakten Gruppenanalysen der Miri-Fractionen werden erst allmählich ausgeführt werden, so dass die noch zur Verfügung stehende Arbeitszeit hauptsächlich der weiteren Verbesserung der Waterman-Ringanalyse gewidmet werden kann. Die hierzu benötigten experimentellen

Daten sind schon fast alle bestimmt worden; jetzt werden sie kritisch zusammengestellt und durch ausführliche Rechen- und Korrelationsarbeiten ausgenutzt werden. Im Anschluss an den schon voriges Mal erwähnten Bericht Nr. 9228 (J.J. Leendertse und P. Gouverneur: "Die Ringanalyse von Erdölfraktionen. I. Die Analyse völlig gesättigter Öle") werden nun Berichte vorbereitet über die Analyse von ungesättigten (aromathaltigen) Ölen, über die Ausführungsweise der sehr genauen Elementaranalyse, und über die Herstellung und Eigenschaften unserer Sammlung repräsentativer Erdölfraktionen.

Im Rahmen der Strukturanalyse von Erdölfraktionen ist ein Bericht zusammengestellt worden über "Die Anwendungsmöglichkeit des Ramanpektrums zur Analyse von Kohlenwasserstoffgemischen" (Amsterdamer Bericht Nr. 9245 von A.P.v.d.Vet).

II-B-9.

ENTWICKLUNG VON REKTIFIKATIONSANLAGEN FÜR DEN LABORATORIUMSGEBRAUCH.

Wie im November/Dezember Bericht angekündigt wurde, wollen wir die optimale Schichthöhe verschiedener Typen von Füllkörpern bestimmen, da die Kenntnis dieses Wertes für den Bau leistungsfähiger Trennsäulen von grösster Bedeutung ist. Die Vorrichtung zur Bestimmung der Trennwirkung von kurzen Füllkörperschichten ist im obenerwähnten Bericht schon skizziert worden. Sie eignet sich auch für die Untersuchung nach dem Einfluss von Betriebsumständen auf die Trennwirkung.

Die hier beschriebenen Messungen wurden bei totalem Rücklauf ausgeführt an einer Schicht Fenske-Füllkörper, Höhe 50 mm, die sich in einem Rohr mit einem Durchmesser von 15 mm befand. Zur Bestimmung des Rektifikationsvermögen benutzten wir Gemische von n. Oktan und Iso-oktan (2.2.4-Trimethylpentan).

Vor dem Anfang einer Serie Messungen wurde der Blase so viel Wärme zugeführt, dass Stauung in der Füllkörperschicht stattfand. Nach gründlicher Benetzung der Schicht wurden bei verschiedenen Belastungen Messungen der Dampftemperatur über und unter der Füllkörperschicht vorgenommen. Es zeigte sich, dass die zur Einstellung eines stationären Zustandes erforderliche Zeit sehr kurz war und durch die Ausglei chung der Wärmezufuhr und -abfuhr der Säule beherrscht wurde, so dass es möglich war an einem Tage mehrere Messungen vorzunehmen. Die bei jeder Belastung erhaltenen Dampftemperaturen lieferten mit Hilfe der aus dem Schrifttum bekannten Taulinie die zugehörigen Zusammensetzungen des Dampfes.

Die Trennwirkung wurde aus der beobachteten Anreicherung ausgedrückt in der Bödenzahl ( $N_{TP}$ ) und der Anzahl Dampffilm- und Flüssigkeitsfilm- "Transfer Units" ( $N_{OG}$  bzw.  $N_{OL}$ ):

$$N_{TP} = \frac{\log \frac{X_2(1 - X_1)}{X_1(1 - X_2)}}{\log \alpha}$$

$$N_{OG} = \int_{X_1}^{X_2} \frac{dx}{X' - X}$$

$$N_{OL} = \int_{x_1}^{x_2} \frac{dx}{x - x'}$$

( $X'$  = Zusammensetzung des Dampfes, der sich mit der Flüssigkeit  $x = X$  in Gleichgewicht befindet;

$x'$  = Zusammensetzung der Flüssigkeit, die sich mit dem Dampf  $X = x$  in Gleichgewicht befindet).

Bei der Berechnung von  $N_{TP}$  sowie bei der analytischen Integration zur Bestimmung von  $N_{OG}$  und  $N_{OL}$  wurde der Änderung des Dampfdruckverhältnisses  $\epsilon$  mit der Zusammensetzung Rechnung getragen.

Es zeigte sich, dass die Trennwirkung über einen Belastungsbereich von 1 bis 5.5 Mol./Stunde mit steigender Belastung stetig abnahm. In folgender Tabelle sind die bei einer Blasen-zusammensetzung von 22 Mol.% Iso-Oktan erhaltenen Ergebnisse gesammelt; die Werte H.E.T.P. und H.T.U. geben bekanntlich die Schichthöhe (in cm), die einem theoretischen Boden oder einem "Transfer Unit" entspricht.

ZAHLENTAFEL V.

| Belastung: Mol./Stunde | $N_{TP}$ | $N_{OG}$ | $N_{OL}$ | H.E.T.P. | H.T.U. $_{OG}$ | H.T.U. $_{OL}$ |
|------------------------|----------|----------|----------|----------|----------------|----------------|
| 1.2                    | 4.8      | 5.3      | 4.6      | 1.05     | 0.95           | 1.2            |
| 2.6                    | 3.1      | 3.2      | 3.4      | 1.6      | 1.55           | 1.45           |
| 4.3                    | 2.6      | 2.6      | 2.9      | 1.9      | 1.9            | 1.7            |
| 5.6                    | 2.5      | 2.4      | 2.8      | 2.0      | 2.1            | 1.8            |

Aus obigen Daten geht hervor, dass bei Erhöhung der Belastung auf das Fünffache die Trennwirkung auf etwa die Hälfte des ursprünglichen Wertes herabsinkt.

Ist man imstande die günstige Flüssigkeitsverteilung auch über höhere Füllkörperschichten aufrecht zu erhalten, so kann man z.B. mit den hier benutzten Fenske-Ringen in einer Säule von etwa 1 m Höhe eine Trennwirkung von 100 Böden erzielen. Die Ausnützung dieser hohen Trennwirkung erfordert jedoch eine niedrige Belastung und ein hohes Rücklaufverhältnis, so dass die Destillatabnahme sehr langsam vorgehen muss.

Ausser mit der hier angegebenen Blasen-zusammensetzung wurden Versuchsreihen mit Blasenkonzentrationen von 33, 37, 47 und 62 Mol.% Iso-Oktan angestellt. Die dabei erhaltenen Ergebnisse sind mit den obenaufgeführten Resultaten in

gutem Einklang.

Ein neuer Apparat, der mit verbesserten Vorrichtungen zur Belastungsmessung und zur Aufgabe der Rückläufflüssigkeit versehen ist, ist jetzt in Gebrauch genommen worden. Wir werden darin untersuchen, ob die obenerwähnte Schichthöhe von 50 mm schon dem optimalen Wert nahe kommt.

II-B-10.

ERHÖHUNG DES KLOPPWERTES VON  
KRAFTSTOFFEN DURCH ISOMERISATION  
UND DEHYDRIERUNG.

1. UNTERSUCHUNGSTHEMA:

Entschwefelung von Kohlenwasserstoffprodukten.

Es hatte sich herausgestellt, dass Thiophen sich nicht mit Hilfe von Bauxit bei einer Temperatur von  $400^{\circ}\text{C}$  aus Benzin entfernen lässt. Bei dieser Temperatur behandeltes Gasöl gab nur teilweise Entschwefelung.

ZUSAMMENFASSUNG DER UNTERSUCHUNG:

Um nun festzustellen, ob Thiophen sich mit Hilfe von mit Säure vorbehandeltem Bauxit oder aktiviertem  $\text{Al}_2\text{O}_3$  bei Temperaturen über  $400^{\circ}\text{C}$  wohl aus Kohlenwasserstoffen entfernen lässt ohne diese zu beschädigen, wurden einige Versuche durchgeführt mit einem praktisch schwefelfreien Hydroformbenzin, dem etwa 0.1 % Thiophenschwefel zugesetzt worden war.

Es stellte sich nun heraus, dass, bei einem Durchsatz von  $0.5\text{ kg/l/h}$  und bei atmosphärischem Druck, bis  $475^{\circ}\text{C}$  praktisch keine Entschwefelung stattfand. Bei  $475^{\circ}\text{C}$  fing die Spaltung des Grundstoffs an, so dass hier für das Benzin die höchstzulässige Temperatur erreicht worden war.

Obwohl dieses Resultat wenig Aussicht bietet für die Entfernung von ringförmig gebundenem Schwefel aus Gasölen, beschlossen

wir an einigen Gasölen verschiedener Herkunft zu prüfen, inwiefern diese sich dann wohl entschwefeln lassen. Da die Temperatur offenbar wenig Einfluss auf die Thiophenentfernung hat, wählten wir für diese Entschwefelung wieder  $400^{\circ}\text{C}$  als Behandlungstemperatur, wie auch bei dem im vorigen Bericht erwähnten Quayarah Gasöl angewandt.

Ein Iraq Gasöl mit 0.885 ergab bei einem Durchsatz von  $0.5\text{ kg/l/h}$  und einer Temperatur von  $400^{\circ}\text{C}$  über Bauxit ein Produkt mit 0.58 % S in den ersten 3 Versuchsstunden und 0.69 % S nach 20 Versuchsstunden.

Unter ähnlichen Bedingungen wurde ein mexikanisches Gasöl mit 0.91 % S über aktivierten  $\text{Al}_2\text{O}_3$  entschwefelt, wobei in den ersten 3 Versuchsstunden ein Produkt mit 0.5 % S und nach 20 Stunden mit 0.8 % S gebildet wurde.

Auch diese Gasöle lassen sich, ebenso wie das bereits früher untersuchte Quayarah Öl, also nur zu etwa 40 % entschwefeln.

Es wurde nun geprüft, ob Entschwefelung des Gasöls bei  $500^{\circ}\text{C}$  möglich war.

Dazu wurde mexikanisches und Quayarah Gasöl bei  $500^{\circ}\text{C}$  über mit Säure behandeltes aktiviertes  $\text{Al}_2\text{O}_3$  geleitet. Um unerwünschte Spaltung des Grundstoffs möglichst zu vermeiden, wurde die Kontaktzeit kurz gewählt. Dazu wurden  $530\text{ l H}_2$  pro kg Grundstoff mit eingeführt. Es zeigte sich nun, dass bei einem Durchsatz von  $0.5\text{ kg/l/h}$  die Entschwefelung nicht besser verlief als bei  $400^{\circ}\text{C}$ ; wohl blieb die Katalysatoraktivität infolge des Wasserstoffzusatzes während 21 Stunden praktisch konstant.

Unter diesen Bedingungen wurde nur wenig Spaltung des Grundstoffes beobachtet.

Es hat sich also als möglich erwiesen Quayarah Gasöl mit 2.25 % S bei  $500^{\circ}\text{C}$  zu entschwefeln zu einem Produkt mit etwa 1.2 % S, wobei die Katalysatoraktivität praktisch konstant bleibt.

Unser Ziel: eine Entschwefelung bis unter 1 %, ist also mit Hilfe von Bauxit oder aktiviertem  $\text{Al}_2\text{O}_3$  nicht erreicht, wenn auch die Abnahme bereits so wesentlich ist, dass Behandlung der Hauptmasse auf diese Weise und nachträgliche Mischung mit einem auf anderem Wege völlig ent-

schwefelten Teil oder mit einem schwefelarmen Gasöl anderer Herkunft nicht als ausgeschlossen zu betrachten ist.

Schliesslich stellte sich heraus, dass ein "Pressure Distillate" aus venezolanischem Grundstoff mit einem Siedebereich von 161-225° C und einem S-Gehalt von 0.65 % bei 400° C über Bauxit nicht entschwefelt werden konnte. Wahrscheinlich enthielt dieser Grundstoff nur ringförmig gebundenen Schwefel.

#### GEPLANTE UNTERSUCHUNG:

Neben einigen Versuchen mit Bauxit oder aktiviertem  $Al_2O_3$  als Katalysator bei Temperaturen über 500° C wird gleichfalls der Norit-KOH-Katalysator, der sich bei der Thiophenentfernung aus Leuchtgas bewährte, auf Brauchbarkeit untersucht werden.

