

3996 - 30/30/1943

156

004398

MONATSBERICHT

LABORATORIUM AMSTERDAM.

Nr. 4.

Juli 1943.

(Berichtperiode 1. Juni - 15. Juli)

Betriebsnr. 0/1900/0040.

004399

I

ERZEUGUNG FÜR DEN  
NIEDERLÄNDISCHEN MARKT.

I. ERZEUGUNG FÜR DEN  
NIEDERLÄNDISCHEN MARKT.

=====

I-1. HERSTELLUNG VON SCHMIERFETTEN.

In der Berichtsperiode wurden zum Behuf des niederländischen Marktes hergestellt:

10.5 t	Hochdruckfett
9.1 "	Spritzfett
24.1 "	F 1
12.4 "	Wasserpumpenfett
4.7 "	Kugellagerfett R 175
10.8 "	" " " R 140.

Die Anlage arbeitete regelmässig; es liegt kein Anlass zu besonderen Bemerkungen vor.

-----

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

1. Marineöl.

Keine Produktion.

2. Bohröl.

Hergestellt: 21186 kg Bohröl M 5  
1170 " Emulgator Halbprodukt.

Ständige Produktion.

3. Schneidöl.

Hergestellt: 96 kg V MB 21  
819 " Nofatöl.

Die restlichen 300 kg Nofatöl werden vorläufig nicht hergestellt.

4. Diegeöl.

Hergestellt und abgeliefert 2 Tonnen.

5. Formöl.

Keine Produktion.

6. Hypoidöl.

Keine Produktion.

7. E.P.Spirax.  
Keine Produktion.
8. Rohrgewindeschmier.  
Keine Produktion. In Bestellung 240 kg.
9. Dampfzylinderölemulsion.  
Keine Produktion.
10. Verschiedene durch Mischen bereitete Öle.  
Hergestellt: 7200 kg Grundstoff für Kugellagerfett  
für die Fettanlage;  
970 kg V Shell Öl 1499.  
Noch zu bereiten oder in Bestellung:  
630 kg Cardanöl E 100 = 2.7  
1640 " J 80 ' )  
etwa 29000 " Transformatoröl
11. Regenerierung von Kompressoröl.  
Verarbeitet etwa 21400 kg gebrauchtes Kompressoröl;  
daraus bereitet und abgeliefert:  
etwa 11500 kg leichte Kohlenwasserstoffe  
4500 " Kompressoröl, in der üblichen Weise  
mit Schwefelsäure und Erde raffiniert.
12. Regenerierung von Turbinen- und Transformatoröl.  
Abgeliefert: 300 kg regeneriertes Transformatoröl  
2875 " regeneriertes Turbinenöl.  
Noch zu regenerieren: etwa 10.000 kg.
13. Regenerierung verschiedener gebrauchter Schmieröle.  
5 Aufträge insgesamt zu etwa 8000 kg Bearbeitung;  
wovon 5600 kg abgeliefert.

I-3.

## HERSTELLUNG VON SCHÄDLINGSBEKÄMPFUNGSMITTELN.

Die Produktion des Nikotinaustauschstoffes Shell Nitrum betrug im Mai 514 Liter. Da die Grundstoffe für Shell Nitrum verbraucht und angeblich vorläufig nicht mehr erhältlich sind, kann in nächster Zeit kein Shell Nitrum mehr produziert werden.

Da für die Produktion von Shell ZE 60 wieder Weissöl zur Verfügung gestellt wurde, konnten im Monat Juni 4000 Liter ZE 60 produziert werden.

1) Die hierzu erforderliche Reinigung des Natriumsulfonats ist praktisch fertig.

Dinitrokresolenthaltende Reste von der Shell Nitroleum Produktion in Pernis wurden zu brauchbarem Dinitrokresol verarbeitet. Mit diesen Resten und dem noch vorhandenen Dinitrokresol wurden im Juni 18 Tonnen Ölphase für die Herstellung von Shell WD 200 und WU 117 fertig gemacht.

Für die Produktion des Netzmittels Shell Humidox verweisen wir auf I-8.

-----

I-4. HERSTELLUNG VON BITUMENEMULSIONEN UND GLASERKITTERSATZ.

Die Produktion im Mai und Juni betrug:

	<u>Mai</u>	<u>Juni</u>
C 13 S (Emulsion für Glaserkittersatz)	31	22 t
C 13 HPC (Emulsion für Schutzanstriche)	0.2	10 t

Die im vorigen Monatsbericht erwähnte Reparatur der Knetmühle kam Anfang Mai fertig.

-----

I-5. HERSTELLUNG VON LÖSUNGSMITTELN FÜR LACKE UND FIRNISSE.

1. Herstellung von Tetrahydronaphtalin.

In der Berichtsperiode wurden aus 35.5 Tonnen Naphtalin 36.1 t Tetrahydronaphtalin hergestellt.

Der Tetrahydronaphtalingehalt des als Lösungsmittel abgelieferten Reaktionsproduktes schwankte zwischen 86 und 89 %. Daneben enthielt es dann  $6\frac{1}{2}$  - 9 % Dekahydronaphtalin und 3 - 4 % unumgesetzten Grundstoff.

2. Herstellung von Methylcyclohexanol.

Mit einer mittleren Ausbeute von 95 - 97 % der Theorie wurden aus 7.5 t Kresol 7.1 t Methylcyclohexanol erhalten.

-----

I-6. HERSTELLUNG VON SORBITOL ALS ZWISCHEN-PRODUKT FÜR DIE PRODUKTION VON VITAMIN C.

Hierfür sei auf den vorigen Monatsbericht verwiesen.

004403

- 4 -

I-7.

HERSTELLUNG VON REINGLYKOL FÜR  
PHILIPS, EINDHOVEN.

Hierfür sei auf den vorigen Monatsbericht verwiesen.

-----

I-8.

HERSTELLUNG VON SEIFENAUSTAUSCHSTOFFEN.

Aus 4.8 t Rohpolymerendestillat erhielten wir bei der Oxydation 4.9 t Humidox, das 35 % aktiven Stoff enthält.

Die Produktion ist vorläufig beendet. Das Personal wurde für andere externe Aufträge eingesetzt.

-----

I-9.

HERSTELLUNG EINES ERSATZES FÜR  
SYRISCHEN ASPHALT.

An diesem Gegenstand wurde aus den im Monatsbericht Nr. 1 angegebenen Gründen in der vergangenen Periode nicht gearbeitet.

004404

II.

ALLGEMEINE FORSCHUNGSARBEITEN  
AUF DEM  
ERDÖL- UND MINERALÖLGEBIETE.

II-A.            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 E R -  
 F O R S C H U N G   U N D   Ö L F Ö R D E R U N G .

=====

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

UNTERSUCHUNGSTHEMA:

Suchen nach weiteren Kennzeichen für aus einem Muttergestein stammende Öle.

Wie im vorigen Monatsbericht auseinandergesetzt, gibt es Hinweise, dass das Verhältnis verzweigte : unverzweigte Alkane neben dem gesamten Alkangehalt kennzeichnend ist für Benzine aus einem bestimmten Gebiet. Zur Überprüfung dieser Hinweise ist es nötig eine Anzahl Benzine aus verschiedenen Gebieten zu untersuchen. Neben der Prüfung der Benzine Südsumatras wurde dazu mit der Prüfung von Benzinen aus Nordsumatra angefangen.

Die Geologie der Ölgebiete Nord- und Südsumatras ist nämlich sehr verwandt. Tiefe und Alter der ölführenden Schichten sind nahezu ähnlich; die ölführenden Strukturen sind analog gebaut und auch die Zusammensetzung der (sehr leichten) Rohöle weist grosse Ähnlichkeit auf. Zur Ausarbeitung der Analysenmethodik ist eine vergleichende Untersuchung der Öle Nord- und Südsumatras also sehr geeignet. Denn, falls trotz der grossen geologischen Ähnlichkeit doch kennzeichnende Unterschiede zwischen nord- und südsumatranischen Ölen festgestellt werden können, während diese kennzeichnenden Unterschiede für die Öle aus jedem dieser Gebiete einzeln nicht bestehen, so werden höchstwahrscheinlich bei Gebieten, die geologisch gegenseitig mehr abweichen, a-fortiori grössere Unterschiede in Ölzusammensetzung gefunden werden.

ZUSAMMENFASSUNG DER UNTERSUCHUNG:

Diese vergleichende Untersuchung wurde diesen Monat in Angriff genommen; es wird jedoch mehrere Monate dauern ehe genügendes Material gesammelt worden ist um Schlussfolgerungen zu gestatten.

Weiter wurde an der Untersuchung einiger abweichender südsumatranischer Öle gearbeitet. Die bisher erzielten Resultate weisen darauf hin, dass bestimmte Abweichungen in Ölzusammensetzung immer unter den gleichen geologischen Bedingungen auftreten.

GEPLANTE WEITERE UNTERSUCHUNG:

Fortsetzung der angefangenen Serie Messungen.

-----

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 nachzu-  
weisen, die für die Korrelation der Schichten in den  
verschiedenen Bohrungen angewandt werden können.

ZUSAMMENFASSUNG DER UNTERSUCHUNG:

Die Untersuchung der Bohrung Oldenzaal 4 ist  
fertig gekommen. Es ergab sich, dass das Wealden zwei  
verschiedene Mineralassoziationen besitzt: eine ausge-  
sprochen granatreiche in den tieferen Schichten, wie  
in der Bohrung ZW Losser 1 gefunden, und eine mehr kreide-  
ähnliche in den oberen Schichten, den sogenannten Oster-  
wald-Schichten, vorgefunden in der Bohrung Oldenzaal 4.

Die Untersuchung wurde mit der Bohrung  
Enschede 1 fortgesetzt.

GEPLANTE UNTERSUCHUNG:

Dafür kommt besonders in Betracht die Unter-  
suchung der mehr sandigen, fossilfreien Schichten, da  
im übrigen Profil bereits eine gute palaeontologische  
Einteilung erzielt wurde.

Für diese Untersuchung sind jedoch nur noch  
wenige Muster aus den Bohrungen der östlichen Nieder-  
lande verfügbar, so dass wir versuchen werden von Bohrungen  
des Geologischen Dienstes und von Bohrungen im Bentheimer  
Gebiet regelmässiger bemusterte Profile zur Verfügung  
zu bekommen. Diese Untersuchung würde dann die folgenden  
Formationen umfassen: Valendis, Portland und Kimmeridge,  
Keuper, Buntsandstein und Perm. Von den übrigen Forma-  
tionen werden nur diejenigen geprüft werden, von denen  
noch keine Muster untersucht worden sind, so dass ein  
stratigraphisches Standardprofil zusammengestellt werden  
kann. Auf Grund dieses Standardprofiles kann dann in  
Zukunft auf jede Frage betr. die Brauchbarkeit der  
schweren Mineralenmethodik für einen Sonderzweck Antwort  
gegeben werden.

II-A-3.

## SEDIMENTPETROGRAPHISCHE FORSCHUNG.

Wegen Personalmangel schreitet diese Untersuchung so langsam fort, dass darüber heute nichts berichtet werden kann.

Die Resultate der angestellten Untersuchungen werden jedoch zusammen mit Literaturdaten verarbeitet und berichtet werden.

-----

II-A-4.

## BESTIMMUNG DER AUSBEUTE AN GEWINNBAREN ÖLEN AUS ÖLFÜHRENDEN 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.

Für die Messungen war eine künstliche Formation aufgebaut, wobei ein Oberkirchner Sandstein zwischen zwei Bentheimer Sandsteinen eingeschlossen war. Im "Bohrloch" in der Mitte der Steine war Dickspülung eingefüllt, die unter Druck gebracht wurde, so dass der SP-Effekt (ein Potentialunterschied) zwischen Dickspülung und Formation auftreten konnte.