#### 2, UNTERSUCHUNGSTHEMA:

Hydroformen mit dem Standard-I.G.-Katalysator.

In einem neuen Dauerversuch prüften wir den Aktivitätsverlauf des Standard-I.G.-Hydroformkatalysators ( $MoO_3-Al_2O_3$ ) bei längerem Gebrauch, um Vergleichsmaterial zur Beurteilung unseres eigenen Verfahrens zu erhalten.

Sukzessive wurde während 496 Arbeits- und 184 Regenerationsstunden mit schwerem S.R.Southern Benzin gearbeitet, während 136 Arbeits- und 116 Regenerationsstunden mit "Pressure Distillate" aus Southern Grundstoff und während 26 Arbeits- und 12 Regenerationsstunden mit Quayarah Benzin.

In der ersten Periode trat kein Rückgang der Katalysatoraktivität auf; nach Gebrauch des zweiten Ausgangsmaterials war jedoch ein ausgesprochener Aktivitätsfall wahrnehmbar; der dritte Einlass zeigte in dieser Richtung keinen nachweisbaren Effekt, was mit Rücksicht auf die kurze Zeitdauer auch nicht erwartet wurde.

Wir glauben den Rückgang des Katalysators in zwei Faktoren suchen zu müssen:

- 1°. das Southern S.R. Benzin war schwefelarm (0.073 Gew.%), das Southern "Pressure Distillate" dagegen sehr schwefelreich (0.55 Gew.%). Wir haben bereits früher erörtert, dass der Standard-I.G.-Katalysator schwefelempfindlich wäre, und finden dies jetzt also bestätigt.
- 2°. das Southern P.D. enthielt 20 Gew.% Olefine und forderte denn auch besonders selektierte Bedingungen um zu schwere Kohlenbildung zu unterdrücken. Bevor diese Bedingungen gefunden worden waren, war es bei mehreren Versuchen notwendig gewesen wesentliche Mengen Kohle abzubrennen.

Jedenfalls ergibt sich, dass der Standard-Katalysator also weniger kräftig ist als wir ursprünglich vermuteten. Die Aktivität war übrigens sehr gut, so dass beim Southern Benzin 85 % Hydroformbenzin mit ausgezeichneten Eigenschaften erhalten werden konnte.

II-B-11.

BERECHNUNG DER GRUNDLAGEN FÜR  
DIE ÜBERTRAGUNG CHEMISCHER REAK-  
TIONEN, INSBESONDERE KATALY-  
TISCHER REAKTIONEN VOM LABO-  
RATORIUM IN DIE PRAXIS.

1. UNTERSUCHUNGSTHEMA:

Messapparatur für Strömungswiderstand und Wärmeübertragung.

Dem im vorigen Monatsbericht genannten Übel einer ungenügenden Isolierung zwischen dem eigentlichen Wärmeübertragungsrohr und dem Rohrteil, in dem die Auslasstemperatur des durchströmenden Gases gemessen wird, ist durch Anbringung eines Ringes aus einem besonderen wärmeisolierenden Material zwischen den beiden Rohrteilen grösstenteils abgeholfen.

Die ausgeführten Messungen betreffen:

- 1°. Wärmeübertragungsmessungen im leeren Rohr;
- 2°. Wärmeübertragungsmessungen im gefüllten Rohr.

ZUSAMMENFASSUNG DER UNTERSUCHUNGEN:

Die im leeren Rohr gemessenen Wärmeübertragungskoeffizienten stimmen ziemlich überein mit den Werten, erhalten nach der theoretischen Beziehung von Nusselt:

$$Nu = 0.040 Re^{0.75} Pr^{0.75}$$

in der Nu = die Kenngrösse von Nusselt  
 Re = " " " " Reynolds  
 Pr = " " " " Prandtl.

Im Rohr sind darauf die nachfolgenden Füllungen ausprobiert worden:

- a) Aluminiumoxydpillen mit 5.2 mm Ø;
- b) Bimssteinkörner variierend zwischen 5.08 - 6.35 mm;
- c) Glasperlen von 7.1 mm.

Die damit erzielten Resultate weisen nach, dass die Wärmeübertragung im gefüllten Rohr etwa achtmal besser ist als im leeren Rohr, was der von Chilton und Kling gefundenen Schlussfolgerung entspricht.

GEPLANTE UNTERSUCHUNG:

Die Messungen werden noch mit anderen Füllungen einheitlicher und nicht-einheitlicher Abmessungen fortgesetzt werden, wobei es unser Bestreben sein wird über ein weites Gebiet betr. das Verhältnis des Teilchendurchmessers zum Rohrdurchmesser zu sammeln.

2. UNTERSUCHUNGSTHEMA:

Studium der Wärmewirtschaft und des Reaktionsverlaufs bei zonären katalytischen Reaktionen.

Da der freistrahrende Reaktor und der Badreaktor verschiedene Durchmesser besaßen, konnten wir die in diesen beiden Reaktoren ausgeführten Versuche nicht direkt mit einander vergleichen. Wir haben also zur Ergänzung des Versuchsmaterials eine Anzahl Versuche in einem freistrahrenden Reaktor mit denselben Abmessungen wie die des Badreaktors (25 mm Durchmesser) ausgeführt.

Vorläufig haben wir als Katalysator ausschliesslich Silber- auf - Bimsstein benutzt.

### ZUSAMMENFASSUNG DER UNTERSUCHUNG:

Mit dem Ag-auf-Bimsstein-Katalysator traten im weiten Reaktionsrohr auch bei niedrigen Gasgeschwindigkeiten hohe Temperaturen auf. Diese Temperaturen waren noch höher als im Badreaktor, weil auch die Wandtemperaturen höher waren. Infolge der hohen Pikentemperatur fanden wir eine erhebliche Bildung von CO (11 bis 14 %), also mehr als beim Badreaktor, in dem bei gleicher Einfuhrgeschwindigkeit 8 - 9 % CO auf eingeführten Grundstoff gebildet wurde.

Beim Erweitern des freistrahrenden Reaktors von 14 auf 25 mm Durchmesser ist es denn auch nicht möglich die lineare Gasgeschwindigkeit konstant zu halten und also die eingeführten Mengen Luft und Methanol entsprechend dem freien Durchschnitt des Reaktors zu steigern. Wir fanden sogar, dass beim Übergang nach dem weiten Reaktor die Einfuhrgeschwindigkeit von Luft und Methanol überhaupt nicht gesteigert werden konnte, ohne dass die Temperatur unzulässigermassen anstieg.

Bei der Messung der inneren Temperaturen bei einem elektrisch geheizten Silber-auf-Bimsstein-Katalysator fanden wir grosse Temperaturdifferenzen, abhängig davon, ob die Zufuhrdrähte des Thermoelements wärmer oder kälter waren als die Schweisstelle. Diese grossen Differenzen deuten auf eine erhebliche Wärmeübertragung mittels der Zufuhrdrähte hin.

Indem die Schweisstelle des Thermoelements mit einem Silberkämpchen umgeben wurde, das besser Kontakt machte mit der Innenseite des Thermoelementrohres, konnte eine geringe

Verbesserung erzielt werden.

Es wird augenblicklich ein Thermo-  
element konstruiert, wobei die letzten 20 mm  
der Zufuhrdröhre zu einem Spiralchen von 1 mm  
Länge aufgerollt worden sind. Dieser Teil  
besitzt also praktisch die Temperatur der  
Schweisstelle, so dass die Anweisung des Thermo-  
elements nur geringe Fehler aufweisen kann.

### GEPLANTE UNTERSUCHUNGEN:

Wenn eine im Verhältnis zu seinem  
Durchmesser grosse Länge Katalysatormaterial  
über einen grossen Teil mit einer pro Länge-  
einheit konstanten Menge Energie innen erhitzt  
wird, so werden Innen- und Aussentemperaturen  
über eine grosse Länge konstant sein, ohne  
Störung durch Wärmeabgabe in axialer Richtung.

Unter diesen Bedingungen kann man  
das Wärmeübertragungsvermögen des Füllmaterials  
bei hohen Temperaturen bestimmen aus den Tempe-  
raturen, den Abmessungen und der Menge eingeführ-  
ter Wärme.

Solche Messungen werden wir an erster  
Stelle mit gekörntem Bimsstein und dem Silber-  
auf-Bimsstein-Katalysator ausführen.

Messungen von Temperaturen und Umset-  
zungskatalysatoren bei der Formalinreaktion  
werden wir noch mit dem Silberkornkatalysator  
ausführen, zur Feststellung, ob bei diesem gut  
leitungsfähigen Katalysator im freistrahenden  
Reaktor wohl Steigerung der eingeführten Mengen  
Luft und Methanol zulässig ist, wenn man den  
Durchmesser des Reaktors vergrössert. Auch  
werden wir die Durchführgeschwindigkeiten bis  
über das bisherige Maximum hinaus erhöhen,  
um die Höchstbelastung dieses Katalysators zu  
messen.

### 3. UNTERSUCHUNGSTHEMA:

Zusammenhang zwischen Reaktionsverlauf  
und Grösse und Form der Katalysatorteilchen.

Die Isomerisationsversuche mit Isobuten, die als Prüfreaktion für diese Untersuchung benutzt werden, wurden mit verschiedenen Körngrössen des Katalysators fortgesetzt. Daneben ist der Effekt der Kontaktzeit und schliesslich die Aktivität des regenerierten Katalysators geprüft worden.

#### ZUSAMMENFASSUNG DER UNTERSUCHUNG:

Die Beziehung zwischen Aktivität und Teilchengrösse des Katalysators ist aus den ausgeführten Versuchen nicht deutlich ersichtlich wegen der unlogischen Tatsache, dass der Katalysator mit einer Teilchengrösse von 2.3 - 3.3 mm eine höhere Aktivität besass als der mit Teilchengrösse 0.8 - 1.4 mm und 0.4 - 0.6 mm, und gleichfalls höher als die mit 5 und 8 mm.

Bestimmt störend bei dieser Reaktion war das Hervortreten von Nebenreaktionen, besonders während der ersten 2 bis 3 Stunden. Auf diese Nebenreaktionen, nämlich Spalthydrierung und Polymerisation, wird auch wohl die mässige Übereinstimmung zwischen Versuchen mit ähnlicher Katalysatorabmessung zurückzuführen sein.

Obwohl die Versuchsdauer immer 7 bis 8 Stunden beträgt, erreicht das Aktivitätsniveau in dieser Zeit doch kein konstantes Niveau und wird es nötig sein, zu prüfen, ob dies bei einer längeren Versuchsdauer wohl der Fall ist. Ist es doch zur Vergleichung der verschiedenen Katalysatoren erwünscht, dass die Aktivität auf einem konstanten Niveau liegt.

Was den Effekt der Kontaktzeit betrifft, zeigte sich deutlich, dass eine lange Kontaktzeit (37 Sek.) sehr ungünstig ist für die Isomerisationsreaktion, wie aus der starken dabei auftretenden Spaltung hervorgeht. Dies wird wesentlich besser wenn die Kontaktzeit bis 9 Sek. verkürzt wird. Trotzdem ergeben die Werte wohl, dass die Annahme eines Reaktionsverlaufs der ersten Ordnung bestimmt nicht verantwortet ist.

Der Aktivitätsverlauf dieses regenerierten Katalysators wurde nur in einem Fall geprüft, wobei jedoch der Eindruck erhalten wurde, dass die Aktivität nach einem starken

Rückgang während den ersten zwei Stunden ziemlich konstant bleibt.

### GEPLANTE UNTERSUCHUNG:

Zur Feststellung, ob ein konstantes Aktivitätsniveau erreicht werden kann, wird die Versuchsdauer bis auf 24 Stunden verlängert werden. Wird dies erreicht, so beabsichtigen wir den nichtregenerierten Katalysator dieser Langedauerversuche zu zerstossen und darauf wieder mit den erhaltenen Körnern den Effekt der Teilchengrösse zu prüfen.

Auch werden wir den Terranakatalysator prüfen unter Dampzzusatz, in der Hoffnung dadurch die störenden Nebenreaktionen zu unterdrücken.

Daneben wird für diese Reaktion gleichfalls mit Alkali behandeltes Aluminiumoxyd als Katalysator geprüft werden.

II-B-12:

### PHYSIKALISCH-CHEMISCHE UNTERSUCHUNGEN ÜBER KATALYSE UND KATALYSATOREN.

#### 1. UNTERSUCHUNGSTHEMA:

Messung der Oberfläche von Kupfer-Magnesiumoxydkatalysatoren.

#### ZUSAMMENFASSUNG DER UNTERSUCHUNG:

Während der Berichtsperiode wurden nur vereinzelte Messungen der Oberfläche einiger Cu-MgO-Katalysatoren gemacht, hingegen relativ viel Zeit dem Studium der aktivierten Adsorption gewidmet. Wir werden in kommenden Berichten das erste Untersuchungsthema vorläufig einstellen, bis wieder einmal grössere Reihen von Beobachtungen gemacht werden (z.B. im Zusammenhang mit der Reproduzierbarkeit der Katalysatorbereitung).

2. UNTERSUCHUNGSTHEMA:

Versuche über katalytische Aktivität von Kupfer-Magnesiumoxyd-Katalysatoren.

ZUSAMMENFASSUNG DER UNTERSUCHUNG:

Wie schon im vorigen Monatsbericht angedeutet wurde, wollten wir eine genauere Methode zur Messung der katalytischen Aktivität entwickeln. Daran wurde während der jetzigen Berichtsperiode intensiv gearbeitet, wobei wir jedoch bei der Ausführung auf viele Schwierigkeiten gestossen sind. Wir glauben aber, dass wir jetzt die Kinderkrankheiten der Apparatur überwunden haben. Zuerst werden wir jetzt die Reproduzierbarkeit der Versuche an einem Katalysator studieren und den Einfluss verschiedener Variablen orientierend feststellen. Später hoffen wir dann genauere Aktivitätsmessungen im binären System auszuführen.

3) UNTERSUCHUNGSTHEMA:

Die röntgenographische Untersuchung von Kupfer-Magnesiumoxyd-Katalysatoren.

ZUSAMMENFASSUNG DER UNTERSUCHUNG:

Die sogenannte "Normalserie" der Kupfer-Magnesiumoxyd-Katalysatoren, deren katalytische Aktivität, aktivierte Adsorption und Oberfläche im vorigen Bericht erwähnt wurde (Schaubild 5987-B<sub>1</sub>), wurde jetzt röntgenographisch untersucht und zwar in unreduziertem Zustande, aber nachdem die Präparate verschieden hoch vorerhitzt worden waren. Die röntgenographische Identifizierung der kristallinen Phasen ist in nachfolgender Tabelle zusammengefasst worden.

## ZAHLENTAFEL XII.

| Nummer der Präp.<br>auf der aktiv.<br>Linie in Bild<br>5897-B,<br>Monatsber.Nr.9 | Zusammensetzung<br>Beabsichtigt Analysiert |                 | Höchste Temperatur der Vorerhitzung   |                       |                                     |
|--|--|-----------------|---|-----------------------|-------------------------------------|
|  | Cu : Mg<br>(at)                            | Cu : Mg<br>(at) | 105 ° C   | 4 h 500° C<br>In Luft | 1 h im Tiegel<br>Über der Gasflamme |
| 1  | 9 : 1                                      | 91.3 : 8.7      | Cu(OH) <sub>2</sub> N.O.<br>CuO   | CuO                   |                                     |
| 2  | 4 : 1                                      | 85.5 : 14.5     | Cu(OH) <sub>2</sub> N.O.  | CuO (-Q?)             |                                     |
| 3  | 1 : 1                                      | 59.6 : 40.4     | Cu(OH) <sub>2</sub> N.O.<br>x) 7.5  | MgO (Spur)<br>CuO - Q | MgO<br>CuO                          |
| 4  | 1 : 4                                      | 23.5 : 76.5     | Mg(OH) <sub>2</sub><br>Cu(OH) <sub>2</sub> N.O.<br>x) 7.4 <sup>2</sup> CuO? | MgO +)<br>CuO - Q     | MgO +)<br>CuO                       |
| 5  | 1 : 9                                      | 11.3 : 88.7     | Mg(OH) <sub>2</sub>   | MgO +)<br>CuO ?       |                                     |

+ ) Bisweilen auch mehr oder weniger Mg(OH)<sub>2</sub>, welches später aus reaktivem MgO und Wasserdampf zurückgebildet wurde.

Cu(OH)<sub>2</sub> N.O. = Diagramm des Cu(OH)<sub>2</sub> wie von Neville & Oswald beschrieben.

CuO - Q = Diagramm des CuO mit jedoch merklich verschobener Lage und Intensität der Linien.

CuO (-Q) = Diagramm des CuO mit Abweichungen wie bei CuO - Q jedoch in geringerem Masse.

x) 7.4 und x) 7.5 = extra Linie, gehört wahrscheinlich zum Diagramm des Cu(OH)<sub>2</sub>.

Bemerkenswert ist es, dass hier in keinem Präparat basisches Nitrat in einer und bekannten Modifikation anwesend ist. Betrachten wir weiter das Verhältnis der Komponenten im 105° C Diagramm, so fällt es auf, dass während in Präparat 4 (Cu : Mg = 1 : 4) Mg(OH)<sub>2</sub> dominiert und Cu(OH)<sub>2</sub> N.O. nur schwach hervortritt, bei Präparat 3 (Cu : Mg = 1 : 1) kein Mg(OH)<sub>2</sub> mehr wahrnehmbar ist. In beiden Fällen ist übrigens eine extra Reflexion (X) übereinstimmend mit Netzebenenabstand etwa 7.5 AE anwesend, die in den übrigen Diagrammen nicht auftritt.

Es ist nun merkwürdig, dass gerade bei den Präparaten, wo diese extra Reflexion im 105° C - Stadium gefunden wird, die auf 500° C erhitzten Katalysatoren ein abnormes CuO-Diagramm (CuO - Q) zeigen. Dass diese Form des Kupferoxyds nicht sehr thermostabil ist, zeigen die Resultate der im Tiegel hoch erhitzten Katalysatoren, wo nur normales CuO gefunden wird.

Betrachten wir diese röntgenographischen Ergebnisse zusammen mit den im vorigen Bericht erwähnten Tatsachen über Katalyse und aktivierte Adsorption, so möchten wir das Gesamtergebnis folgendermassen formulieren: Obwohl röntgenographisch keine Andeutungen gefunden wurden für Mischkristall oder Verbindungsbildung, stellt es sich heraus, dass Kopräzipitieren von Kupfer und Magnesiumhydroxyd dennoch zu einer abnormen Form von Kupferhydroxyd führen kann, die bei Entwässern eine abnorme nicht thermostabile Form des Kupferoxyds gibt. Reduktion gerade dieser abnormen Modifikation des Kupferoxyds scheint besonders aktive Katalysatoren zu geben. Auf diesem Mechanismus dürfte (wenigstens teilweise!) die Verstärkung der katalytischen Aktivität des Kupfers durch Magnesiumoxyd bei den hier betrachteten Typen von Katalysatoren beruhen.

GEPLANTE WEITERE UNTERSUCHUNG:

Näheres Studium der Katalysatoren im Hydroxyd und Oxydstadium; Studium einiger reduzierten Kontakte.

4. UNTERSUCHUNGSTHEMA:

Adsorptionsmessungen bei höheren Temperaturen an Kupfer-Magnesiumoxyd-Katalysatoren.

ZUSAMMENFASSUNG DER UNTERSUCHUNG:

Während der Berichtsperiode wurde unsere Apparatur derart geändert, dass Messungen über die Adsorption von Äthylen bei höheren Temperaturen gemacht werden konnten. Einige vorläufige Messungen ergaben sehr merkwürdige und unerwartete Resultate, die wir jedoch zuerst noch duplizieren möchten bevor wir darüber berichten.

II-B-13.

AUFBAUREAKTIONEN DURCH PHOTOCHEMISCHE  
ENDSTÄNDIGE ANLAGERUNG VON HALOGEN-  
WASSERSTOFF AN OLEFINE.

Die Anlagerung von HCl an Allylchlorid mit Hilfe von Diazoaminobenzen mißlang damals in der kupfernen Strömungsapparatur. Eine nähere Prüfung lehrte uns, dass bereits bei  $-80^{\circ}\text{C}$  Diazoaminobenzen sehr heftig mit HCl reagiert. Da nun bei dieser Reaktion vermutlich Benzendiazoniumchlorid neben salzsaurem Anilin entsteht und der erstgenannte Stoff Eigenschaften als Kettenanreger besitzen kann, wurde auf diesem Gebiet noch ein Versuch durchgeführt.

In einer Glasküvette wurden zu Allylchlorid 2 % Diazoaminobenzen zugesetzt. Nach Abkühlen auf  $-80^{\circ}\text{C}$  wurde einige Zeit Salzsäuregas eingeführt, darauf wurde die Küvette in einen Autoklav gestellt, wonach langsam HCl eingepresst wurde. Dann wurde allmählich erhitzt bis zu  $120^{\circ}\text{C}$ .

Das Reaktionsprodukt zeigte jedoch keine Spur Salzsäureadditionsprodukt, es wurden nur 6 % Polymer neben unumgesetztem Allylchlorid gefunden.

Die bereits vorgeschlagenen Experimente, wobei die Addierung von HCl zu Allylchlorid in der Strömungsapparatur unter Einfluss eines Kettenanregers auszuführen wäre, der bei der anzuwendenden Reaktionstemperatur flüchtig sein sollte und bei dieser Temperatur seine Funktion ausüben müsste, warten noch auf die Bereitung eines Kettenanregers, die diesen Anforderungen genügt.

In Erwartung dieses besonderen Kettenanregers wurden einige Versuche ausgeführt, die zum Zweck hatten einige Probleme, die bei der Zusammenstellung des Berichtes betreffend die HCl-Addierung zu Olefinen hervorgetreten waren, näher zu studieren.

Aus eigenen Versuchen ist uns bekannt, dass Propen in der Gasphase bei atmosphärischem Druck nicht mit HCl reagiert, sogar nicht bei 150° C.

In der Flüssigkeitsphase findet jedoch bereits weit unter 0° C Reaktion statt; dabei bildet sich jedoch ein Produkt mit nicht-endständig gebundenem Halogenatom.

Es wurde nun gedacht an einen katalytischen Einfluss von flüssiger Salzsäure. Wenn dieser tatsächlich besteht ist es nicht ausgeschlossen, dass er auch bei der HCl-Addition zu Allylchlorid unter Einfluss von Peroxyden als störender Faktor anwesend ist.

Es wurde nun in der kupfernen Strömungsapparatur ein Versuch durchgeführt, wobei auf 1 Mol. Propen 2 Mol. Salzsäure durchgeleitet wurden. Der Druck betrug 20 Atm., die Temperatur 150° C. Es stellte sich nun heraus, dass in der Gasphase allerdings Reaktion stattfand, da etwa 70 % Propen in Isopropylchlorid umgesetzt waren. Da jedoch infolge des angewandten Druckes die Verweilzeit der Reaktionsmischung im Reaktionsrohr um 20 Male länger gewesen war als beim Versuch bei atmosphärischem Druck, werden noch einige Versuche bei verschiedenen Drucken und gleicher Kontaktzeit ausgeführt werden.

Jedenfalls hat sich herausgestellt, dass es keine streng geschiedenen Gebiete gibt, wo HCl und Propen nicht oder wohl mit einander reagieren.

Ein zweites, für uns wichtiges Problem war der Einfluss einer mehr oder weniger negativen Gruppe im Olefinmolekül, welche die Salzsäureaddition beeinflussen kann. Es zeigte sich bereits, dass es Unterschiede gibt zwischen der Addierungsart bei Allylbromid, Allylchlorid und Propen. Einen interessanten Forschungsgegenstand bildet Styren. Mit diesem Stoff sind einige Versuche angefangen, deren Resultate in den nächsten Monatsbericht aufgenommen werden.

II-B-14.