ZUSAMMENFASSUNG DER UNTERSUCHUNG:

Messungen des SP-Effektes wurden an verschiedenen Zeitpunkten nach dem Anbringen des Druckes vorgenommen; einige Resultate sind in nachstehender Tabelle zusammengestellt. Zu bemerken ist, dass die Messungen an anderen Zeitpunkten keine grundsätzlich neuen Gesichtspunkte ergaben.

	SP-Effekt in Millivolt	
	bei 20 Atm. Druck nach 10 Min.	1 Stunde
Bentheimer Stein (spez. Widerstand 388 $\Omega$ )	8.5	11
Oberkirchner Stein (spez. Widerstand 747 $\Omega$ )	18	26
Bentheimer Stein (spez. Widerstand 388 $\Omega$ )	12	14

Das Potential gegenüber dem Oberkirchner Sandstein ist immer das höchste, was unseren auf den spezifischen Widerstand basierten theoretischen Erwartungen widerspricht.

Zur Überprüfung dieser Erscheinung wurde die Reihenfolge der Steine im Apparat geändert, wonach die folgenden Potentiale gemessen wurden:

	SP-Effekt in Millivolt	
	bei 20 Atm. Druck nach 10 Min.	15 Min.
Oberkirchner Stein (spez. Widerstand 747 $\Omega$ )	8.5	8.5
Bentheimer Stein (spez. Widerstand 388 $\Omega$ )	19	19.5
Bentheimer Stein (spez. Widerstand 388 $\Omega$ )	21	21

Hieraus ist ersichtlich, dass dieses Mal der Oberkirchner Sandstein den niedrigsten SP-Effekt ergibt, offenbar weil er nun als obere Formation eingebaut worden war. Ausserdem fällt es auf, dass der SP-Effekt einer gleichen Formation bei zunehmender Tiefe steigt.

Diese Ergebnisse sind abnorm, was wir einem Strömungseffekt wegen Anwendung eines Eisengefässes zuschreiben. Die Innenasphaltierung dieses Gefässes ist wahrscheinlich an der Stelle, wo der Deckel mit Bolzen befestigt wird, ungenügend zur Verhinderung eines Kurzschlusses. Dadurch werden selbstverständlich die Potentialmessungen in bezug auf die Formationen getrübt.

#### GEPLANTE UNTERSUCHUNG:

Wir werden die Steine in einer Holzfassung befestigen lassen und die Messungen in einem Holzgefäss ausführen.

- b) Physikalische Eigenschaften von Tonmassen und von Kernmustern aus den östlichen Niederlanden und aus dem südlimburgischen Minengebiet.

#### UNTERSUCHUNGSTHEMA:

Messung des elektrischen Widerstandes und der Porosität von Kernmustern als Funktion des Druckes.

Die Messungen an Mustern aus dem Karbon (südlimburgischem Minengebiet) waren beendet.

Es sollten nun Muster aus einer jüngeren geologischen Zeit, nämlich dem Mesozoikum, untersucht werden.

#### ZUSAMMENFASSUNG DER UNTERSUCHUNG:

Die Resultate einiger Messungen an zwei Mustern aus den östlichen Niederlanden folgen in nachstehenden Tabellen:

Oldenzaal 1, 470 m. Formation Tonschiefer, Lias.

Druck kg/cm <sup>2</sup>	Porosität in %
0	10.6
81	9.9
1740	8.3
3550	3.9

Zu bemerken ist, dass das Porenvolumen dieses Musters nur teilweise mit Wasser gefüllt war. Die aus dem Wassergehalt berechnete Porosität des Musters betrug nur 3.8 %. Beim Druck von 3550 kg/cm<sup>2</sup> wird also das Porenvolumen praktisch mit Wasser ausgefüllt sein.

Losser 238,5 mm Formation Unteralb.

Druck kg/cm <sup>2</sup>	Porosität in %
0	26.3
20	26.0
404	17.9
1030	6.7
1212	4.0

Dieses Muster wurde vorher völlig mit Wasser gesättigt; dabei trat eine sehr geringe Desintegration auf. Auffallend war das kleine Porenvolumen, das bei einem Druck von 1030 kg/cm<sup>2</sup> erzielt wurde. Beim Ablassen des Druckes bis 20 kg/cm<sup>2</sup> wurde das Porenvolumen 7.5. Das Muster war nach Ablauf des Versuches sehr hart geworden.

#### GEPLANTE UNTERSUCHUNG:

Fortsetzung der Versuche mit anderen Mustern aus den östlichen Niederlanden.

#### 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.

Es war bereits bei Druckgradienten von 5,2 und 13,6 cm Hg gemessen, geplant war noch Fortsetzung der Messungen bei einem anderen Druckgradienten. Vorher wurde erst eine Messung bei 5,2 cm Hg mit anderen Gas-Öl-Verhältnissen vorgenommen um deren Einfluss auf die bestimmten Zahlen kennen zu lernen.

#### ZUSAMMENFASSUNG DER UNTERSUCHUNG:

Die Resultate der Messungen mit anderen Gas-Öl-

1) Durch teilweise Deformation der Messapparatur sind diese Werte nicht genau bekannt.

Verhältnissen folgen in nachstehender Tabelle: . . .

Druckgradient in cm Hg per 50 cm	Ölgeschwindigkeit cc/Sek.	Gas-Öl- Verhältnis atm. Druck	Sätti- gungs- grad in %	Relative Permeabilität	
				Öl	Gas
5.2	0.000756	1.25	78	38.2	0.028
5.1	0.000756	0.28	78	39.4	0.0065

Besprechung dieser Zahlen verschieben wir bis auch bei viel höherem Gradienten gemessen worden ist.

Ausser den Ergebnissen obenstehender experimenteller Untersuchung können wir noch folgendes betr. die theoretische Seite der Frage berichten.

Bei den bisher ausgeführten Berechnungen betr. die Strömung von Gas und Öl durch poröse Schichten war der Einfluss der Schwerkraft vernachlässigt. Bei der nunmehr angefangenen Berechnung wird die Strömung in einer neigenden Schicht unter Einfluss der Schwerkraft studiert.

Die Differentialgleichungen, welche die Strömung in diesem Fall beschreiben, sind zu kompliziert für eine analytische Behandlung und werden deshalb numerisch gelöst.

Bei der Berechnung stellte sich bereits heraus, dass im oberen Teil der neigenden Schicht während der Förderung eine Gaskappe entstehen muss. Zu berechnen ist weiterhin der Verlauf der Förderung bei verschiedenen Förderungsgeschwindigkeiten.

#### GEPLANTE UNTERSUCHUNG:

Fortsetzung der Messungen bei einem höheren Druckgradienten und Fortsetzung der Berechnungen.

II-A-5.

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

#### UNTERSUCHUNGSTHEMA:

Bestimmung des Einflusses der Geschwindigkeit der Ölverdrängung auf die Ölausbeute.

Aus den bisher bei 17.7 m und 3.85 m Wassergeschwindigkeit ausgeführten Verdrängungsversuchen hatte sich ergeben, dass die Verdrängungsgeschwindigkeit keinen Einfluss auf die Ölausbeute hatte. Diese Folgerung sollte noch durch einen Versuch bei einer extrem hohen Verdrängungsgeschwindigkeit von etwa 400 m pro Jahr überprüft werden.

ZUSAMMENFASSUNG DER UNTERSUCHUNG:

Die Versuche wurden mit demselben Kern, gefüllt mit Kerosin, ausgeführt, wobei eine Ausbeute erhalten wurde, die, im Augenblick wo die erste Wassermenge aus dem Kern heraustrat, 51.5 % betrug; die nachträgliche Ausbeute betrug 1 %, die Gesamtausbeute also 52.5 %. Diese Zahlen weichen sehr wenig von den früheren ab; hierdurch wird die vorläufige Folgerung, dass die Verdrängungsgeschwindigkeit keinen Einfluss auf die Ausbeute hat, bestätigt.

GEPLANTE UNTERSUCHUNG:

Der erstbenutzte Kern (Permeabilität etwa  $2400 \times 10^{-11} \text{ cm}^2$ ) wird mit Paraffinöl gefüllt werden zur Prüfung des Einflusses der Viskosität des Öles auf die Ausbeute.

Der zweite Kern (Permeabilität  $260 \times 10^{-11} \text{ cm}^2$ ) wird nach Reinigung wiederum mit Kerosin gefüllt/zur Messung der Ölausbeute bei anderen Verdrängungsgeschwindigkeiten.

II-A-6.

-----

DAS AUFFINDEN EINES ERSATZMITTELS FÜR  
ZEMENT ZUM ABDICHTEN DER BOHRLOCHSOHLE.

Der erste Teil des Berichtes betr. die Verwendung von Zement und deren Vorzüge und Nachteile in der Praxis ist nahezu fertig. Mit dem zweiten Teil betr. die Möglichkeit, andere, bessere Mittel aufzufinden, wird in kurzem angefangen werden.

II-A-7.

-----

VERBESSERUNG VON DICKSPÜLUNG UND UNTER-  
SUCHUNG VON TON AUF DIE VERWENDUNGS-  
MÖGLICHKEIT FÜR DICKSPÜLUNG.

UNTERSUCHUNGSTHEMA:

Verlängerung der Lebensdauer von Barytspülungen durch Zusatz von Stoffen, die die Tonaufnahme während der Bohrung verhindern.

Es war gefunden, dass Quebracho, einer Spülung mit Pontischem Ton zugesetzt, das tonaufnehmende Vermögen erheblich herabsetzte und dadurch die Lebensdauer verlängerte. Dagegen hatte die "Fluffiness" (das gasaufnehmende Vermögen) wesentlich zugenommen. Dies konnte jedoch durch Zugabe von  $C_{12}$ -Alkohol behoben werden. Zu prüfen war nun, ob andere Tonarten ähnlich reagieren.

004412

- 12 -

ZUSAMMENFASSUNG DER UNTERSUCHUNG:

Es wurden einige orientierende Versuche betr. die Zusammenstellung quebrachohaltiger Tjepoe-Spülungen angestellt.

Eine Spülung, die 10 % Tjepoe Ton und 5 % Quebracho enthielt und bis spez. Gew. 1.82 mit Baryt erschwert worden war, hatte eine Viskosität von 16<sup>o</sup> M.M. und ein tonaufnehmendes Vermögen von 55 %. Das Dichtungsvermögen war sehr gut, die "Fluffiness" war zu hoch. Es ergab sich nämlich, dass gleich nach der Lufteinfuhr das spezifische Gewicht bis 1.51 gefallen war. Weiter gewannen wir aus anderen Versuchen mit Spülungen, die einen höheren Tongehalt besaßen, den Eindruck, dass das gasfesthaltende Vermögen noch grösser war.

GEPLANTE UNTERSUCHUNG:

Durch Zusatz von Alkoholen wird versucht werden auch in diesem Fall das gasfesthaltende Vermögen zu bekämpfen. Auch werden wir versuchen eine Spülung mit guten Eigenschaften zu bereiten, bei der der ursprüngliche Tongehalt unter 10 % liegt.

II-A-8.

-----  
THEORETISCHE UNTERSUCHUNG NACH DER VISKOSITÄTS- UND THIXOTROPIE-ERNIEDRIGENDEN WIRKUNG VON CHEMIKALIEN AUF DICKSPÜLUNG.

Wegen Personalmangel kann 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.

HERSTELLUNG HOCHWERTIGER SCHMIERÖLE  
DURCH EXTRAKTION VON RÜCKSTANDÖLEN  
MIT ANTIMONCHLORID.

1. UNTERSUCHUNGSTHEMA:

Extraktion verschiedener Grundstoffe mit Antimontrichlorid.

Wegen Erkrankung des betr. Laboranten wurde die Extraktion von Irak Rückstand TMC 7638 noch nicht beendet. Wohl wurde gearbeitet an der Mirasolextraktion von Coevorden-Rückstand, (Vergl.: VII Beratungen für die Amsterdam-Anlagen, Hauptstelle und B.I.M.).