GRUNDLEGENDE UNTERSUCHUNGEN AUF DEM GEBIETE INDUZIERTER KETTENREAKTIONEN ZUR BEREITUNG HOCHWERTIGER BENZINE, SCHMIEROLE ODER CHEMISCH-INDUSTRIELLER ERZEUGNISSE.

1. UNTERSUCHUNGSTHEMA:

In der Berichtsperiode wurde die fundamentelle Untersuchung nach der Wirkung von Kettenanregern auf die Polymerisation von Propen bei einem Anfangsdruck von 250 Atm. fortgesetzt. Ausser dem Nitroäthan und dem Bleitetraäthyl, worüber bereits berichtet wurde, wurden Acetoxim 2-Azopropan und Methyl-n-Propylketazin mit untersucht. Die genannten Stoffe sind als Repräsentanten einiger als Kettenanreger wirksamer Gruppen organischer Verbindungen zu betrachten.

Bei völliger Zersetzung des Anregers stieg die Anregerausbeute bei fallender Temperatur. Im grossen ganzen kann gesagt werden, dass über die Temperaturstrecke von 280 - 375° C die Anregerausbeute von 2-Azopropan das zweifache, der von Acetoxim und Methyl-n-Propylketazin das dreifache und der von Bleitetraäthyl das vierfache von

Nitroäthan betrug. (Für Nitroäthan verläuft die Anregerausbeute bei 280 - 375 ° C von etwa 100 bis 40).

Da es wahrscheinlich ist, dass Nitroäthan bei Zersetzung pro Molekül 1 freies Radikal, 2-Azopropan pro Molekül 2 freie Radikale und Bleitetraäthyl pro Molekül 4 freie Radikale abspaltet, dürfte man, in der Annahme, dass die Natur des gebildeten Radikals die Kettenlänge der Propenpolymerisation nicht beeinflusst, folgern, dass sowohl das Acetoxim wie das Methyl-n-Propylketazin bei ihrer thermischen Zersetzung pro Molekül 3 freie Radikale abspalten.

Von den genannten Kettenanregern wurde auf die bereits oben angegebene Weise die Zersetzungsgeschwindigkeit bei verschiedenen Temperaturen bestimmt. Wir fanden für einen Anfangsdruck von 250 Atm.:

ZAHLENTAFEL VI.

| Kettenanreger          | Experimentell gefunden             | Nach der Literatur                 |
|------------------------|------------------------------------|------------------------------------|
| Acetoxim               | $\ln k = 22,31 - \frac{35900}{RT}$ | -                                  |
| 2-Azopropan            | $\ln k = 16,43 - \frac{25300}{RT}$ | $\ln k = 31,65 - \frac{40900}{RT}$ |
| Methyl-n-Propylketazin | $\ln k = 13,59 - \frac{23500}{RT}$ | -                                  |

Betrachtet man bei diesen Daten auch die bereits früher für Nitroäthan und Bleitetraäthyl gegebenen Arrheniusgleichungen, so sieht man, dass die Aktivierungsenergien dieser Zersetzungen sämtlich in der Nähe von 30 kcal. liegen. Das Acetoxim hat eine höhere Energie, nämlich 35.5 und das Methyl-n-Propylketazin die niedrigste, nämlich 25.6 kcal.

Ebenso wie bei Bleitetraäthyl eine wesentliche Verzögerung der Zersetzungsgeschwindigkeit infolge des Milieus eintrat im Vergleich zu der aus dem Schrifttum bekannten Zersetzungsgeschwindigkeit in verdünnter Gasphase, war dies auch der Fall bei der Zersetzung von 2-Azopropan.

Bei Temperaturen von 300 - 360° C ist die im Schrifttum (Ramsberger, J. Am. Chem. Soc. 50, 714 (1928) angegebene Zersetzungsgeschwindigkeit in verdünnter Gasphase um 160 - 410 mal grösser als bei unseren Versuchen.

Von den bisher untersuchten Anregern hat bei niedrigeren Temperaturen das Methyl-n-Propylketazin die grösste Zersetzungsgeschwindigkeit.

Wir haben deshalb diesen Stoff benutzt zur Feststellung ob Propen bei niedrigerer Temperatur als bisher angewandt induziert polymerisiert werden kann. Bei 200° C und 250 Atm. Anfangsdruck trat unter Einfluss von 4.5 g Methyl-n-Propylketazin sogar bei einer Reaktionszeit von 123 Stunden keine induzierte Polymerisation auf. Bei 230° C und 250 Atm. Anfangsdruck mit derselben Anregermenge entstanden in 10 Stunden 42 g Polymerisationsprodukt. Bei Analyse des Reaktionsproduktes stellte sich heraus, dass dieses Produkt weniger flüchtige und mehr hochsiedende Komponenten enthielt als die bei höheren Temperaturen erhaltenen Produkte. Wir fanden 17 Vol.-% siedend unter 150° C (760 mm) und 40 Vol.-% siedend über 200° C (10 mm).

Die Viskosität der hochsiedenden Fraktion war niedrig; sie betrug bei 50° C 3.59° E und bei 100° C 1.51° E.

## 2. UNTERSUCHUNGSTHEMA:

Es wurde eine Untersuchung in Angriff genommen nach der Zusammensetzung der Produkte, die durch induzierte Polymerisation von Äthen (mit Bleitetraäthyl als Anreger) bei 250 Atm. Anfangsdruck und Temperaturen zwischen 240 - 330° C gebildet werden. Diese Produkte enthalten neben höhermolekularen Kohlenwasserstoffen auch flüchtige Kohlenwasserstoffe. Je niedriger die Reaktions-temperatur gewählt wird, je höher das Molekulargewicht des Polymerisationsproduktes und je kleiner der Prozentsatz flüchtiger Kohlenwasserstoffe ist.

Bei 300° C und 250 Atm. Anfangsdruck fanden wir im Reaktionsprodukt 35 Vol.-% siedend & 200° C (15 mm) und 65 Vol.-% höher siedend. Das Molekulargewicht dieser letzten Fraktion war etwa 700.

Der Charakter der dabei erhaltenen Polymerisationsprodukte ist paraffinisch. Sie enthalten durchschnittlich 1 Ring pro Molekül und bestehen sehr wahrscheinlich zum grössten Teil aus Isoverbindungen.

Bei einer Untersuchung nach der Zusammensetzung der Polymerisationsprodukte, erhalten aus Äthen bei 300° C unter Einfluss einer Reihe verschiedener Anreger (Bleitetraäthyl, verschiedene Ketazine, 2-Azopropan, Azotoluol, verschiedene Ketoxime) stellte sich heraus, dass nur die Reaktionstemperatur und der Druck bestimmend sind für die Zusammensetzung der erhaltenen Produkte.

Bei Steigerung des Druckes des Äthens nimmt bei gleichbleibender Reaktionstemperatur das Molekulargewicht des Polymerisationsproduktes zu. So fanden wir bei einem Anfangsdruck von 700 Atm. ein Molekulargewicht von 3000.

Die induzierte Polymerisation einer 1/1 Äthen-Propenmischung gab ein Reaktionsprodukt, deren Eigenschaften hauptsächlich mit denen übereinstimmten, die man durch einfache Interpolation der mit den einzelnen Kohlenwasserstoffen unter denselben Reaktionsbedingungen erhaltenen Produkte finden würde.

II-B-15.

UNTERSUCHUNG NACH DER KORRO-  
SIVEN WIRKUNG VON ERDÖL-NAPH-  
THENSÄUREN AUF METALLE.

Wegen Detachierung eines Laboranten ist die Vollendung einiger ergänzender Versuche mit Chromstählen verzögert.

II-B-17.

BEREITUNG VON STRASSENBAU-BITUMINA AUS PARAFFINHALTIGEN BITUMINA.

Um feststellen zu können wieviel Paraffin in kristallisiertem Zustande in Asphaltbitumen anwesend ist, wurden Mengen von 2 - 10 % Paraffin, Zeresin und Weichparaffin einigen Asphaltbitumina zugesetzt.

Der Paraffingehalt wurde dilatometrisch untersucht nach der im Monatsbericht Nr. 4 unter II-F "Verschiedenes" beschriebenen Methode.

Da diese Untersuchung mit Rücksicht auf die längere Reaktionszeit der vielen Mischungen noch nicht angeschlossen werden konnte, kommt es uns besser vor mit der Berichterstattung zu warten bis das gesamte Zahlenmaterial in einer übersichtlichen Tabelle zusammengefasst werden kann.

II-B-18.

HERSTELLUNG VON GASÖLEN AUS SCHWEFELREICHEN PARAFFINISCHEN ROHÖLEN DURCH DRUCKHYDRIERUNG.

Über diesen Gegenstand wird nicht berichtet, da keine experimentelle Arbeit ausgeführt worden ist.

II-B-19.

ANLAGERUNG VON METHAN AN ERDÖLRÜCKSTÄNDE ZUR HERSTELLUNG DÜNNFLÜSSIGER PRODUKTE MIT HÖHEREM WASSERSTOFFGEHALT.

Über diesen Gegenstand wird nicht berichtet, da keine experimentelle Arbeit ausgeführt worden ist.

II-C.      U N T E R S U C H U N G E N  
A U F   D E M   G E B I E T E   D E R   A N -  
W E N D U N G E N   V O N   Ö L E R Z E U G -  
N I S S E N .

---

---

II-C-1.

IDENTIFIZIERUNG VON VERSCHMUT-  
ZUNGSPRODUKTEN IN VERBRENNUNGS-  
MOTOREN.

Bei unseren früheren Versuchen betr. die Faktoren, welche die Verschmutzung im Dieselmotor beeinflussen, hatten wir als Mass angenommen die Schmutzmenge, welche sich nach einem 18-stündigen Versuch insgesamt im Öl und im Motor gebildet hatte (abzüglich der Asche). Dabei hatte sich herausgestellt, dass ein Rohdestillat mit weiten Siedegrenzen eine Verschmutzung von 11.0 g ergab und dass dieselbe nach Raffinage des Öls sich bis auf 9 g herabgesetzt hatte.

Das Öl BE 3 aus Hamburg ergab bei verschiedenen Versuchen jedoch weniger, nämlich 5.9, 4.3 und 6.3 g (durchschnittlich 5.5 g). Die Annahme liegt jetzt auf der Hand, dass die Flüchtigkeit des Öls Einfluss auf die Verschmutzung hat. Das Öl BE 3 hat eine höhere Viskosität (0.0° E/50° C) als das untersuchte Destillat (4.5° E/50° C) und weiter ist es eine engere Fraktion.

Zur Bestätigung dieses Einflusses der Flüchtigkeit haben wir zu BE 3 etwa 20 % einer mit 4 % Schwefelsäure raffinierten Fraktion zugegeben, die nur eine Viskosität von 1.5° E bei 50° C hatte. Dieser Zusatz senkte die Viskosität bis auf 4.5° E, während die Flüchtigkeit des Öls natürlich grösser wurde. Die Verschmutzung stieg bis 7.0 g.

Bei einem anderen Versuch wurde ungefähr das Entgegengesetzte vorgenommen: vom Rohdestillat wurde eine Mittenfraktion gewählt um eine Fraktion mit geringerer Flüchtigkeit zu haben. Diese Fraktion wurde gleichfalls mit Schwefelsäure raffiniert; sie ergab bei der Motorprobe auch tatsächlich weniger Schmutz und zwar 6.2 g.

Die Ursache der grossen Verschmutzung (11.0 g) des Rohdestillats ist also zu einem grossen Teil auf die grössere Flüchtigkeit eines solchen Destillats und zu einem kleinen Teil auf Stoffe, die durch Raffinage mit z.B. 4 % Schwefelsäure entfernt werden können, zurückzuführen.

-----

II-C-2.

OXYDATIONSBESTÄNDIGKEIT VON SCHMIERÖLEN IM ZUSAMMENHANG MIT DER KONSTITUTION DER AUSGANGSSTOFFE.

Im Anschluss an die Versuche der vorigen Monate haben wir den Einfluss verschiedener Rührgeschwindigkeiten auf die Oxydationsgeschwindigkeit geprüft.