2. UNTERSUCHUNGSTHEMA:

Semitechnische Versuche betreffend einstufige kontinuierliche Extraktion und Rückgewinnung von  $SbCl_3$ .

Im Anschluss an unsere Übersicht im vorigen Monatsbericht ist folgendes zu berichten:

I. Rückgewinnung des  $SbCl_3$ :

Bei unseren Versuchen betr. Destillation der Extraktphase traten in der Berichtsperiode Schwierigkeiten auf bei der Einfuhr der Phase infolge einer Verstopfung des Zerstäubers in der Säule. Bei Öffnung stellte sich heraus, dass die Raschig Ringe im oberen Teil der Säule nicht verunreinigt waren, sondern dass in der Nähe des Zerstäubers und im unteren Teil der Säule starke Verunreinigung aufgetreten war. Der in der Nähe des Zerstäubers niedergeschlagene Stoff bestand aus 67.6 Gew. % Kohle und 17.6 Gew. % Sb. Die Folgerung ist statthaft, dass im oberen Teil der Säule praktisch keine Zersetzung auftritt. Es wäre also nur im unteren Teil der Säule vorteilhaft eine kürzere Reaktionszeit, d.h. einen kleineren Flüssigkeitsinhalt während der Operation, zu erreichen. Da die Säule jetzt doch offen war, wurde zur Bekürzung der Reaktionszeit ein geschlossenes zylindrisches Rohr eingebracht.

Versuche mit der abgeänderten Säule folgen.

## II. Extraktion.

Bei näherer Betrachtung stellte sich heraus, dass die Pumpschwierigkeiten wahrscheinlich zurückzuführen wären auf Eisenrost aus dem  $\text{SbCl}_3$ -Vorratsgefäß, das durch Eindringen von Wasser stark korrodiert war. Das Vorratsgefäß wurde deshalb ganz von Eisenrost befreit. Es sind jetzt weitere Versuche geplant. In Erwartung deren Resultate lassen wir noch die Daten einiger vorläufiger bereits früher ausgeführter Versuche folgen.

1. Es wurde zwei Extraktionsversuche mit Irak Rückstand angestellt. Dabei wurde besonders auf die Absatzgeschwindigkeit der Emulsion (Dicke der Emulsionsschicht) und auf die Einstellung des Extraktionsgleichgewichtes geachtet. Zur Beurteilung des Extraktionsgleichgewichtes wurden die aus dem Absetzrohr heraustretenden Raffinat- und Extraktphasen vom Lösungsmittel befreit; darauf wurden die Dichten des erhaltenen Raffinats und Extraktes bestimmt. Die Dichten wurden verglichen mit den Dichten des Raffinats und Extraktes, die erhalten wurden bei einer einstufigen Extraktion in einem Scheidetrichter, wobei die Extraktions- und Absetzzeit so lange gewählt wurde, dass Gleichgewicht bestimmt eingetreten war.

Die Resultate der Versuche sind:

### Versuch 1.

Einfuhr Grundstoff	= 5.04 kg/h )
Einfuhr $\text{SbCl}_3$	= 7.32 kg/h ) insgesamt 10.8 l/h Emulsion
Einfuhr Raffinatphase	= 3.08 kg/h )
Tourenzahl Zylindermischer	= 375 Umdreh./Min. (max. Schubspannung etwa 115 Dynen/cm <sup>2</sup> )
Extraktionstemperatur	= 76° C
Dicke Emulsionsschicht	etwa 10 cm
<sup>60</sup> Raffinat	Semitechn. App. = 0.8738 Scheidetrichter-Extraktion = 0.8707
Extrakt	" " " = 1.0180 " " " = 1.0227

### Versuch 2.

Einfuhr Grundstoff	= 5.96 kg/h )
Einfuhr $\text{SbCl}_3$	= 7.54 kg/h ) insgesamt 11.9 l/h Emulsion
Einfuhr Raffinatphase	= 3.16 kg/h )
Tourenzahl Zylindermischer	= 330 Umdreh./Min. (max. Schubspannung etwa 99 Dynen/cm <sup>2</sup> )
Extraktionstemperatur	= 76° C
Dicke Emulsionsschicht	etwa 15 cm
<sup>60</sup> Raffinat	Semitechn. App. = 0.8855 Scheidetrichter-Extraktion = 0.8900
Extrakt	" " " = 1.0265 " " " = 1.0400

Bei diesem Versuch wurde gleichzeitig das Mitgerissene durch Absetzen bestimmt. Es betrug 9.5 Vol.% Extraktphase in Raffinatphase (6.8 Vol.% Extrakt in Raffinat) und 4.6 Vol.% Raffinatphase in Extraktphase (5.1 Vol.% Raffinat in Extrakt).

Es stellte sich heraus, dass das Gleichgewicht bei der Extraktion angemessen erreicht wird und dass die Emulsion sich schnell absetzt. Nur wird ziemlich viel mitgerissen.

2. Destillationsversuch mit Raffinatphase mit und ohne Anwendung eines Rückflusses in der ersten Säule.

Die Anwendung eines Rückflusses mit Xylol in der ersten Säule hat zum Zweck zu verhindern, dass  $\text{Cl}_1$  mit überdestilliert nach der zweiten Säule. Es wurde geprüft, wie der Ölgehalt des zurückgewonnenen  $\text{SbCl}_3$  durch den Rückfluss

verändert und weiter wie die Zersetzung von  $\text{SbCl}_3$  beeinflusst wird. Als Phase wurde die aus Irak Rückstand TMC 8034 durch Extraktion mit etwa 55 Vol.-%  $\text{SbCl}_3$  erhaltene Raffinatphase verwendet. Dieser Irak Rückstand enthält, wie aus den Resultaten ersichtlich, noch sehr viel leichte Bestandteile.

Die Ergebnisse waren wie folgt:

Einfuhr Raffinatphase	= 8.2 kg/h
Einfuhr Abstreifxylol	= 3.6 l/h
Einfuhr Rückflussxylol Säule I	= 8.0 l/h
Einfuhr Rückflussxylol Säule II	= 0.7 l/h
Temperatur Einfuhr	= 200° C
Temperatur im oberen Teil der Säule I	= 155° C (ohne Rückfluss 195° C)
Temperatur im oberen Teil der Säule II	= 58° C
Temperatur am Boden der Säule II	= 137° C
Druck	= 4.7 cm Hg
Ölgehalt $\text{SbCl}_3$ mit Rückfluss	= 7.3 Gew.-%
Ölgehalt $\text{SbCl}_3$ ohne Rückfluss	= 25.0 Gew.-%
Zersetzung $\text{SbCl}_3$ mit Rückfluss	= 1.43 % )
Zersetzung $\text{SbCl}_3$ ohne Rückfluss	= 1.01 % ) bestimmt aus der aufgefangenen Menge HCl

Der Ölgehalt des zurückgewonnenen  $\text{SbCl}_3$  fällt erheblich, während die Zersetzung nicht allzuviel zunimmt.

Das im  $\text{SbCl}_3$  anwesende Öl wurde untersucht. Es ergab sich, dass 20 Gew.-% Xylol waren. Weiter konnten noch 65 Gew.-% des Öles bei einem Druck von 3.5 cm Hg und einer Dampftemperatur von max. 230° C überdestilliert werden. Dieser Teil des Öles, der also nahezu bei derselben Temperatur kocht wie  $\text{SbCl}_3$ , ist durch Rückfluss davon nicht zu trennen. Es kann geschlossen werden, dass der benutzte Irak Rückstand noch zu viel leichte Bestandteile enthält, die für den hohen Ölgehalt des  $\text{SbCl}_3$  verantwortlich sind. Abdampfen des Rückstandes ist notwendig.

Die Bereitung und Aufarbeitung von Antimonchlorid wurde fortgesetzt. Die Bereitung nach der jetzt üblichen Methode fordert viel Zeit. Es soll versucht werden, ob Bereitung von Antimonchlorid unmittelbar aus den Elementen möglich wäre. Die Apparatur für die Versuche wird gebaut.

II-B-2.

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

#### SCHMIERÖL-RAFFINAGE DURCH PERKOLATION ÜBER BAUXIT.

Wir haben die Arbeit an obigem Thema, die vor einiger Zeit wegen Personalmangel ins Stocken geriet, inzwischen wieder aufgenommen.

Nach Studium der Sachlage ist nunmehr das nachher anzugebende Arbeitsprogramm aufgestellt worden.

Sachlage.

Für die Fragestellung der ganzen Untersuchung, die eine Verbesserung eines modernen amerikanischen Verfahrens bezweckt, sei auf den ersten Monatsbericht (April 1943) verwiesen. Während der eine Hauptzweck, nämlich Perkolieren bei so hoher Temperatur, dass keine Benzinwaschung und gesonderte Benzinausdampfung aus dem Bauxit erforderlich ist, ganz erreicht werden konnte, standen der Verwirklichung des zweiten Hauptzweckes: Regeneration in situ, Schwierigkeiten bei der Regeneration im Wege. Während nämlich in einer kleinen Laboratoriumsapparatur die Regeneration (welche durch Abbrennen mit Luft bei hoher Temperatur stattfindet) glatt verlief, trat in einer semitechnischen Säule immer Aktivitätsverlust auf, als Folge von stellenweiser Überhitzung. In dieser Säule wurde jedoch gleichsam adiabatisch gearbeitet, in der Laboratoriumssäule dagegen trat ein grosser Teil der Reaktionswärme durch die Wand nach aussen. Somit ist die Frage eine ausgesprochene "Vergrösserungsfrage", die sich eng der Untersuchung II-B-11 anschliesst.

Arbeitsprogramm.

Es kommt uns so vor, dass man vorläufig auf die Anwendung der semi-technischen Apparatur, die immer einen grossen Verbrauch an Bauxit fordert, verzichten und zu der Tatsache zurückkehren soll, dass das betr. Verfahren sich im kleinen Apparat durchführen lässt.

Durch Konstruktion eines solchen Apparates mit elektrischer Wicklung und einer Isolierung, wird es möglich sein die Regeneration in kleinem Umfang auch unter adiabatischen Bedingungen zu studieren. Erst wenn sich herausgestellt hat, dass diese Arbeitsweise grundsätzlich durchführbar ist, könnte dann wieder die semi-technische Apparatur herangezogen werden. Hierdurch könnte eine erhebliche Ersparung an Bauxit (der durch eine umständliche Behandlung mit Salzsäure eisenfrei zu machen ist !) und an Ölmaterial erzielt werden.

Eins der ersten Probleme, die sich nun hierbei auftun, ist die Frage, ob der Bauxit unter dem Einfluss von Rauchgasen vielleicht - ebenso wie unter dem Einfluss von Dampf - leicht rekristallisiert. Sollte dies nicht der Fall sein, so hätte die Untersuchung von Rauchgasen als Kühlgas in der vorgeschlagenen kleinen adiabatischen Apparatur Zweck.

Diese Untersuchung nach der Wirkung von Rauchgasen kann sehr gut in der bestehenden kleinen Säule vorgenommen werden.

Ausserdem möchten wir darin die Versuche wiederholen, die zu der grundsätzlichen Erkenntnis geführt haben, dass Regeneration in situ möglich ist. Dabei können dann Bauxitmuster vor und nach der Verwendung und an verschiedenen Stellen in der Säule genommen werden, um Material für röntgenographische Untersuchung zur Verfügung zu bekommen.