Bei diesen Versuchen bei 200° C wurde dieselbe Versuchsanordnung benutzt wie im vorigen Bericht beschrieben. Der Neigungswinkel wurde konstant genommen (Tangens  $\frac{1}{6}$ ). Bei verschiedenen Rührgeschwindigkeiten wurden die nachfolgenden Oxydationsgeschwindigkeiten erhalten (in Prozenten in bezug auf die maximal zu erzielende Geschwindigkeit). Als Öl wurde gleichfalls BE 3 benutzt.

Anzahl Umdrehungen pro Minute

|    |      |
|----|------|
| 60 | 85 % |
| 40 | 78 % |
| 16 | 42 % |
| 0  | 15 % |

Da auf Grund der im vorigen Monatsbericht erwähnten und auch früherer Versuche die Oxydationsgeschwindigkeit der Sauerstoffkonzentration proportional ist, stellen die letzten Werte auch die relative Sauerstoffkonzentration im Öl dar. Dies wird noch dadurch bestätigt, dass bei früheren Versuchen auf anderem Wege bei 16 und 0 Umdrehungen pro Minute 47 % und 15 % gefunden waren. Für diese Art Versuche gilt dies als eine angemessene Bestätigung, da die Duplizierbarkeit von Oxydationsversuchen im grossen ganzen schlecht ist. (Es gehört auch zu unseren Zwecken zu versuchen diese zu verbessern).

Durch Variierung der Rührgeschwindigkeit kann also bei den Oxydationsversuchen die Sauerstoffkonzentration auf bestimmte bekannte Werte reguliert werden. Andere Oxydationsversuche hatten Andeutungen ergeben, dass die Sauerstoffkonzentration Einfluss auf die Schlammbildung hatte.

Wir haben deshalb eine Reihe Oxydationsversuche angestellt mit 125 g Öl (BE 3), wobei eine gleiche Menge Sauerstoff benutzt wurde (4 l). Der Sättigungszustand im Öl wurde jedoch verschieden gewählt, indem wir die Rührgeschwindigkeit variierten. Die Oxydationsgeschwindigkeit war also auch verschieden, doch die insgesamt aufgenommene Sauerstoffmenge war gleich.

ZAHLENTAFEL VII.

| Sauerstoffkonzentration<br>in Öl | Gesamtmenge Sauerstoff<br>auf 125 g Öl | Prozentsatz 60/80 Benzin-<br>schlamm |
|----------------------------------|--|--------------------------------------|
| etwa 15 %                        | 2000 cc                                | 1.55 %                               |
| " 45 %                           | 2000 cc                                | 2.18 - 2.36 %                        |
| etwa 15 %                        | 4000 cc                                | 3.86 %                               |
| " 45 %                           | 4000 cc                                | 5.40 - 5.90 %                        |

Man sieht, dass in beiden Fällen (nämlich bei 2000 und 4000 cc O<sub>2</sub>) die Schlammmenge zunimmt je nachdem die Sauerstoffkonzentration im Öl auch grösser ist.

II-C-3.

FESTSETZUNG DER AN KONSISTENTE  
FETTE ZU STELLENDE ANFORDERUN-  
GEN UND ENTWICKLUNG GEEIGNETER  
PRÜFMETHODEN.

Wegen der Arbeiten an der Rhenania-Untersuchung betr. die kontinuierliche Fettbereitung und wegen Erkrankung konnte an diesem Thema nicht gearbeitet werden.

II-C-4.

ENTWICKLUNG UND VERBESSERUNG  
VON LABORATORIUMSMETHODEN ZUR  
FESTSTELLUNG VON ABNUTZUNG  
UND ALTERUNG VON SCHMIERÖLEN  
IM MOTORENBETRIEB.

1. UNTERSUCHUNGSTHEMA:

Abnutzungsversuche mit dem Vierkugel-  
apparat unter Ausschaltung von Luftsauerstoff.

Die Abnutzungsversuche mit dem Vier-  
kugelapparat ohne Schmiermittel in Luft und in  
mit Pyrogallol gereinigtem Stickstoff wurden  
fortgesetzt. Wir benutzten wieder  $\frac{1}{2}$ " Stahl-  
kugeln, die vorher auf einer Kontaktfläche von  
etwa 2 mm  $\varnothing$  abgenutzt worden waren.

Wir bestimmten die Belastung, wobei bei  
der gegebenen Tourenzahl die Abnutzung noch  
gerade ganz durch Stickstoff verhindert werden  
kann. Bei einer Gleitgeschwindigkeit von 50 cm  
pro Sek. fanden wir, dass in manchen Fällen die  
Abnutzung bei einem Flächendruck von 10 kg/cm<sup>2</sup>  
ganz durch Stickstoff verhindert wurde; in anderen  
Fällen trat jedoch eine geringe Abnutzung auf,  
wie aus nachstehenden Zahlen ersichtlich:

ZAHLENTAFEL VIII.

ABNUTZUNGSVERSUCHE OHNE SCHMIERMITTEL MIT  $\frac{1}{2}$ " STAHLKUGELN.  
DURCHSCHNITTLICHER FLÄCHENDRUCK 10 kg/cm<sup>2</sup>, GLEITGESCHWIN-  
DIGKEIT ETWA 50 CM/SEK. VERSUCHSDAUER 1 STUNDE.

|   | Durchschnittliche<br>Kontaktfläche vor<br>dem Versuch | Ditto<br>nach dem<br>Versuch | Vergrößerung durch<br>Abnutzung während<br>des Versuches |
|---|---|------------------------------|--|
| In Luft   | 1.75 mm   | 2.18 mm                      | 0.43 mm  |
| Duplo   | 1.74 "  | 2.11 "                       | 0.37 "   |
| In einem Strom gereinigten<br>Stickstoffs (gereinigt<br>mit Pyrogallol) | 1.75 "  | 1.75 "                       | 0.00 "   |
|   | 1.84 "  | 1.87 "                       | 0.03 "   |
|   | 1.85 "  | 2.05 "                       | 0.20 "   |
|   | 1.76 "  | 1.95 "                       | 0.20 "   |
|   | 1.80 "  | 1.82 "                       | 0.02 "   |

Aus diesen Versuchen geht hervor, dass bei einer Gleitgeschwindigkeit von 50 cm/Sek. und einer Belastung von 10 kg/cm<sup>2</sup> gerade die Grenze erreicht wird, wobei die oxydative Abnutzung in Fressabnutzung übergeht.

Eine ähnliche Versuchsserie wurde bei einer Gleitgeschwindigkeit von 22 cm/Sek. und bei veränderlicher Belastung ausgeführt.

ZAHLENTAFEL IX.

ABNUTZUNGSVERSUCHE OHNE SCHMIERMITTEL MIT 1/2" STAHLKUGELN.  
GLEITGESCHWINDIGKEIT 22 CM/SEK. VERSUCHSDAUER 1 STUNDE.

| Belastung              | Atmosphär  | Durchschnittliche Kontaktfläche be- vor dem Versuch | Ditto nach dem Versuch | Vergrößerung durch Abnutzung während des Versuches |
|------------------------|------------|---|------------------------|--|
| etwa 2                 |            |   |                        |  |
| 50 kg/cm <sup>2</sup>  | Luft       | 2,25 mm   | 2,60                   | 0,35 mm  |
| "                      | Stickstoff | 2,25 "  | 2,25                   | 0,00 "   |
| "                      | Stickstoff | 2,10 "  | 2,10                   | 0,00 "   |
| 85 kg/cm <sup>2</sup>  | Stickstoff | 2,10 "  | 2,20                   | 0,10 "   |
| 125 kg/cm <sup>2</sup> | Stickstoff | 1,75 "  | 2,05                   | 0,30 "   |

Bei einer Gleitgeschwindigkeit von 22 cm/Sek. geht die Abnutzung bei einem durchschnittlichen Flächendruck von etwa 85 kg/cm<sup>2</sup> von ausschliesslich oxydativer Abnutzung zu einer Abnutzung über, wobei auch Fressen eine Rolle spielt.

Eine ähnliche Serie wurde bei einer Gleitgeschwindigkeit von 11 cm/Sek. durchgeführt.

ZAHLENTAFEL X.

ABNUTZUNGSVERSUCHE OHNE SCHMIERMITTEL MIT 1/2" STAHLKUGELN.  
GLEITGESCHWINDIGKEIT 11 CM/SEK. VERSUCHSDAUER 1 STUNDE.

| Belastung              | Atmosphär  | Durchschnittliche Kontaktfläche vor dem Versuch | Ditto nach dem Versuch | Vergrößerung durch Abnutzung während des Versuches |
|------------------------|------------|---|------------------------|--|
| 250 kg/cm <sup>2</sup> | Luft       | 1,75 mm   | 2,10 mm                | 0,35 mm  |
| "                      | Stickstoff | 1,75 "  | 1,75 "                 | 0,00 "   |
| "                      | Stickstoff | 1,80 "  | 1,80 "                 | 0,00 "   |
| 320 kg/cm <sup>2</sup> | Stickstoff | 1,80 "  | 1,85 "                 | 0,05 "   |
| 360 kg/cm <sup>2</sup> | Stickstoff | 1,80 "  | 1,95 "                 | 0,15 "   |
| 390 kg/cm <sup>2</sup> | Stickstoff | 1,78 "  | 2,20 "                 | 0,32 "   |
| 300 kg/cm <sup>2</sup> | Stickstoff | 1,98 "  | 2,03 "                 | 0,05 "   |

Bei einer Gleitgeschwindigkeit von 11 cm/Sek. geht die oxydative Abnutzung bei einem mittleren Flächendruck von etwa 300 kg/cm<sup>2</sup> in eine Abnutzung über, wobei sich auch Fressen geltend macht.

Wir werden diese Versuche bei noch niedrigeren Gleitgeschwindigkeiten als obenerwähnt fortsetzen.

## 2. UNTERSUCHUNGSTHEMA:

### a) Abnutzungsversuche im Motor.

Wir führten 10 Achtstundenversuche im Deutz Motor aus mit einem synthetischen Öl E<sub>50</sub> = 19, TMC 6544. Die Ergebnisse dieser Versuche waren sehr verschieden.

Die durchschnittliche Abnutzung war jedoch fast zweimal so hoch wie mit Penna Öl.

Wir werden jetzt noch eine Versuchsreihe mit einem venezolanischen Destillat ausführen.

### b) Schwefelanalyse der Auspuffgase.

Wie bereits im vorigen Monatsbericht erwähnt, besteht der Schwefel in den Auspuffgasen eines Benzinmotors mit einem Benzin mit 0.5 % S als Brennstoff zu etwa 60 % aus SO<sub>3</sub> und zu etwa 40 % aus SO<sub>2</sub>. Die Auspuffgase enthalten keinen Sauerstoff.

Wir analysierten nun auf ähnliche Weise die Auspuffgase eines Dieselmotors mit einem 0.9 Gew.% S enthaltenden Brennstoff. Die Auspuffgase enthalten etwa 10 % Sauerstoff.

Es stellte sich heraus, dass der S zu etwa 45 % als SO<sub>3</sub> und zu etwa 55 % als SO<sub>2</sub> anwesend war.

Daraus geht also hervor, dass die Anwesenheit von Sauerstoff in den Auspuffgasen nahezu keinen Einfluss auf das Gleichgewicht von SO<sub>2</sub> und SO<sub>3</sub> hat. Merkwürdig ist, dass, während dieses Gleichgewicht bei höherer Temperatur an der SO<sub>2</sub>-Seite liegt, der Dieselmotor, der in unserem Fall kälter war als der Benzinmotor, sogar noch etwa mehr SO<sub>2</sub> in den Auspuffgasen hat als der Benzinmotor.

II-C-5.

UNTERSUCHUNG MECHANISCHER EIGENSCHAFTEN VON STRASSENBAUMISCHUNGEN.

Nähere Untersuchung ergab, dass die beim Duplizieren der Zerreißversuche erfahrenen Schwierigkeiten (siehe vorigen Monatsbericht) nicht zurückzuführen sind auf die Zeitdauer, während der die Versuchsstäbe gelagert werden, da die Lagerzeit nur geringen Einfluss auf die Eigenschaften des Materials hat.

Bei der Bereitung der Probekörper für diese Versuchsreihen fiel es jedoch auf, dass der verarbeitete Sand einigermassen entmischt war. Es wurden nun auf die normale Weise Versuchsmischungen hergestellt, und auch nach Vermischen mit einer grossen Partie Sand, während daneben für eine dritte Versuchsreihe eine andere, sehr homogene Partie Sand verarbeitet wurde. Aus den Ergebnissen der Zerreißversuche an diesen Mischungen ging hervor, dass Entmischen des Sandes, wenn dieser in der üblichen Weise verarbeitet wurde, als Ursache der Schwierigkeiten zu betrachten ist.

Die Versuche werden jetzt fortgesetzt mit Mischungen, in denen Bitumina verschiedener Härte verarbeitet sind.

Die Versuche mit Glasplatten zur experimentellen Überprüfung der Theorie von Happé (siehe vorigen Monatsbericht) führten zu dem vorläufigen Ergebnis, dass die gemessenen Deformationen nicht mit dieser Theorie in Übereinstimmung sind. Näheres Studium der Versuchsergebnisse wies nach, dass sie in sehr guter Übereinstimmung sind mit der viel älteren von Hertz aufgestellten Theorie für die Platte auf federnder Unterschicht. Bei verschiedenen Schwankungen in den Versuchsbedingungen wurde dies weiter bestätigt.

Jetzt werden Vorbereitungen gemacht zur Feststellung, ob die Durchbiegung einer Asphaltstrassendecke gleichfalls mit dieser Theorie umschrieben werden kann.

Während im Vorhergehenden besonders das Verhalten der Strassendecke unter einer statischen Belastung betont wurde, soll für den Fahrweg auch der dynamische Belastungsfall berücksichtigt werden.

Eine Literaturforschung ergab, dass dabei die Strassendecke in Schwingung gebracht wird. Mit Rücksicht darauf wurde geprüft welche Möglichkeiten eine Schwingungsuntersuchung an bituminösem Strassendeckmaterial bietet, und welche Daten an der Strasse zu bestimmen sind um eine Strassendeckkonstruktion ausarbeiten zu können.

II-C-6.

### RHEOLOGIE VON BITUMEN UND UNTERSUCHUNG NACH DER WASSERDURCHLÄSSIGKEIT.

An diesem Gegenstand wurde in der Berichtsperiode nicht gearbeitet, da die gesamte Abteilung mit externen Aufträgen beschäftigt war.

II-C-7.

### ASPHALTBITUMENANWENDUNGEN IN DER INDUSTRIE UND IM BAUWERBE.

#### 2. UNTERSUCHUNGSTHEMA:

Porienfreie, säurefeste Bitumen-  
auskleidung für Beton und Eisen.

Im Monatsbericht Nr. 3 wurde mitgeteilt, dass ein Eisen- und ein Betontank auf verschiedene Weisen mit Mischungen von Asphaltbitumen und einem säurefestem Füllstoff ausgekleidet waren. Diese Tanks, gefüllt mit 15 %-iger Schwefelsäure von 60° C, stehen jetzt etwa ein Jahr ohne dass die Schicht beschädigt ist. Es hat sich herausgestellt, dass es notwendig ist die Übergänge in den verschiedenen Plattenflächen in einander abzurunden. Sowohl im Beton- wie im Eisenbehälter war dies mit Zementmortel gemacht worden; es gibt jedoch Andeutungen, dass es besser ist in Eisentanks die Abrundung durch Einschweissen von gebogenem Eisenblech und Wegschleifen der Schweissnaht zu bewerkstelligen. Rundet man diese Übergänge

nicht ab, so treten bei den scharfwinkligen Übergängen auf die Dauer Risse in der Asphaltaußkleidung auf, gleichviel wie diese zusammengesetzt ist. Der Versuch wird noch fortgesetzt.

### 3. UNTERSUCHUNGSTHEMA:

Untersuchung nach der Verbesserung der Haftfestigkeit von Asphaltbitumina auf Glas, säurefesten Fliesen, usw., wenn diese in Berührung sind mit verdünnten Säuren.

Anlass zu dieser Untersuchung war die in der Praxis gemachte Erfahrung, dass eine bituminöse Fugenfüllung, angebracht zwischen Glasfliesen, die als säurefeste Abdeckung eines Betonbehälters dienten, sich nicht bewährte. Obwohl alle mögliche Vorkehrungen getroffen waren um eine gute Haftung zwischen den warm eingebrachten Fugenfüllungsmassen und dem Rand der Glasfliesen zustande zu bringen, zeigte sich, dass nach einer kurzen Betriebszeit die Säure zwischen Glasrand und Bitumen hindurchgekrochen war und das dahinterliegende Beton angegriffen hatte. Durch die sich entwickelnde Kohlensäure wurde die Fugenfüllung aus der Fuge gedrückt, der Glasrand war vollkommen frei von Bitumen.

Wiederholung im Laboratorium bestätigte, dass in verdünnter Säure (10 %-iger  $H_2SO_4$ ) die Haftung von Bitumen auf Glas und in geringerem Masse auf säurefeste Fliesen ziemlich bald vollkommen ungenügend wird.

Es wurden nun Versuche angestellt mit verschiedenen Grundschichten, nämlich Lösung von Kolophonium, Lösung von Steinkohlenteerpech, Steinkohlenteer, venezianischem Terpentin, Asphaltbitumenlösung und Asphaltbitumen + Montanwachslösung, angebracht auf gläserne und säurebeständige Fliesen. Darauf wurden warme Schichten Asphaltbitumen R 85/25 von 1 cm Stärke angebracht und sodann das Ganze in 10 %-ige  $H_2SO_4$  von  $50^\circ C$  gestellt; nach 3 Monaten stellte sich heraus, dass von sämtlichen untersuchten Grundschichten die Asphaltbitumenlösung und die Asphaltbitumen-Montanwachslösung die besten Resultate ergaben. Auf säurefesten Fliesen wurde mit den beiden genannten Grundschichten eine genügende Haftung erzielt, besonders mit Montanwachs; auf gläserner Unterschicht war die Haftfestigkeit jedoch auch

mit diesen Grundsichten ungenügend.

Wir werden versuchen, ob durch eine Vorbehandlung der Glasoberfläche eine bessere Haftung erzielt werden kann.

II-C-8.

VERBESSERUNG DER RHEOLOGISCHEN  
EIGENSCHAFTEN VON BITUMEN DURCH  
ZUSATZ HOCHMOLEKULARER STOFFE.

UNTERSUCHUNGSTHEMA:

Prüfung, ob das rheologische Verhalten von Asphaltbitumen für besondere Zwecke durch Mischen mit verhältnismässig geringen Prozentsätzen Kunstharze verbessern lässt.

ZUSAMMENFASSUNG DER UNTERSUCHUNG:

Aus den verschiedenen Untersuchungen hat sich ergeben, dass Einkorporierung verschiedener Kunstharze in Asphaltbitumen Produkte geben, die in mancher Hinsicht geblasenen Asphaltbitumina ähnlich sind.

Die bisher untersuchten Kunstharze enthalten alle Chlor. Der Nachteil dieser Produkte war die geringe Stabilität bei Erhitzen. Temperaturen etwa über 100° C veranlassten Zersetzung in Form von HCl-Abspaltung. Wie im vorigen Monatsbericht vorgeschlagen, haben wir die Eigenschaften von zwei Kunstharzmischungen im Vergleich zu einem geblasenen Asphaltbitumen mit derselben Penetration und demselben Erweichungspunkt geprüft.

Als Kunstharze wählten wir für diese Untersuchung das Kopolymer Vinylidenchlorid - Butadien 90/10 und 80/20.

Von diesen Harzen wurden zu Mexphalte 80/100 (von Naranjos) 15% in der üblichen Weise auf einer Mischwalze zugesetzt; danach wurden die Mischungen noch während 3 x 24 Stunden auf 70-90°C gehalten.

Die Kunstharz-Bitumenmischungen und das geblasene Asphaltbitumen hatten die folgenden Eigenschaften:

ZAHLENTAFEL XI.

|  | Kopolymer |         | geblasenem Asphaltbit. |
|--|-----------|---------|------------------------|
|  | 99/10     | 80/20   |                        |
| Mischung bereitet mit  |           |         |                        |
| Schmelzpunkt R & B   | 92        | 95      | 92                     |
| Pen./25° C   | 28        | 27      | 30                     |
| P.I.   | + 4.3     | + 4.6   | + 4.6                  |
| Fließen bei 70° C  | 6.2       | 3.3     | 32 mm                  |
| Brechpunkt nach VDE 396  | 10-20°C   | 10-20°C | 0-10°C                 |
| Menge Schwitzöl in mg/cm <sup>2</sup><br>bei 50° C während 3 Tagen | 1.011     | 1.018   | 0.467                  |

Das Schwitzöl ist hellfarbig.

Die Mischungen mit Kunstharz haben eine Gelstruktur, wie ersichtlich aus:

- 1) der Schwitzprobe, wobei ein verhältnismässig hellfarbiges Öl, das als asphaltfrei angenommen werden kann, abgesondert wird; daraus folgt wiederum, dass die Asphaltene an das Kunstharzskelett gebunden werden;
- 2) dem geringen Fließen, das bei 70° C gefunden wird und das in Anbetracht des weichen Zustandes, in dem das Produkt sich befindet, bei einem Produkt in Solzustand nicht wahrscheinlich ist.

Übrigens ist es wahrscheinlich, dass die Kunstharze eine grobe Struktur im Asphaltbitumen bilden, da die Schwitzgeschwindigkeit der Asphaltkunstharzmischungen ziemlich gröss ist, obwohl die Viskosität des Schwitzöls dieser Mischungen höher ist als die des Schwitzöls des geblasenen Asphalts, mit dem die Mischungen verglichen wurden.

Weiter ergibt die Sprödigkeitsprobe, dass das Kunstharzskelett starrer ist als das Asphaltenskelett im geblasenen Asphalt.

GEPLANTE UNTERSUCHUNG:

Mit Rücksicht auf die geringe Thermostabilität der chlorhaltigen Kunstharze wollen wir nunmehr die Eigenschaften eines nicht-chlorhaltigen

004022

- 53 -

Kunstharzes, nämlich Buna S, in Asphaltbitumen prüfen.

Da vom Muster Buna S nur eine geringe Menge zur Verfügung steht, kann nur eine orientierende Untersuchung angestellt werden.

-----

II-D. BEREITUNG VON CHE-  
MISCH-INDUSTRIELLEN ERZEUG-  
NISSEN AUF PETROLEUMGRUND-  
LAGE.

---

---

II-D-1.

NEUE CHEMISCHE VERBINDUNGEN  
DURCH OXYDATION VON OLEFINEN  
AUS DER GASÖLSTRECKE.

Auch in den vergangenen zwei Monaten waren noch sovieler Arbeiten für die Vitamin-C-Bereitung zu erledigen, dass die Organisch-Chemische Abteilung keine Zeit für obiges Thema übrig hatte.

II-D-2. (Neue Serie).

DIE BEREITUNG VON WASSERSTOFF-  
PEROXYD DURCH UNVOLLSTÄNDIGE  
OXYDATION VON PROPAN.

In der Berichtsperiode wurde - zur Fortsetzung einer damals unterbrochenen Untersuchung - angefangen mit den Vorbereitungen für den Bau einer halbtechnischen Anlage zur Bereitung von Propanperoxyden. (Siehe u.a. P.L.Kooijman: Die Bereitung von Peroxyden durch Oxydation von Propan und Athan und ihre Anwendungen, Delft 1942). Bei diesem Verfahren wird Propan mit Hilfe von Sauerstoff unter geeigneten Reaktionsbedingungen oxydiert (Temperatur 465° C, Kontaktzeit etwa 5. Sek.). Das erhaltene flüssige Reaktionsprodukt ("Propanperoxyde") besteht hauptsächlich aus einer Mischung von Wasser, Wasserstoffperoxyd und Oxyalkylperoxyden. Unter den optimalen Bedingungen beträgt der freie Wasserstoffperoxydgehalt in der Lösung etwa 60 % in bezug auf die Gesamtmenge Peroxyde.