Schliesslich wollen wir die Regeneration des Bauxits vornehmen in gleicher Weise, wie die der Spaltkatalysatoren in der Ölindustrie, nämlich in einem Salzbad als Kühlmedium. Man verfügt heute im Nitrat-Nitritbad nach Dupont über eine Flüssigkeit, mit der man Temperaturen von 150 - 550° C einstellen kann, indem immer eine sehr gute Wärmeübertragung von Metallrohrwand auf Badflüssigkeit möglich ist. Um auch diese Möglichkeit zu seiner Zeit überprüfen zu können, dient ein anderer Apparat konstruiert zu werden, bestehend aus einer in ein Salzbad gestellten Perkolationsssäule. Da Berechnung des zulässigen Rohrdurchmessers beim vorliegenden, nichtstationären Problem nicht möglich ist, musste man eine Anzahl Röhren mit steigendem Durchmesser für die Versuche benutzen.

## II-B-3.

## VERBESSERUNG VON EXTRAKTIONSVERFAHREN.

In der Berichtsperiode wurden keine Untersuchungen vorgenommen. Das betreffende Personal war bei II-B-1 eingeschaltet.

## II-B-4.

## KONSTITUTIONSERMITTLUNG VON MINERALÖLEN DURCH SPEKTRALANALYSE.

Raman-Analyse.

Die im vorigen Monatsbericht angekündigten Apparaturänderungen, die zur Steigerung der optischen Homogenität der Flüssigkeit im Gefäss nötig waren, kamen im vergangenen Monat grossenteils fertig. Diese Änderungen beziehen sich hauptsächlich auf eine bessere Kühlung des Gefässes, wodurch die Temperatur des Spektographen auch während der Aufnahme konstant gehalten werden kann. Dies ist erreicht durch Anbringen einer weiteren Kühlwasserschicht zwischen dem Gefäss und dem Mantel mit  $\text{NaNO}_2$ -Lösung, erforderlichlich zum Absorbieren des unerwünschten Teiles des Quecksilberlampespektrums, wozu also ein doppelt ummanteltes Gefäss zu konstruieren war.

Zunächst wird diese Apparatur für zum Rhenania-Plan ressortierende Arbeiten benutzt werden, worüber gesondert berichtet wird. Während dieser Zeit wird hier kein Bericht erstattet werden.

II-B-5.

## MESSUNG VON GAS-FLÜSSIGKEITSGLEICHGEWICHTEN.

Gas-Flüssigkeitsgleichgewichte von Kohlenwasserstoff-Schwefeldioxyd-Gemischen.

Näheres Studium der bisher bestimmten Daten ergab, dass diese, zusammen mit dem bestehenden Schrifttum, die Lücken in unseren Kenntnissen betr. die Löslichkeit von  $\text{SO}_2$  in verschiedenen Ölfraktionen bei atmosphärischem Druck für unsere Zwecke genügend ausfüllen, indem sich durch Extrapolation auch die erforderlichen Daten bei naheliegenden Drucken ableiten lassen. Wir werden noch wohl eine Versuchsreihe bei 6 Atm. Druck nötig haben, mit zur Kontrolle auf die Richtigkeit der angewandten Extrapolationen. Die bisher benutzte Messapparatur ist jedoch nicht geeignet für höhere Drucke, so dass wir eine druckfeste neue Apparatur entwerfen müssten, die nunmehr im Bau begriffen ist.

-----

II-B-6.

STUDIUM ZUR HERSTELLUNG HOCHWERTIGER  
SCHMIERFETTE UNTER BERÜCKSICHTIGUNG  
DES EINFLUSSES DER KOMPONENTEN UND  
DER ARBEITSBEDINGUNGEN.1. Der Einfluss des Rezeptes auf die Eigenschaften von Kalkfetten: Einfluss der Kettenlänge der benutzten Fettsäuren.

In der Standardlaboratoriumsapparatur wurden Fette gekocht aus Fettsäuremischungen mit verschiedenen Jodzahlen von:

- a. Stearinsäure ( $\text{C}_{18}$ ) + Ölsäure
- b. Palmitinsäure ( $\text{C}_{16}$ ) + Ölsäure
- c. Myristinsäure ( $\text{C}_{14}$ ) + Ölsäure
- d. Laurinsäure ( $\text{C}_{12}$ ) + Ölsäure
- e. niedrigeren Fettsäuren als Laurinsäure + Ölsäure.

Jedesmal wurden Fette mit verschiedenen Säuregraden bereitet.

Die Resultate können wir wie folgt zusammenfassen:

Fette aus niedrigeren Fettsäuren als Laurinsäure können nicht bereitet werden.

Mit Laurinsäure-Ölsäuremischungen mit einer Jodzahl von etwa 60 bekommt man nur dann gute Fette wenn der Säuregrad einen bestimmten Minimumwert überschreitet (nämlich 0.6 %). Produkte mit einem niedrigeren Säuregrad sind körnig.

Bei Fetten aus Myristinsäure und Ölsäure liegt der niedrigste Säuregrad bei etwa 0.1 %.

Bei Fetten aus Palmitinsäure-Ölsäure und aus Stearinsäure-Ölsäure besteht eine solche Mindestgrenze nicht; man kann damit auch gute alkalisch eingestellte Fette bereiten.

Weiter kann bemerkt werden, dass je nachdem die angewandten gesättigten Fettsäuren eine längere Kette haben, das Mischverhältnis mit Ölsäure unbedenklich innerhalb weiterer Grenzen variiert werden kann.

Wenn man also in der Praxis einem Grundstoff für die Fettbereitung begegnet, in dem man auf Grund der Säurezahl die Anwesenheit niederer Fettsäure vermutet, so berücksichtige man die Notwendigkeit die mit diesen Fettsäuren zu bereitlebenden Fette stark sauer einzustellen. Dies ist z.B. der Fall bei manchen Palmfettsäuren.

## 2. Kolloidchemische Untersuchung.

Die Messungen mit dem Plastometer werden fortgesetzt.

-----

II-B-7.

ENTWICKELN VON ANALYSENMETHODEN FÜR KOHLENWASSERSTOFFGEMISCHE AUS DEM SCHMIERÖLGEBIET: GRUPPENANALYSE UND STRUKTURANALYSE ZUR AUFKLÄRUNG DER CHEMISCHEN KONSTITUTION VON SCHMIERÖLEN.

### 1. Sammlung repräsentativer Erdölfractionen.

Die Hydrierungs- und Entaromatisierungsarbeiten der Erdölfractionen wurden im vergangenen Monat fortgesetzt; neue Gesichtspunkte haben sich hierbei nur insofern aufgetan, dass sich herausstellte, dass die geplante Entaromatisierung mittels Adsorption an Terrana und Nickel-auf-Kieselgur in den meisten Fällen unvollständig blieb, so dass wir gezwungen sind verschiedene hydrierte Fractionen völlig zu entaromatisieren durch abermalige Hydrierung mit viel Katalysator und Unterlassung der Extraktion.

Vorbereitungen wurden getroffen zur partiellen Verdampfung der Destillationsrückstände mit einer nach Angaben von Prof. Waterman konstruierten Filmdestillationsanlage.

### 2. Exakte Gruppenanalyse der Erdölfractionen.

Die im vorigen Bericht erwähnte geringe Spaltung bei der Hydrierung veranlasste uns dazu uns zuerst näher über den Verlauf der N-, S- und O-Gehalte der Erdölfractionen während der Hydrierung zu orientieren.

Zur Bestimmung des Stickstoffgehaltes benutzen wir die Dumas-Methode; in etwas abgeänderter Form ergab diese eine Genauigkeit von  $\pm 0.02\%$ . Es stellte sich heraus, dass der Stickstoffgehalt der nicht-hydrierten Fraktionen der Sammlung immer niedrig war (höchstens  $0.2\%$ ), dass aber die Vorhydrierung diesen Stickstoffgehalt nicht völlig beseitigt.

Die Bestimmung des Schwefels ist im Gange.

Der Sauerstoffgehalt soll indirekt aus der Summe von H-, C-, S- und N-Gehalt abgeleitet werden.

Die genaue C- und H-Bestimmung in den durch Sulfonierung entaromatisierten Fraktionen ist fortgesetzt worden. Da die von uns entwickelte sehr genaue Methode viel Zeit nimmt, beschäftigten wir uns auch mit der Möglichkeit, die C- und H-Bestimmungen in kürzerer Zeit aber mit einer nur wenig geringeren Genauigkeit zu machen. Es hat sich herausgestellt, dass eine Genauigkeit von etwa  $0.05\%$  im Wasserstoffgehalt erreichbar ist in etwa der Hälfte der Zeit, die für eine sehr genaue Bestimmung ( $\pm 0.02$  bis  $0.03\%$ ) benötigt ist. Dies ist wichtig, weil eine Genauigkeit von  $\pm 0.05\%$  auch bei unserer genauen Gruppenanalyse in vielen Fällen (z.B. Analyse von verschiedenen nicht-aromatfreien Ölen der Sammlung) hinreicht; überdies ist eine ziemlich schnelle Methode mit derartiger Genauigkeit von allgemeinem Nutzen in unsrem Laboratorium.

### 3. Prüfung und Verbesserung der Waterman-Ringanalyse.

Für viele Fraktionen im höheren Molekulargewichtsgebiet ist es nicht möglich die spezifische Refraktion (zu berechnen aus Dichte und Brechungsexponent) bei  $20^\circ\text{C}$  zu bestimmen, sondern muss eine höhere Temperatur (z.B.  $70^\circ\text{C}$ ) gewählt werden. Die spezifische Refraktion bei  $20^\circ$  wird dann berechnet aus der bei  $70^\circ$ , unter Annahme eines Temperaturkoeffizienten, die von Waterman und Mitarbeitern auf  $2.5 \times 10^{-5}$  pro  $^\circ\text{C}$  gestellt wurde.

Wir haben nun Dichte und Brechungsexponent für etwa 10 verschiedene Fraktionen unsrer Sammlung, variierend in Molekulargewicht und Zusammensetzung, bei  $20^\circ$  und  $70^\circ$  bestimmt und daraus die Temperaturkoeffizienten von Dichte, Brechnungsexponent und spezifischer Refraktion berechnet. Als Resultat ergab sich, dass der Betrag von  $2.5 \times 10^{-5}$  pro  $^\circ\text{C}$  für die spezifische Refraktion ein für alle Fraktionen annehmbarer Mittelwert ist.

### 4. Strukturanalyse der im Öl vorkommenden Kohlenwasserstoffe.

Bei der weiteren Entwicklung der geplanten Apparatur für die Messung der Strömungsdoppelbrechung wurden die Quarzfenster durch zwei planparallele Glasringe ersetzt, während eine verbesserte Lagerung des rotierenden Aussenzylinders eine gute Schmierung und eine spezielle Kühlung möglich machen soll.

Die orientierenden Messungen zur chromatographischen Analyse von Schmierölkohlenwasserstoffen über aktive Tonerde wurden fortgesetzt. Als geeignetste Korngrösse erwies sich eine Mischung von zwei  $Al_2O_3$ -Fraktionen, ASTM > 325 und ASTM 200-325 (Sieböffnungen 0.044, bzw. 0.074 und 0.044 mm); es wurden vier Säulen hergestellt mit  $Al_2O_3$  in dieser Körnung, resp. nicht erhitzt und erhitzt auf 600, 700 und 900° C. Messungen mit n.Hexatria-  
kontan in einer Konzentration von 5 g/l gelöst in Cyclohexan sind im Gange.

II-B-8.

VORHERSAGUNG ÜBER SPALTEIGNUNG VON  
MINERALÖLEN AUF GRUND GEWISSER PHYSI-  
KALISCHER KONSTANTEN.

Wir studierten jetzt den Zusammenhang zwischen den Viskositäten und den aus Dichte und mittlerem Siedepunkt berechneten "Kennziffern" von etwa 50 Erdölfraktionen.

Es ergab sich einen eindeutigen Zusammenhang zwischen diesen Grössen in dem Sinne, dass die aus Viskosität und Dichte berechenbaren Kennziffern ziemlich gut (als Regel innerhalb  $\pm 0.2$  Einheiten) übereinstimmen mit den Kennziffern, berechnet aus Dichte und mittlerem Siedepunkt. Umgekehrt ist aber die Vorhersagung der Viskosität aus Dichte und mittlerem Siedepunkt im allgemeinen nicht mit genügender Genauigkeit möglich: Fehler von etwa 50 % sind nicht selten.