Der entworfene Reaktionsraum hat einen Inhalt von 50 Litern und ist kugelförmig, damit das Oberfläche/Volumen-Verhältnis möglichst klein sei. Dies ist nötig, da eine grosse Wand-

oberfläche die Zersetzung der bei der Reaktion gebildeten Peroxyde fördert. Das Material des Reaktionsraums und der dahinter geschaltete Kondensator muss aus demselben Grunde aus V<sub>2</sub>A-Stahl bestehen.

Das Propan-Sauerstoffgemisch (etwa 80/20) wird durch eine ringförmige Spalte derart in die Kugel geleitet, dass es an der Wand entlang nach unten strömt und in rotierende Bewegung kommt. Dies hat zum Zweck die eingeführten kalten Gase durch die bei der Reaktion gebildete Wärme auf die Reaktionstemperatur zu bringen. Die Reaktionstemperatur muss durch Variation des Sauerstoffgehaltes des eingeführten Propan-Sauerstoffgemisches eingestellt werden.

Die Reaktionsgase werden durch ein im Reaktionsraum angebrachtes Rohr abgeführt und teilweise in einem Kondensator kondensiert.

Um aus diesem Reaktionsprodukt das Wasserstoffperoxyd zu isolieren, werden in einer halbtechnischen Rektifikationssäule Untersuchungen angestellt werden zur selektiver Zersetzung der organischen Peroxyde in Ameisensäure (Essigsäure) und Wasserstoff, während das Wasserstoffperoxyd sich praktisch nicht zersetzt. Es liegt in der Absicht mittels Rektifikation unter Dampfdurchleitung 30 %-iges Wasserstoffperoxyd zu bereiten und auch die Ameisensäure (Essigsäure) azeotrop zu gewinnen.

Die nicht-kondensierbaren Reaktionsgase werden durch Waschen mit Schwefelsäure vom bei der Reaktion gebildeten Propen (etwa 10 %) befreit und zum Teil nochmals in den Reaktionsraum geleitet. Diese Entfernung des Propens ist notwendig zur Beschränkung der Bildung von Oxyalkylperoxyde.

Auf Grund der Laboratoriumsversuche kann man berechnen, dass pro 100 m<sup>3</sup> eingeführtes Propan (ohne Rezirkulation der Abgase) eine Ausbeute von etwa 5.2 kg 30 %-igem Wasserstoffperoxyd erwartet werden kann, während daneben noch etwa 2.5 kg Ameisensäure (Essigsäure) azeotrop gewonnen werden können.

Über die Ausbeuten bei Anwendung von Rezirkulation der Abgase wird das Experimentieren mit der halbtechnischen Anlage Aufschluss geben müssen.

II-D-5.

UNTERSUCHUNGEN NACH DER  
QUALITÄTSVERBESSERUNG VON  
ESTERSALZEN AUS ERDÖLOLE-  
FINEN UND DEREN VERWENDUNG  
ALS FETTFREIES SEIFENAUS-  
TAUSCHPRODUKT.

Wie im Monatsbericht Nr. 1 mit-  
geteilt worden ist, wird vorläufig an diesem  
Gegenstand nicht gearbeitet werden.

II-E. ANWENDUNG VON  
ÖLPRODUKTEN ZUR BEREI-  
TUNG VON PFLANZENSCHUTZ-  
MITTELN.

---

---

II-E-1.

WEITERE ENTWICKLUNG VON  
BIOZIDEN:

1. Entwicklung von Insektiziden für Sommerspritzung.

In Ermangelung genügenden Raupenmaterials wurden in dieser Berichtsperiode noch beinahe keine Versuche auf Raupen angestellt. Für Versuche auf Blattläusen und Raupen ist die Organische Abteilung noch damit beschäftigt eine Anzahl neue Stoffe zu bereiten.

2. Entwicklung von Oviziden für Winterspritzung.

Da im Frühjahr wieder Eier vorhanden sind von verschiedenen Schädlingen, die in dieser Jahreszeit bekämpft werden, sind hiermit ziemlich ausführliche Versuche im Gange.

a. Blattläuse.

Im Rahmen der Untersuchung nach dem Zusammenhang zwischen Toxizität und Struktur sind auf Blattläuseiern Ölemulsionen geprüft worden, denen als Toxikans einige organisch-chemische Stoffe zugesetzt wurden, die bei der Insektizidenuntersuchung im Jahre 1943 gute Resultate ergaben. Neben diesen Ölemulsionen sind auch die Stoffe an sich, emulgiert mit der Kaseinwasserphase der Emulsion, auf ihre toxische Wirkung untersucht.

Die Resultate dieser Untersuchung sind noch nicht verfügbar, da die Kontrollezahlungen noch nicht ganz beendet sind.

b. Spinnmilben.

Auch mit Spinnmilbeneiern ist eine eingehendere Untersuchung mit verschiedenen in Öl gelösten Stoffen angestellt zur Fest-

stellung, ob die Abtötung, welche durch Olemulsionen ohne Toxikans nicht ganz 100 % ist, durch Zusatz organisch-chemischer Stoffe erhöht werden kann.

Da die Kontrollezahlungen noch nicht ganz beendet sind und immer noch Spinnmilbenlarven auskommen, können noch keine Resultate verzeichnet werden.

c. Frostspanner.

Dieses Frühjahr wurden auch Versuche mit Eiern des Frostspanners angestellt. Dabei wird geprüft welchen Einfluss die Zeit der Bespritzung auf die Toxizität hat. Diese Untersuchung wurde angestellt anlässlich eines Aufsatzes von Wiesmann in Schweiz.Zeitschr. f.O.u.W. 50, 1941, Seite 237-246, in dem er sagt, dass eine frühe Bespritzung mit Obstbaumkarbolineum viel bessere Resultate gebe als eine späte Bespritzung.

Zu prüfen war inwiefern dies auch wichtig wäre für unsere Winterspritzmittel, wie W.U. 117 und Nitroleum, während auch einige andere Präparate mit geprüft wurden.

Auch hierüber sind noch keine Daten bekannt.

3. Entwicklung von Fungiziden.

Im vorigen Bericht wurde erwähnt, dass die Lösungsgeschwindigkeit von unreinem Phenothiazon (etwa 50 %-ig) in Wasser in vielen Fällen zu wünschen übrig liess. Nähere Untersuchung ergab, dass die anscheinend so niedrige Lösungsgeschwindigkeit verursacht wird durch das Erreichen der Sättigungskonzentration bei einem Wert (etwa 25 mg/l), der wesentlich niedriger liegt als auf Grund der Literatur zu erwarten wäre (nämlich bei etwa 40 mg/l). Auch mit reinem Phenothiazon wurde keine wesentlich grössere Löslichkeit gefunden. Befindet man sich noch in einem Gebiet, das weit von der genannten Sättigungskonzentration entfernt ist, so erweist sich die Lösungsgeschwindigkeit gerade als gross. Obige Erklärung der beobachteten Erscheinungen geben wir unter Vorbehalt; da es nicht einmal sicher ist, ob das sogenannte reine Phenothiazon wohl aus einem einzigen Stoff besteht, sind die Löslichkeits-

erscheinungen bei diesem Produkt sehr kompliziert; vorläufig fehlt die Zeit diese Angelegenheit näher zu studieren. Es ist jedoch ziemlich sicher, dass die Verwendung von "reinem" Phenothiazon keine wesentlichen Vorzüge hat vor der des 50 %-igen Produktes. Unter praktischen Bedingungen kann man damit rechnen, dass die Spritzflüssigkeit 15 - 20 mg. gelöstes Phenothiazon pro Liter Wasser enthalten wird; dieser Wert ist niedrig, da der ziemlich beständige Schimmel, der die Kartoffelkrankheit verursacht (*Phytophthora infestans*) in seiner Entwicklung erst bei einer Konzentration von wenigstens 20 mg/l vollständig gehemmt wird.

Mit dem technisch hergestellten Phenothiazon wurden verschiedene Präparate bereitet, die auf fungizide Wirkung untersucht wurden. Diese Präparate bestanden aus Mischungen von gemahlenem Phenothiazon, Gelboxyd (als Füllstoff, um die Sichtbarkeit beim Verspritzen zu steigern) und trockner Sulfitabfallauge (zur Erzielung einer genügenden Benetzung der Blätter). Es stellte sich heraus, dass wenigstens 180 mg technisches Phenothiazon für 1 Liter Spritzflüssigkeit nötig waren um ziemlich beständige Schimmel wie *Phytophthora infestans* und *Cladosporium fulorum* praktisch ganz in ihrer Entwicklung zu hemmen. Die Regenbeständigkeit dieser Präparate war jedoch noch völlig ungenügend, auch wenn der Phenothiazongehalt bis auf etwa 1.6 g technisches Phenothiazon pro Liter gesteigert wurde.

#### GEPLANTE UNTERSUCHUNG:

Wir werden versuchen phenothiazonhaltige Präparate zu bereiten, die, auch was Regenbeständigkeit betrifft, billigen Anforderungen genügen. U.a. wird eine noch herzustellende Menge Phenothiazon technisch gemahlen werden, da der Eindruck gewonnen wurde, dass bei Mahlen mit der im Laboratorium verfügbaren Apparatur die Feinheit ungenügend ist.

Weiter wird versucht werden durch Steigerung des Phenothiazongehaltes und Zusatz von Stoffen, welche die Regenbeständigkeit verbessern, Präparate zu erhalten, die befriedigend sind. Als Vergleichsobjekt, besonders was die Abregnungsbeständigkeit betrifft, wird Bordeaux-Brühe in einer Konzentration von etwa 0.5 % genommen werden.

II-E-2.

FESTSTELLUNG DER INSEKTIZIDEN  
UND PHYTOZIDEN UND FUNGIZIDEN  
WIRKUNG VON PFLANZENSCHUTZ-  
MITTELN.

Gegenseitige Vergleichung verschiedener Untersuchungsmethoden zur Bestimmung der oviziden Wirkung von Spritzmitteln.

Dieses Thema wurde wieder aufgenommen. Wie im Monatsbericht Nr. 8 mitgeteilt, wurde die abtötende Wirkung von Lösungen von Dinitro-o-kresol in verschiedenen Konzentrationen auf Mehlmotten-  
eiern nach drei Methoden geprüft, nämlich nach der normalen Absaugemethode, nach der Eintauchmethode und nach der Spritzmethode.

Über die Resultate dieser Versuche kann noch nichts ausgesagt werden, da die erhaltenen Daten noch studiert werden müssen.

II-E-3.

PRAKTISCHE PRÜFUNG UND KONTROLLE  
VON PFLANZENSCHUTZMITTELN.

In den Monaten März und April wurden die Winterspritzungen im Versuchsgarten in Amsterdam und auf den anderen Versuchsfeldern fortgesetzt. Im Versuchsgarten in Amsterdam wurde ausser der letzten Bespritzung, die sich gegen Fröstspanner richtete (siehe vorigen Monatsbericht), noch gespritzt mit Shell Nitroleum in den Konzentrationen 0.25 % und 0.33 % und mit Shell W.U. 117 und Shell W.E. 103 in den Konzentrationen 2 %, 4 % und 6 %. Die Bespritzung mit Shell Nitroleum hat zum Zweck festzustellen, ob diese niedrigen Konzentrationen in der Praxis noch eine genügende Lausabtötung ergeben, während die Bespritzungen mit Shell W.E. 103 und Shell W.U. 117 in den niedrigeren Konzentrationen denselben Zweck haben in bezug auf Spinnmilbe.

Weiter wurden in De Klomp, Maasbracht und Huissen die späten Spritzungen gegen Fröstspanner ausgeführt mit den Mitteln W.U. 117 (6 %), Cooking Cycle Stock Emulsion (6 %), Shell Nitroleum (0.5 %) und W.U. C<sub>2</sub> (6 %) (eine W.U. 117-Emulsion, die 11.Di(4-Chlorphenyl)2.2.2.-Trichlor-

äthan enthält).

Gegen Apfelblütenstecher wurde gespritzt auf den Versuchsfeldern in De Klomp, Huissen, Heino und W. Blokker mit Shell Nitroleum 0.5 %, W.U. 117 6 % und W.U. C<sub>2</sub> 6 %. Diese Spritzungen wurden kurz vor dem Ausschlagen der Knospen vorgenommen.