Ein Bericht über diese Arbeit ist in Vorbereitung.

II-B-9.

VERBESSERUNG VON PHYSIKALISCHEN TRENNUNGS-  
METHODEN FÜR KOHLENWASSERSTOFFE AUS DEM  
BENZINGEBIET.

1. Entwicklung von Rektifikationsanlagen für den  
Laboratoriumgebrauch.

Die Fenske-Kolonnen von 3 Meter Höhe, die in den vorigen Monaten eingehend geprüft wurde und für deren Bödenzahl unter optimalen Bedingungen 110 gefunden wurde, hat als Nachteil einen ziemlich grossen "Holdup" (Flüssigkeitsinhalt der Kolonne während der Operation), nämlich etwa 100-130 cm<sup>3</sup>.

Wir bauten deshalb eine neue Fenske-Kolonnen von 1 Meter Höhe und 1.5 cm Durchmesser, mit dem Zweck den Faktor "Holdup pro theoretischen Boden" beträchtlich zu erniedrigen. Bödenzahlbestimmungen, ausgeführt mit dem auch früher gebrauchten binären Gemische von n.Heptan und Methylcyclohexan, ergaben einen optimalen Wert von 60.

Der Holdup wurde noch nicht bestimmt, kann vorläufig auf etwa 25-30 cm<sup>3</sup> geschätzt werden. Die 1 Meter Fenske-Kolonne ist deshalb für Laboratoriumsarbeiten eine wertvolle Erweiterung unsrer Kolonnen-Sammlung.

Es fällt auf, dass die 3 Meter Kolonne eine viel niedrigere Bödenzahl hat als drei Mal die Bödenzahl der 1 Meter Kolonne. Zur Erklärung dieser, auch im Schrifttum zuweilen erwähnten, Tatsache der relativen Bödenzahlerniedrigung bei Verlängerung der Kolonne hat Kirschbaum zwei Behauptungen hervorgehoben:

1. Die Verteilung der herunterströmenden Flüssigkeit über die Kolonnenfüllung wird mit Zunahme der Kolonnenlänge ungünstiger: die Flüssigkeit hat die Neigung sich an die Wand anzuhaufen;
2. In den extremen Teilen des Flüssigkeit-Dampf-Gleichgewichtes eines binären Gemisches ist pro theoretischen Boden eine grössere Flüssigkeit-Dampf-Kontaktfläche, also eine grössere Länge der Kolonnenfüllung, nötig als im Mittelgebiet.

Die zweite Behauptung haben wir in unsrer 1 Meter Kolonne geprüft durch Bödenzahlbestimmungen bei sehr verschiedenen Kolben- und Rückflusszusammensetzungen. Bei Kolbenzusammensetzungen von 3.5 bis 42.2 % n.Heptan und dazu gehörigen Rückflusszusammensetzungen von 64.8 bis 96.8 % n.Heptan variierte die Bödenzahl ziemlich willkürlich zwischen 55 und 60. Nur ein Versuch mit einer Kolbenzusammensetzung von 77.3 % n.Heptan und dazu gehörigen Rückflusszusammensetzung von 99.2 % n.Heptan ergab eine etwas niedrigere Bödenzahl (53).

Die zweite Behauptung Kirschbaums scheint also ungenügend zur Erklärung der relativ niedrigen Bödenzahlen langer Kolonnen.

Zur Prüfung der ersten Behauptung Kirschbaums bauten wir eine neue 1 Meter Kolonne, deren Packung zweimal durch eine Art Düse zur Zentrierung der herabströmenden Flüssigkeit unterbrochen wurde. Die Kolonne wurde von aussen durch Dampf von kochendem n.Heptan geheizt. Orientierende Messungen ergaben Bödenzahlen von 73-80, also eine wichtige Verbesserung ! Diese Messungen werden noch fortgesetzt.

-----

II-B-10.

ERHÖHUNG DES KLOPFWERTES VON  
KRAFTSTOFFEN DURCH ISOMERISA-  
TION UND DEHYDRIERUNG.

Wegen Erkrankung des Berichtabfassers wird der Bericht auf nächsten Monat verschoben.

II-B-11. -BERECHNUNG DER GRUNDLAGEN FÜR DIE  
 ÜBERTRAGUNGEN CHEMISCHER REAKTIONEN,  
 INSBESONDERE KATALYTISCHER REAKTIONEN,  
 VOM LABORATORIUM IN DIE PRAXIS.

Wegen Erkrankung des Berichtabfassers wird  
 der Bericht auf nächsten Monat verschoben.

-----

II-B-12. PHYSIKALISCH-CHEMISCHE UNTERSUCHUNGEN  
 ÜBER KATALYSE UND KATALYSATOREN.

1. UNTERSUCHUNGSTHEMA:

Messung der Oberfläche einiger Kupfer-Magnesium-  
 oxyd-Katalysatoren.

ZUSAMMENFASSUNG DER UNTERSUCHUNG:

Die im vorigen Bericht beschriebenen Katalysatoren  
 wurden in einem Luftstrom auf 500° C während 4 Stunden  
 erhitzt, doch noch nicht reduziert. Im Oxydstadium wurden  
 jetzt die Oberflächen gemessen, indem bei 90.5° K die  
 Adsorptionsisothermen für Argon bestimmt wurden.

Wir fanden folgende Werte:

Geplante Zusammen- setzung. Mol.Ver- hältnis Cu:Mg	Oberfläche in m <sup>2</sup> /g
0 : 10	104
1 : 9	163.5
1 : 4	127.5
1 : 1	97.5
4 : 1	55
9 : 1	32

Bemerkenswert ist, dass die Oberfläche einiger  
 Mischkatalysatoren (1/9 und 1/4) wesentlich grösser ist  
 als die von Magnesiumoxyd. Hier konnte vielleicht eine  
 wechselseitige Dispergierung der Oxyde stattfinden.  
 Um dies näher zu betrachten und die Reproduzierbarkeit  
 der Katalysatorherstellung zu überprüfen, werden wir noch  
 einige Katalysatoren in diesem Gebiet herstellen  
 (z.B. 1/7, 1/8, 1/9.5, 1/10) und deren Oberflächen messen.

Die Analysen der Katalysatoren sind noch nicht  
 alle fertig; sobald wir darüber verfügen, werden wir die  
 Oberfläche als Funktion der Zusammensetzung im Schaubild  
 geben.

## 2. UNTERSUCHUNGSTHEMA:

Bestimmung der katalytischen Aktivität der Katalysatoren für die Hydrierung von Olefinen ( $C_5-C_8$ ).

### ZUSAMMENFASSUNG DER UNTERSUCHUNG:

Wie schon im vorigen Bericht erwähnt wurde, verliefen vorläufige Versuche sehr unbefriedigend: es fand entweder keine oder fast keine Hydrierung statt! Eine Überprüfung der Apparatur mit Nickel-auf-Kieselgur als Katalysator zeigte, dass diese einwandfrei arbeitete und dass somit die Ursache in unseren Kupfer-Magnesiumoxydkatalysatoren zu suchen wäre. In einer anderen Apparatur wurden diese darum untersucht auf die Hydrierung von Äthylen und Butylen, wobei es sich herausstellte, dass diese Olefine sehr schnell und vollständig an unseren Kontakten hydriert wurden. Es liegt hier somit der merkwürdige Tatbestand vor, dass niedere Olefine rasch und vollständig, höhere kaum oder überhaupt nicht in Gasphase an Kupfer-Magnesiumoxyd-Kontakten hydriert werden.

### GEPLANTE WEITERE UNTERSUCHUNG:

Wir werden untersuchen inwieweit es dennoch möglich ist höhere Olefine über unsere Kontakte zu hydrieren bei Anwendung von Druck (Versuche im Autoklav). Es wird weiter untersucht werden inwiefern der Magnesiumoxydzusatz zum Kupfer wesentlich ist für das Auftreten der beschriebenen Anomalien.

## 3. UNTERSUCHUNGSTHEMA:

Die röntgenographische Untersuchung der Kupfer-Magnesiumoxyd-Katalysatoren.

### ZUSAMMENFASSUNG DER UNTERSUCHUNG:

Damit es möglich sei die verschiedenen Komponenten in den Mischkatalysatoren einwandfrei zu determinieren, wurden zuerst vergleichende Aufnahmen nach Astbury und Präzisionsaufnahmen nach Straumanis von den Oxyden und Hydroxyden des Kupfers und des Magnesiums angefertigt. Diese Aufnahmen wurden ausgemessen und die erhaltenen Daten tabelliert. Unterdessen wurde mit der Anfertigung der Aufnahmen von Mischkatalysatoren angefangen.

### GEPLANTE WEITERE UNTERSUCHUNG:

Vermessen und Deuten der Aufnahmen von Mischkatalysatoren.

Olefinverhältnissen von etwa 4 und 10. Der Arbeitsdruck wurde soviel wie möglich auf 250 Atm. eingestellt. Wir bestimmten die Menge Alkylierungsprodukte bei einer Reaktionsdauer von  $1\frac{1}{2}$  Stunde (in welcher Zeit die vom Bleitetraäthyl verursachte Drucksenkung beendet war) als Funktion der Temperatur. Bei einem Paraffin:Olefinverhältnis von 4 wurde somit durch die induzierende Wirkung des Bleitetraäthyls die Temperatur, wobei thermische Alkylierung auftrat, um etwa 20° C erniedrigt, indem aus den Ausbeuteziffern hervorging, dass wir es hier mit einer durchschnittlichen Ausbeute pro Äthylradikal <sup>1)</sup> von etwa 25 zu tun hatten. Die Zusammensetzung des gebildeten Alkylats erfährt aber durch die Wirkung des Bleitetraäthyls keine merkbare Änderung. Bei einem Paraffin:Olefinverhältnis von 10, einem Verhältnis, wobei die Alkylierung vollständiger ist, ist der Einfluss des Bleitetraäthyls etwas geringer. Sowohl die thermische wie die induzierte Alkylierung verlaufen bei diesem Verhältnis erst bei höherer Temperatur (Anfang bei etwa 350° C). Vielleicht liegt darin die Ursache, dass das Bleitetraäthyl einen geringen Effekt hat, da die Zersetzungstemperatur bedeutend niedriger liegt.

Die Untersuchung wird bei höheren Drucken fortgesetzt werden, indem gleichzeitig nach einem besseren Kettenanreger gesucht werden wird. Wir haben dabei besonders verschiedene Azoverbindungen im Auge, von denen bekannt ist, dass sie bei Zersetzung freie Radikale abtrennen.

II-B-15.

UNTERSUCHUNG NACH DER KORROSIVEN WIRKUNG  
VON ERDÖLNAPHTHENSÄUREN AUF METALLE.

Infolge Erkrankung des betr. Laboranten konnten diesen Monat keine Versuche angestellt werden.

II-B-16.

GASANALYSE DURCH DESORPTION.

Vorigen Monat berichteten wir über Trennungsversuche mit Propen-Isobutan Gemischen, bei Atmosphärendruck strömend über gekühlte aktive Tonerde. Es stellte sich heraus, dass das Verhältnis  $C_3 / (C_3 + C_4)$  im durchgelassenen Gase während der ersten 20 Minuten grösser als 90 % sein konnte. Diese Anreicherung des Propens kann für präparative Zwecke sehr wertvoll sein; für unser analytisches Ziel ist sie jedoch ungenügend.

Wiederholung derselben Versuche, ausgeführt mit Kieselsäuregel und mit aktiver Kohle statt aktiver Tonerde als Adsorbens, ergab noch weniger günstige Resultate. Isothermmessungen bei 0° C und Isobarmessungen bei 1 Atm. (siehe beigegebene Figur) stellten dann heraus, <sup>1)</sup> welchen Begriff wir künftig mit dem Ausdruck "Anregerausbeute" andeuten werden.