Die Versuche gegen Blattlaus mit Shell Nitroleum 0.33 % und 0.25 % wurden ausser im Versuchsgarten in Amsterdam auch noch in Heino, Leerdam und De Klomp eingesetzt.

Weiter wurde in W. Blokker noch gespritzt mit 6 % W.U. 117, 12 % W.U. 117 und 6 % W.O.D.M. (einem Methallylchlorid enthaltenden löslichen Öl) zur Bekämpfung von Blutlaus.

Schliesslich wurde das Versuchsfeld in Herveld wieder mit denselben Mitteln wie voriges Jahr, nämlich mit W.U. 117 6 %, W.Z. 6 % (einer sauren dinitrokresolhaltigen Ölemulsion) und Shell Nitroleum 0.5 % und 0.33 % bespritzt. Bei diesem Versuch wurde geprüft, welcher Einfluss diese Mittel auf die Dauer auf die Entwicklung und den Ertrag der Bäume haben.

In der zweiten Hälfte von April wurde mit der Kontrolle dieser Versuche angefangen.

II-E-4.

STUDIUM DER AN MINERALÖLE UND ÖLEMULSIONEN ZU STELLENDEN ANSPRÜCHE FÜR ANWENDUNG IN PFLANZENSCHUTZMITTELN.

1. Einfluss des Raffinagesgrades auf die Phytozidität von Sommerölen.

Die Bereitung von zwei Serien paraffinöser rumänischer und venezolanischer Öle verschiedenen Raffinagesgrades kam im Laufe dieser Berichtsperiode fertig.

Mit diesen Ölen wurden Emulsionen vom Typus unserer Sommerölemulsionen Shell Z.E.60 bereitet. Die Stabilität der 1 %-igen Verdünnungen

dieser paraffinösen Öle stellte sich als nur sehr mässig heraus. Wir werden also durch Zusatz einer kalkbeständigen Seife auch Emulsionen bereiten, die nach Verdünnung gut stabil sind.

Sowohl die wenig stabilen wie die gut stabilen Emulsionen werden darauf auf Phytozidität geprüft werden.

2. Einfluss der physikalischen Eigenschaften (Stabilität, Teilchengrösse, usw.) von Mineralölemulsionen auf die Toxizität.

Dieses Thema ist wieder aufgenommen worden sowohl was die Ölabetzung auf bespritzte Bienenwachsflächen (siehe Monatsbericht Nr. 8) betrifft wie die biologischen Untersuchungen über den Einfluss der Teilchengrösse auf die toxische Wirkung in bezug auf Mehlmoten- und Spinnmilbeneier (siehe Monatsbericht Nr. 6).

Über die Resultate dieser Versuche kann noch nichts ausgesagt werden, da die erhaltenen Daten noch studiert werden müssen.

II-F.                    V E R S C H I E D E N E S.

II-F-1.

BRECHUNGSINDEX ABSORBIERENDER  
FLÜSSIGKEITEN.

Wenn mit dem Abbe Refraktometer Brechungsindizes bestimmt werden von Flüssigkeiten, die das Licht absorbieren, so zeigt sich bei nicht zu starker Absorption bereits, dass es eine Differenz gibt in der Ablesung bei Beobachtung in auffallendem und in durchfallendem Licht. Bei letzterer Methode wird die Grenzlinie unscharf, während immer ein niedrigerer Wert abgelesen wird. Kann man den richtigen Wert des Brechungsindex auf anderem Wege bestimmen, z.B. aus Interferenzerscheinungen in dünnen Schichten, so ergibt sich, dass die im Refraktometer mit auffallendem Licht gefundenen Werte damit sehr gut übereinstimmen, während die mit durchfallendem Licht ermittelten Werte zu niedrig sind. Dies ist auch ersichtlich, wenn man den Klarheitsverlauf durch das Sehfeld des Instrumentes prüft und dann annimmt, dass das Auge die Grenzlinie hell-dunkel dort beobachtet wo die diesen Verlauf angehende Kurve einen Biegepunkt aufweist. Letztere Tatsache ist bereits längst aus der physiologischen Literatur bekannt.

Die Frage gilt nun, ob bei sehr starken Absorptionen, wenn auch bei auffallendem Licht die Grenzlinie immer weniger scharf wird, doch noch richtige Werte bestimmt werden. Dazu kann man den Klarheitsverlauf in diesem Fall sehr genau berechnen auf Grund der für die Absorption abgeänderten Formeln von Fresnel. Diese geben das Verhältnis  $R/E$  der Intensität des reflektierten zu dem des durch das Prisma auf die Flüssigkeitsschicht fallenden Lichtes bei verschiedenen Einfallswinkeln  $i$ .

Für diese Berechnung ist es notwendig den Absorptionsindex (Extinktionskoeffizienten pro Wellenlänge) der gemessenen Flüssigkeit zu kennen für das gelbe Natriumlicht, worauf die Anweisung des Refraktometers sich bezieht. Man misst dazu die Extinktion in einer gewissen Schichtdicke mit den verschiedenen S-Filtern im Pulfrich-Photometer und kann dann den verlangten Wert mit Hilfe einer Extinktion-Wellenlänge-Kurve bestimmen. Aus dem mit dem Refraktometer abgelesenen Wert des Brechungs-

index berechnet man weiter den Grenzwinkel für Totalreflexion, wenn keine Absorption anwesend wäre. Danach kann man R/E berechnen für verschiedene Werte von  $i$ , sowohl grösser als kleiner als den Grenzwinkel.

Es handelt sich jetzt darum, in der so erhaltenen Kurve die Lage des Biegepunktes zu bestimmen. Dies geschieht durch numerische Differentierung, wobei für gleiche Intervalle in den Werten von  $i$  die Unterschiede zwischen den gefundenen Werten für R/E berechnet werden. In dem Intervall, in dem dieser Unterschied ein Maximum aufweist, liegt dann der gesuchte Biegepunkt, und man kann die Lage dieses Punktes genau bestimmen indem man dieses Intervall möglichst klein nimmt.

Wir führten diese Berechnung aus mit einem sehr dunklen Öl (Absorptionsindex etwa  $4 \cdot 10^{-4}$ ), wobei anfänglich Unterschiede von 3 Minuten in den verschiedenen Werten von  $i$  genommen wurden. Das Intervall, worin die Veränderung von R/E am grössten war, wurde danach noch einmal in drei Teile geteilt, so dass R/E berechnet wurde für Unterschiede von einer Minute. Nötigenfalls ist für diese Berechnung eine Logarithmentafel in 7 Dezimalen zu benutzen.

Es stellte sich nun heraus, dass sogar bei dieser starken Absorption der Biegepunkt innerhalb einer Minute genau mit der Lage des Grenzwinkels übereinkam, wenn es keine Absorption gäbe. Tatsächlich wird also mit einer Genauigkeit von weniger als 1 Minute auf diesen Grenzwinkel eingestellt. Beim gegebenen Wert des Brechungsindex konnte dann berechnet werden, dass eine Ungenauigkeit von 1 Minute in der Einstellung auf der Grenzlinie einer Ungewissheit in der Bestimmung des Brechungsindex von 2 Einheiten in der 4 ten Dezimale entspricht. Da dies gerade die Genauigkeit ist, welche mit dem Refraktometer überhaupt erreicht werden kann, kann man also sicher gehen, dass bei absorbierenden Flüssigkeiten, bei Messung mit auffallendem Licht, immer der richtige Wert des Brechungsindex gefunden wird.

II-F-2.

GLASAPPARATUR ZUR BESTIMMUNG  
DER ZERSETZUNG VON  $\text{SbCl}_3$  BEI  
RÜCKGEWINNUNG AUS DER EXTRAKT-  
PHASE.

Im Monatsbericht Nr. 9 wurden unter II-B-1 bereits die in einer dazu eigens gebauten Glasapparatur vorgenommenen analytischen Versuche zur Bestimmung der  $\text{SbCl}_3$ -Zersetzung erwähnt.

Wir wollen hier noch einige Einzelheiten ausführen über diese Apparatur, die durch unsere spezielle Destillationsabteilung konstruiert und montiert worden war. Die Anforderung einer vakuumdichten Apparatur und die Aggressivität von warmem  $\text{SbCl}_3$  für Kork, Gummi, usw. nötigte uns sämtliche Kork- oder Gummiverbindungen zu vermeiden, so dass zu einer vollkommenen Zusammenschmelzung beschlossen wurde.

Die verschiedenen in der Glasbläserei nach Maszskizze aus Duran- oder Pyrexglas angefertigten Teile wurden erst in der verlangten Stellung auf einen Montagerahmen festgeklammert und danach wurden die Rohrverbindungen angebracht und angeschmolzen. Die Bruchgefahr infolge auftretender Spannung beim Anwärmen konnte ganz behoben werden, indem an dazu geeigneten Stellen Spiralen oder Sonderwindungen in den Leitungen angebracht wurden.

Alle Heizenergie wurde wegen der bequemen Regulierbarkeit elektrisch zugeführt; auch die indirekte Heizung der Säule und des Vorheizers mittels siedender Flüssigkeiten erfolgte elektrisch.

Die Montage war ein vollkommener Erfolg: bei der Inbetriebnahme trat nirgends Bruch auf, und die Apparatur war gut vakuumdicht.

Betreffend die darin angestellten Versuche sei auf Monatsbericht Nr. 9 (II-B-1) verwiesen. Hier folgen nur ein Plan, eine Photographie und eine kurze Beschreibung der Apparatur.

Beschreibung Apparatur.

1. Säule.

Die Destillation erfolgt in einer Destilliersäule von 2 m Länge und 5 cm  $\varnothing$ . Der Grundstoff ( $\text{Öl} + \text{SbCl}_3$ ) wird in der Mitte

eingeführt, so dass der untere Teil der Säule als Abstreifer, der obere Teil als Rektifiziersäule dient. Die Säule ist mit Berl Sattelkörpern von 10 mm gefüllt, so dass die rektifizierende Wirkung beider Teile bei genügender Belastung mit der von 2 - 3 theoretischen Böden übereinstimmt.

Im oberen Teil der Rektifiziersäule ist mit Hilfe eines Schliffes ein Rückflusskühler angebracht, bestehend aus einem spiralisierten Rohr mit 6 mm lichter Weite. Als Kühlflüssigkeit benutzen wir Öl. Der Rückfluss wird reguliert indem man mehr oder weniger Öl pro Zeiteinheit durch den Kühler leitet. Im oberen Teil befindet sich ein Thermometer.

Der Rückstand strömt in den Kolben A. Auch dieser Kolben ist mittels eines weiten Schliffes mit der Säule verbunden. Der warme Rückstand (etwa 200°) kommt jedoch nicht unmittelbar mit dem Schleifstück in Berührung, sondern geht durch ein im Schliff eingeschmolzenes engeres Rohr. Dadurch wird Bruch und etwaiges Verkleben der Teile des Schliffes verhindert.

## II. Einfuhr Grundstoff.

Der Grundstoff befindet sich in den beiden Gefässen B. Diese werden mittels eines aussen angebrachten Heizdrahtes elektrisch auf Temperatur gehalten, da  $SbCl_3$  bei Zimmertemperatur fest ist. Die Temperatur wird gemessen mit einem Thermolement, wozu im unteren Teil der Gefässe ein enges Röhrchen eingeschmolzen worden ist.

Das Niveau des Grundstoffes ist, infolge der dunklen Farbe und der Verschmutzung der inneren Wand, nicht sichtbar. Um doch die Einfuhrgeschwindigkeit messen zu können, ist im Stopfen ein enges Rohr angebracht, das bis an den Boden reicht und wodurch Stickstoff geleitet wird. Der Überdruck, nötig um diesen Stickstoff durchperlen zu lassen, entspricht der Höhe der Flüssigkeit im Gefässe, multipliziert mit dem spezifischen Gewicht (wenn wenigstens langsam durchgeleitet wird). Dieser Überdruck wird auf dem Manometer C abgelesen.

Auf diese Weise erreichen wir gleichzeitig, dass der Grundstoff von der Luft abgeschlossen ist, so dass kein Antimonoxychlorid