II-B-13.

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

In der Berichtsperiode wurde keine weitere experimentelle Arbeit an diesem Gegenstand ausgeführt; die Zusammensetzung des Schlussberichtes betr. diese Untersuchung hatte guten Fortgang. Möglicherweise wird sich dann die Notwendigkeit einiger ergänzender Versuche dann noch geltend machen; übrigens betrachten wir diese Untersuchung als beendet.

Eine kurze Zusammenfassung der Schlussfolgerungen, zu denen die Untersuchung geführt hat, werden wir nach der Fertigstellung des Schlussberichtes formulieren.

II-B-14.

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

Wie aus dem vorigen Bericht hervorgeht, ist die durch molekularen Sauerstoff induzierte Polymerisation von Propen, die bei 140° C und 140 Atm. Druck verläuft, nicht derart, dass von einem günstigen Kettenanreger die Rede sein kann. Es ist nicht unmöglich, dass molekularer Sauerstoff wohl bei sehr hohen Drucken ein guter Kettenanreger ist, aber diese Versuche kommen vorläufig nicht in Frage.

Inzwischen wurden bedeutend bessere Ergebnisse erzielt bei Anwendung von Bleitetraäthyl als Kettenanreger. Aus einer Veröffentlichung von Cramer (J. Am. Chem. Soc. 56, 1234 (1934)) ist nämlich bekannt, dass das Bleitetraäthyl bei Erhitzung auf 260° C Äthylradikale abtrennt, die imstande sind die Polymerisation von Äthen zu bewerkstelligen. Bei diesen Versuchen von Cramer fand die Reaktion in benzolischer Lösung unter Druck statt.

Bei der anlässlich dieser Veröffentlichung angestellten Untersuchung verlief die Polymerisation von Propen bei 300° C und 200 Atm. Druck mit einer Ausbeute pro Äthylradikal (wobei wir voraussetzen, dass 1 Mol. Bleitetraäthyl 4 Äthylradikale gibt) von 40. Die Wirkung des Bleitetraäthyls bestand darin, dass unter den gewählten Versuchsbedingungen die Temperatur, wobei die thermische Polymerisation verläuft, um etwa 30° C erniedrigt scheint, d. h. dass in Gegenwart des Bleitetraäthyls die Ausbeute nach 1½ Stunden der einer um 30° höher verlaufenden rein thermischen Reaktion gleich ist.

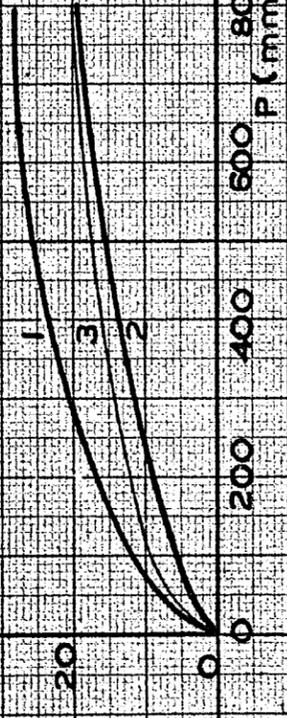
Beiden danach ausgeführten Alkylierungsversuchen mit Bleitetraäthyl als Kettenanreger arbeiteten wir hauptsächlich mit Mischungen von Propen und Isobutan mit Paraffin:

**AKTIVE TONERDE**

80 g (cm<sup>3</sup> 20°/760 mm pro Gramm Adsorbens) 80 g

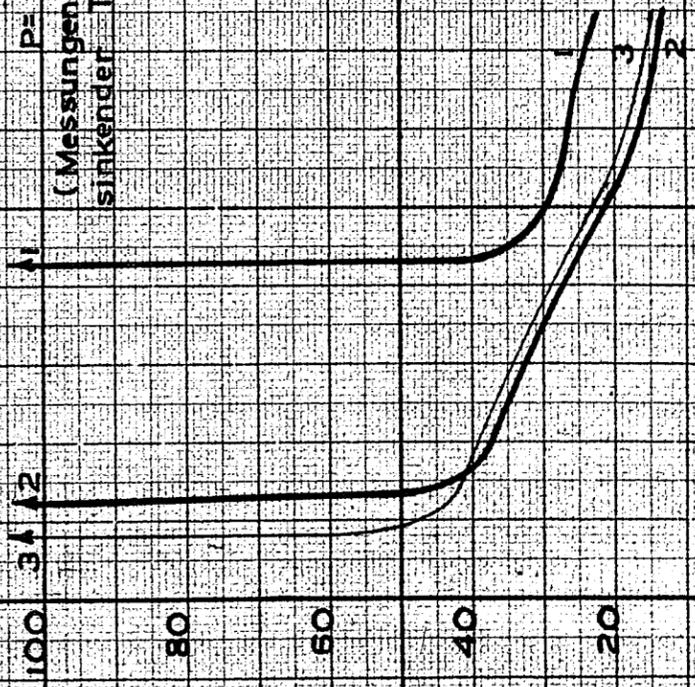
- 1. ISOBUTAN
- 2. PROPAN
- 3. PROPEN

t = 0°C



120 g (cm<sup>3</sup> 20°/760 mm pro Gramm Adsorbens)

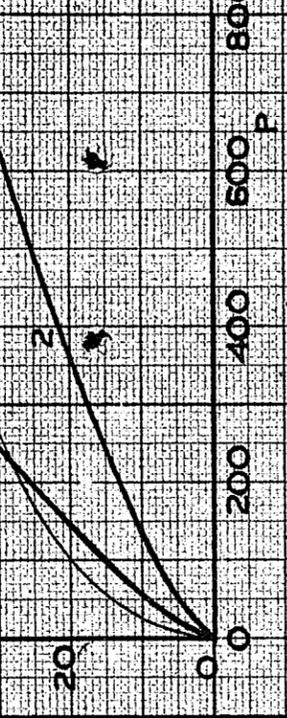
P = 760 mm  
 (Messungen bei sinkender Temperatur)



**KIESEL-SÄUREGEL**

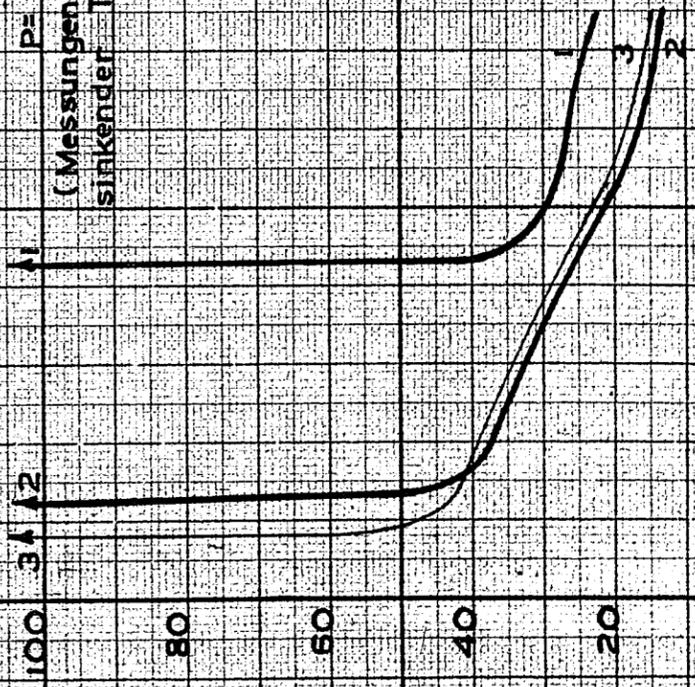
80 g (cm<sup>3</sup> 20°/760 mm pro Gramm Adsorbens) 80 g

t = 0°C



120 g (cm<sup>3</sup> 20°/760 mm pro Gramm Adsorbens)

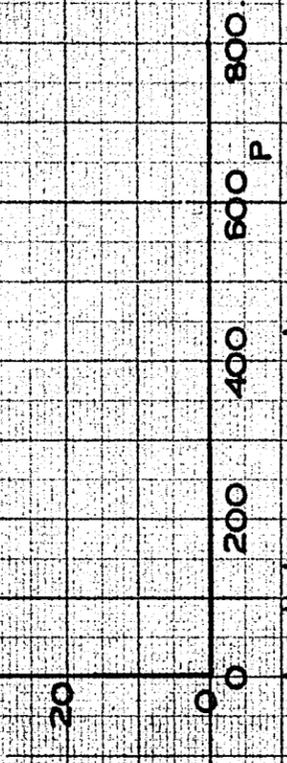
P = 760 mm



**AKTIVE KOHLE**

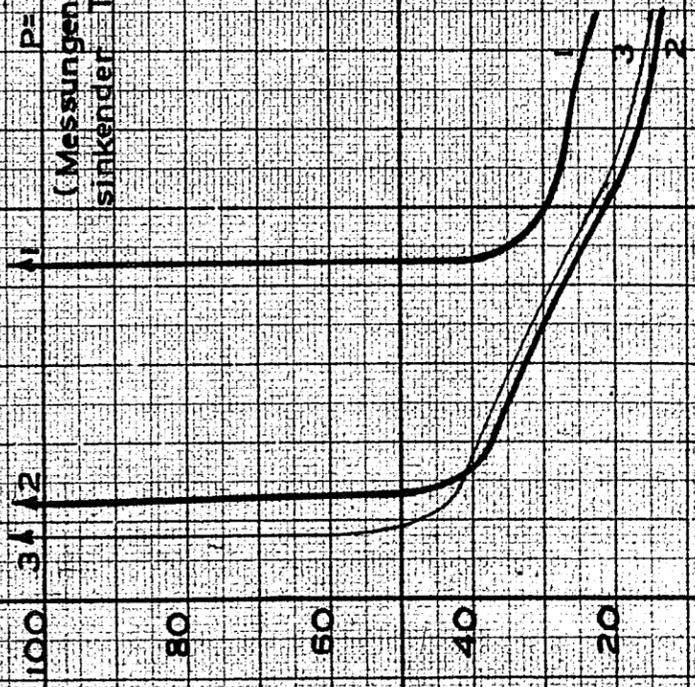
80 g

t = 0°C



120 g (cm<sup>3</sup> 20°/760 mm pro Gramm Adsorbens)

P = 760 mm



dass Propen von Kieselsäuregel und aktiver Kohle viel stärker adsorbiert wird als Propan, wodurch die schlechte Trennung von Propen und Isobutan über diesen beiden Adsorbentien erklärt wird. Für die Trennung von Propan und Isobutan wäre Kieselsäuregel vielleicht noch etwas besser als aktive Tonerde; die aktive Kohle adsorbiert alle drei Gase bei 0° C und 1 Atm. so stark, dass für Trennungen viel höhere Temperaturen oder viel niedrigere Drucke angewandt werden müssen.

Da die Trennungen mittels Adsorption bei Atmosphärendruck bisher wenig befriedigende Resultate ergaben, entschlossen wir uns das Gebiet der sehr niedrigen Drucke eingehender zu untersuchen und eine dazu geeignete neue Apparatur zu bauen.

Während des Baues dieser neuen Apparatur haben wir mit der alten Apparatur (die wir für die Messungen der Isothermen und Isobaren anwandten) einige orientierende Trennungsversuche mit einem Propen-Isobutan-Gemisch bei niedrigem Druck ausgeführt. Das Gemisch wurde bei niedriger Temperatur völlig an aktive Tonerde adsorbiert und nachher durch allmähliche Steigerung der Temperatur bei einem mittlerem Druck von etwa 1 mm desorbiert und fraktionsweise analysiert. Die Trennung war jedoch sehr unscharf. Wiederholung des selben Versuches in Abwesenheit von Adsorbens im gekühlten Rohr gab weit bessere Resultate:

Trennungsversuche mit einem Propen-Isobutan-Gemisch (1 : 1).  
Eingelassene Gasmenge: 37 cm<sup>3</sup> (20°/760 mm).

abgepumpte Gasmenge in % des Totals	abgepumpte Propenmenge in % des Totals, bei			
	idealer Trennung	Trennung durch <u>Verdampfung</u> bei etwa 1 mm; Temp. etwa - 140 bis - 100 ° C	Trennung durch <u>Desorption</u> aus 1 g Tonerde bei etwa 1 mm; Temp. etwa -120 bis - 20 ° C	totaler Abwesen- heit von Trennung
0	0	0	0	0
10	20	13	16	10
20	40	37	32	20
30	60	55	46	30
40	80	73	59	40
50	100	90	70	50
60	100	97	80	60
70	100	99	88	70
80	100	100	94	80
90	100	100	98	90
100	100	100	100	100

Eine nähere Betrachtung der Adsorptionsisothermen von Propen und Isobutan an Tonerde lehrt aber, dass bei fallendem Druck die Adsorption von Isobutan relativ stärker abnimmt als die des Propens. Dadurch ist das Propen-Isobutan-Gemisch weniger geeignet für Trennungsversuche mittels Desorption bei niedrigen Drucken. Im neuen Apparat werden

wir denn auch an erster Stelle die Trennung von Propan und Isobutan untersuchen.

Die Trennung von Propan und Isobutan durch Verdampfung bei niedrigem Druck (etwa 1 mm) ist schon ziemlich weitgehend. Hoffentlich wird die neue Apparatur durch einige spezielle Massnahmen, worüber wir folgenden Monat berichten wollen, noch wesentlich bessere Resultate ergeben können.

-----

II-B-17.

BEREITUNG VON STRASSENBAUBITUMINA AUS  
PARAFFENHALTIGEN BITUMINA.

UNTERSUCHUNGSTHEMA:

Beantwortung der Frage, wieviel Paraffin höchstens in Asphaltbitumina für Strassenbauzwecke zulässig ist.

Es wurden bereits einige niederländisch-indische Asphaltmuster mit sehr hohem Paraffingehalt (10 - 35 %) geprüft. Es stellte sich heraus, dass diese in Asphaltmörtelmischungen einen zu geringen Widerstand gegen plastische Deformation zeigten, so dass derartige Asphalte nicht als Bindemittel für Strassenbauzwecke in Betracht kommen.

ZUSAMMENFASSUNG DER UNTERSUCHUNG:

Die Erfahrung mit den im Junibericht erwähnten Versuchen hat dazu geführt die weitere Untersuchung über dieses Thema auf breiterer Grundlage fortzusetzen.

Mehrere Bitumina werden nunmehr mit variablen Mengen verschiedener Paraffine gemischt. Diese Mischungen werden als Bindemittel für Asphaltmörtelmischungen verwendet, die mit Hilfe der Zellen- und Druckprobe untersucht werden.

Die Prüfung eines venezolanischen Bitumens, mit einem harten Paraffin gemischt, führte zu der Folgerung, dass die zulässige Menge Paraffin im Bitumen abhängig ist vom Typus der Konstruktion und mit höherer Stabilität des Strassendecktypus grösser wird. So verträgt Asphaltbeton ein Bindemittel mit mehr Paraffin als Asphaltmörtel.

Eine nun angefangene Untersuchung, wobei ein indisches Bitumen mit demselben Paraffin genommen wurde, ergab, dass dieses Bitumen weniger Paraffin verträgt als das genannte venezolanische Bitumen.

Aus Druckproben ging hervor, dass der Paraffinzusatz zum venezolanischen Bitumen einen ungünstigen Einfluss auf die mechanische Stärke der Adhäsie des Binde-

mittels an der Aggregatoberfläche hat.

Dies prägt sich am meisten aus bei niedrigeren Temperaturen.

Die Deformierbarkeit der Mischung wird jedoch vom Paraffinzusatz nicht beeinflusst.

GEPLANTE UNTERSUCHUNG:

Die Untersuchung wird fortgesetzt mit dem Zweck Anforderungen aufzustellen, denen bei der Bereitung von Bitumina genügt werden soll.

II-B-18.

HERSTELLUNG VON GASÖLEN AUS SCHWEFEL-  
REICHEN PARAFFINISCHEN ROHÖLEN DURCH  
DRUCKHYDRIERUNG.

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

II-B-19.

ANLAGERUNG VON METHAN AN ERDÖLRÜCK-  
STÄNDE 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.                    I D E N T I F I Z I E R U N G   V O N   V E R S C H M U T Z U N G S -  
P R O D U K T E N   I N   V E R B R E N N U N G S M O T O R E N .

UNTERSUCHUNGSTHEMA:

Verbesserung der Molekulargewichtsbestimmung nach Rast zur Anwendung auf unsere Verschmutzungsprodukte aus dem Motor.

Zu den von uns zur Identifizierung der verschiedenen Verschmutzungsprodukte benutzten Methoden gehört, ausser den in vergangener Zeit angewandten Bestimmungen von Säurezahl, Verseifungszahl, Elementaranalyse (wobei besonders der Sauerstoffgehalt von Belang ist) und Löslichkeit in einer grossen Anzahl verschiedener Lösungsmittel, auch die Bestimmung des Molekulargewichts.

Es wurde nun in den letzten Jahren vom Laboratorium die Molekulargewichtsbestimmung mittels der Siedepunktserhöhung von Benzol zu einer Präzisionsmethode ausgearbeitet. Diese Methode ist jedoch für sauerstoffhaltige Produkte - die sich eher zu Assoziation neigen als die Kohlenwasserstoffe an sich - weniger zuverlässig. So ergeben Palmitinsäure und dgl. einen zweimal zu hohen Betrag für das Molekulargewicht. Ausserdem ist die Löslichkeit in Benzol der in Betracht kommenden oxydierten Kohlenwasserstoffe aus dem Schmierölgebiet zu gering.

Aus diesen Gründen musste für die Verschmutzungsprodukte, die teilweise stark sauerstoffhaltig sind, nach einem anderen Lösungsmittel umgesehen werden. Wir wählten dazu Kampher nach der Methode von Rast, der das Molekulargewicht durch die Gefrierpunktserniedrigung von Kampher bestimmt; (die üblichere Bestimmung in Naphtalin scheiterte an ungenügender Löslichkeit in diesem Stoff).

Es war jedoch bekannt, sowohl aus eigener Erfahrung wie aus dem Schrifttum, dass diese Methode von Rast für Kohlenwasserstoffe im allgemeinen schlecht reproduzierbare Werte ergab. Wir wollten die Ursache dieses Umstandes ermitteln c.q. beseitigen.

ZUSAMMENFASSUNG DER UNTERSUCHUNG:

Wie sich herausstellte, ist diese ungenügende Reproduzierbarkeit hauptsächlich auf die Tatsache zurückzuführen, dass die geschmolzene Mischung von Kampher und Öl nach Abkühlung sehr inhomogen ist, wodurch beim Hinüberbringen in die Schmelzpunktröhrchen die Zusammensetzung der Mischung nicht gleich bleibt. Dieser Fehler kann vielleicht vermieden werden, indem man nach dem Schmelzen stark abkühlt und auch indem man danach in einer kleinen Art Kugelmühle aus V<sub>2</sub>A-Stahl homogenisiert.

Daneben wurden noch einige kleine Verbesserungen angebracht. Als Ergebnis ist zu verzeichnen, dass von einer Schmierölfraction, deren Molekulargewicht nach der genauen Siedepunktserhöhungsmethode unseres Laboratorium 257 betrug, bei 10 Bestimmungen die folgenden Werte gefunden wurden: 252, 235, 254, 254, 272, 251, 216, 258, 258 und 254.

Wie man sieht, sind die meisten Werte gut, doch kommen einige sehr grosse Abweichungen vor. Wir werden versuchen die Ursache davon zu ermitteln.

II-C-2.

-----

OXYDATIONSBESTÄNDIGKEIT VON SCHMIERÖLEN  
IM ZUSAMMENHANG MIT DER KONSTITUTION DER  
AUSGANGSSTOFFE.

a. Studium der Kinetik des Oxydationsprozesses.

Wegen Abwesenheit des Berichtabfassers wird Berichterstattung auf nächsten Monat verschoben.

b. Ausarbeiten einer Analysenmethode für Schmieröl-"Harze".

UNTERSUCHUNGSTHEMA:

Prüfung ob der festgestellte abnorme Laugeverbrauch bei der Bestimmung der Verseifungszahl der Harzfractionen auf die Aufarbeitungsmethodik zurückzuführen sei.

Da die Verseifung der kombinierten Adsorptionsfractionen mehr Lauge fordert als die des Ausgangsproduktes, mussten irgendwie während der Analyse laugeverbrauchende Stoffe von aussen eingeführt oder aber aus dem Harz selbst entstanden sein. Als mögliche Ursachen nannten wir:

1. Nicht ganz reine Lösungsmittel.
2. Abänderung der Harze während der Trocknung bei 110° C.
3. Einfluss des Adsorptionsmittels.

Diese Faktoren werden nun näher studiert.

ZUSAMMENFASSUNG DER UNTERSUCHUNG:

1. Die Lösungsmittel konnten zur Genüge gereinigt werden: das Benzol durch Behandlung mit Schwefelsäure und Lauge und Destillation, der Alkohol durch Behandlung mit Bleiazetat und Destillation, die alkoholische Lauge (die bei Kochen etwas an Stärke verlor) durch Kochen unter einem Rückflusskühler während 8 - 10 Stunden. Das Pentan konnte ohne Sonderbehandlung benutzt werden.
2. Beim Abdestillieren des zum Lösen verwendeten Benzol-Alkohols und beim Trocknen bei 110° C auf konstantes Gewicht zeigte sich bei einem Harz aus amerikanischem CY<sub>2</sub> eine Abnahme der Verseifungszahl um 5 %. Das in Pentan gelöste schlammfreie Öl an sich ergab jedoch gerade beim Abdampfen und Trocknen bei 110° eine Zunahme um 5 %.

Synthetische Öle sind in dieser Hinsicht noch viel empfindlicher: ein synthetisches Bright Stock ergab dabei sogar eine Zunahme der Verseifungszahl um 30 %. Offenbar ist diese Trockentemperatur von 110° zu hoch. Durch Abdestillieren und Trocknen in Vakuum konnte diesem Übel abgeholfen werden.

3. Tatsächlich übt das Adsorptionsmaterial schliesslich einen geringen Einfluss auf die Verseifungsbilanz aus.

Nach 60-stündigem Perkolieren von reinem Benzol-Alkohol durch das Adsorptionsmaterial fanden wir den folgenden Laugeverbrauch:

Adsorbens	etwa 0.1 n Lauge
20 g Terrana	0.24
10 g Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.06
25 g Floridin S verpulvert	0.26
25 g " " " "	0.18

und aktiviert

Offenbar wird irgendwelcher laugeverbrauchende Stoff langsam extrahiert. Da es sich als unausführlich erwies die Extraktion solange fortzusetzen bis dieser Stoff ganz entfernt ist, empfiehlt es sich ein Adsorbens mit niedrigem Gehalt an solchen laugeverbrauchenden Stoffen zu verwenden.

#### GEPLANTE UNTERSUCHUNG:

Weitere Ausarbeitung der Harzanalyse.

Beabsichtigt wird schliesslich ein Verfahren ausfindig zu machen, das einen Harzgehalt ergibt, der praktisch vom Verhältnis Öl : Adsorbens unabhängig ist. (Siehe Monatsbericht Mai 1943).

II-C-3.

FESTSETZUNG DER AN KONSISTENZ FETTE ZU  
STELLENDEN ANFORDERUNGEN UND ENTWICKLUNG  
GEEIGNETER PRÜFMETHODEN.

#### UNTERSUCHUNGSTHEMA:

Feststellung des Einflusses von Ölviskosität und Seifengehalt auf die Tragfähigkeit des Schmierfilms.

#### ZUSAMMENFASSUNG DER UNTERSUCHUNG:

Die bestellten gusseisernen Keilriemenscheiben, die zur Ersetzung der unbrauchbaren buchenhölzernen Scheiben dienen sollen, sind immer noch nicht geliefert worden, so dass die Versuche nicht angefangen werden konnten.

II-C-4.

ENTWICKLUNG UND VERBESSERUNG VON  
LABORATORIUMSMETHODEN ZUR FEST-  
STELLUNG VON ABNUTZUNG UND ALTE-  
RUNG VON SCHMIERÖLEN IM MOTOREN-  
BETRIEB.

1. UNTERSUCHUNGSTHEMA:

Abnutzungsversuche mit Vierkugelapparat  
unter Ausschaltung von Luftsauerstoff.

Im vorigen Monatsbericht wurde erwähnt, dass die Abnutzung bei einer Belastung von etwa  $10 \text{ kg/cm}^2$  und einer Gleitgeschwindigkeit von etwa  $1 \text{ m/Sek.}$  ohne Schmierung nahezu ausschliesslich durch Fressen verursacht wird. Der Schliff ist Metallstaub. Der Einfluss der Luft ist in diesem Fall, wie zu erwarten war, gering.

Wir führten noch eine Anzahl Versuche aus bei einer Belastung von  $10 \text{ kg/cm}^2$ , aber mit einer Gleitgeschwindigkeit von etwa  $0.5 \text{ m/Sek.}$  Auch in diesem Fall wurden Kugeln benutzt, die vorher bis auf eine Kontaktfläche von etwa  $2 \text{ mm } \varnothing$  abgenutzt waren.

Die Ergebnisse dieser Versuche waren wie folgt:

Abnutzungsversuche Stahl auf Stahl; Gleitgeschwindigkeit etwa $0.5 \text{ m/Sek.}$ ; Flächedruck etwa $10 \text{ kg/cm}^2$ ; Versuchs- dauer 1 Stunde			
	Kontaktfläche $\varnothing$ vor dem Versuch	Idem nach dem Ver- such	Vergrösserung durch Abnutzung während des Versuchs.
In Luft	1.94 mm	2.38 mm	0.44 mm
Duplobest.	1.92 "	2.41 "	0.49 "
In Stickstoffstrom	1.90 "	2.17 "	0.27 "
(etwa 500 l/St.)	1.92 "	2.12 "	0.20 "
	1.91 "	2.11 "	0.20 "

Der Unterschied zwischen der Abnutzung in Luft und in Stickstoff ist bei diesen Versuchsbedingungen also bereits sehr sichtlich.

2. UNTERSUCHUNGSTHEMA:

Abnutzungsversuche im Motor.

Das merkwürdige Abnutzungsergebnis mit einem schwefelfreien und mit einem schwefelreichen Benzin führte uns dazu, die Form, in der der Schwefel in den Auspuffgasen eines Benzin- und eines Dieselmotors vorkommt, zu bestimmen. In der Literatur ist darüber wenig zu finden, ausser der auf der Hand liegenden

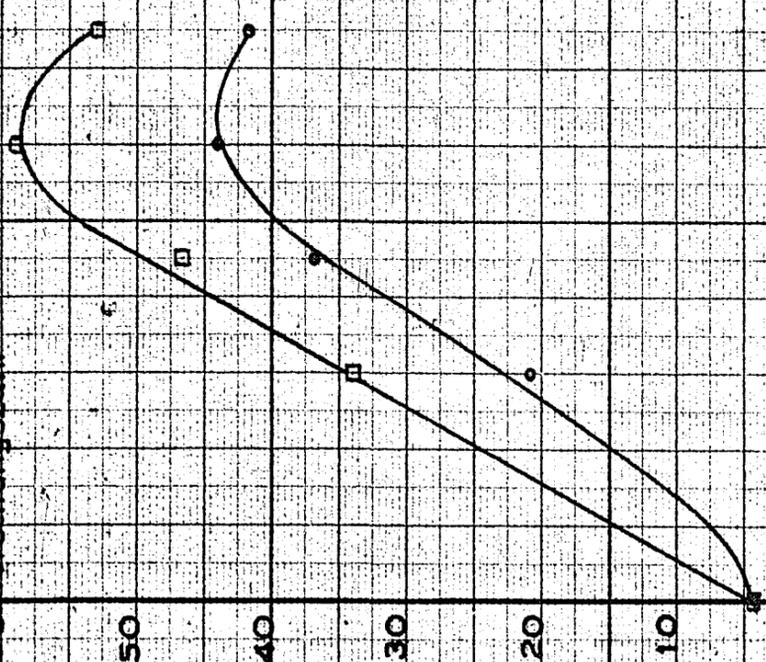
OXYDATIONSVERSUCHE MIT MOLLINGER APPARAT

Versuchsdauer 85 Min

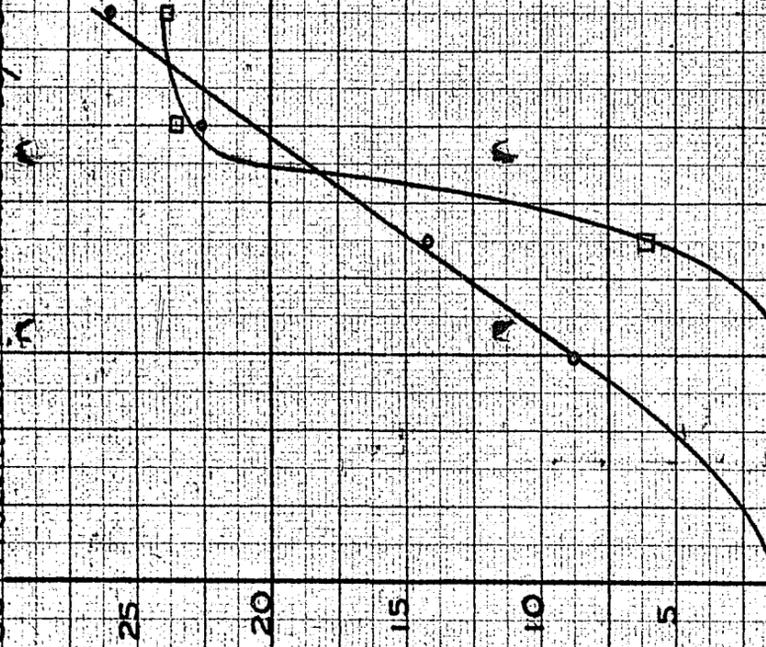
Monatsbericht N°4 ( Juli 1943) I.C.4 A.B.B.2

004433

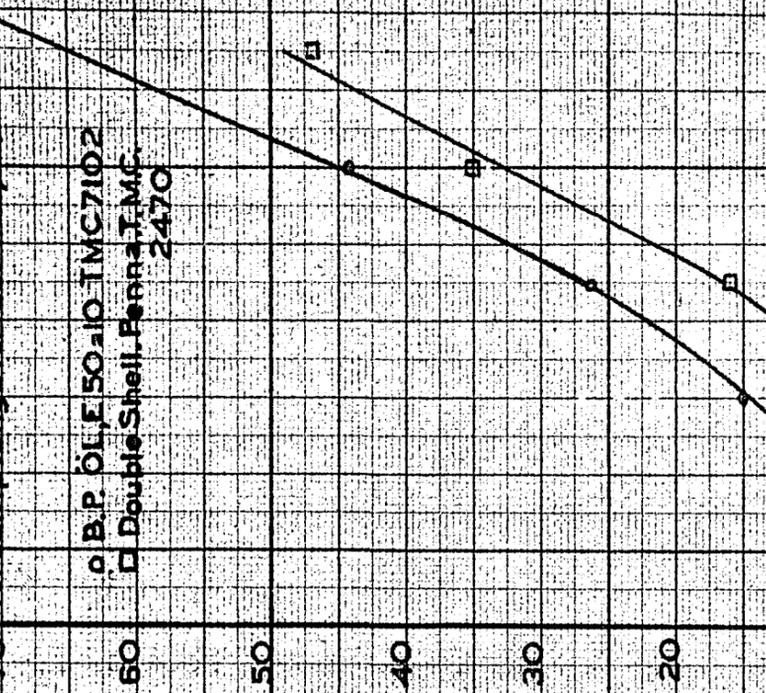
60 Verseifungszahl



30 Prozentatz Unlösliches in 60/80

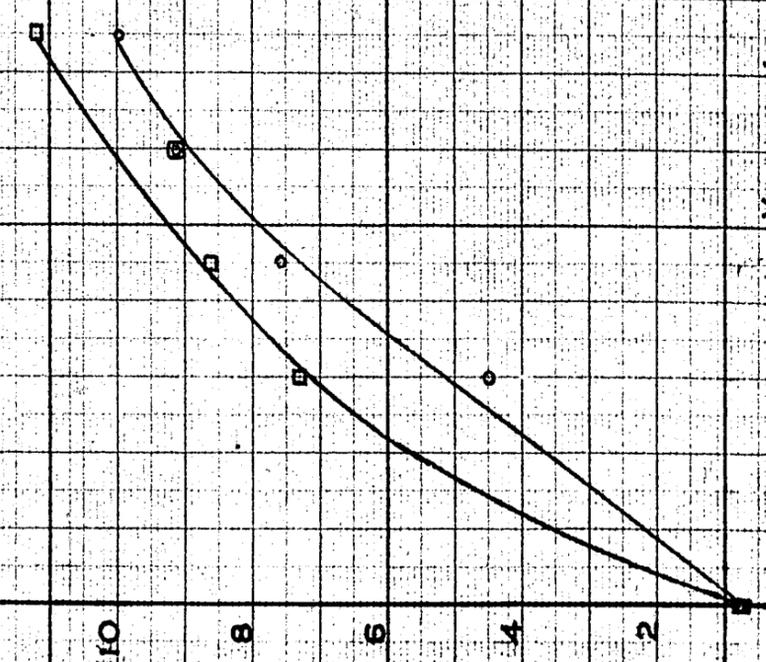


70 Verdampfungsverlust in %

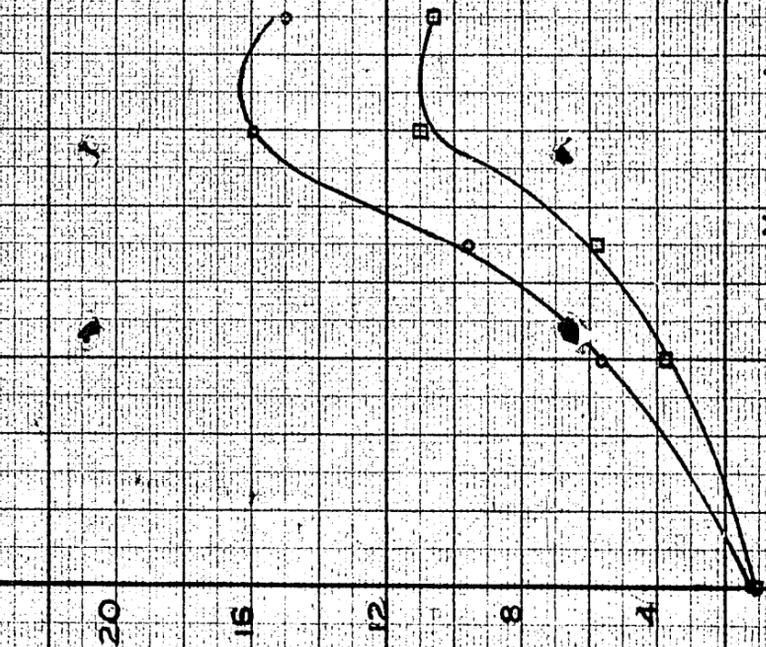


○ B.P. Öl, E 50-10 TMC 7102  
 □ Double Shell, Penna T.M.C. 2470

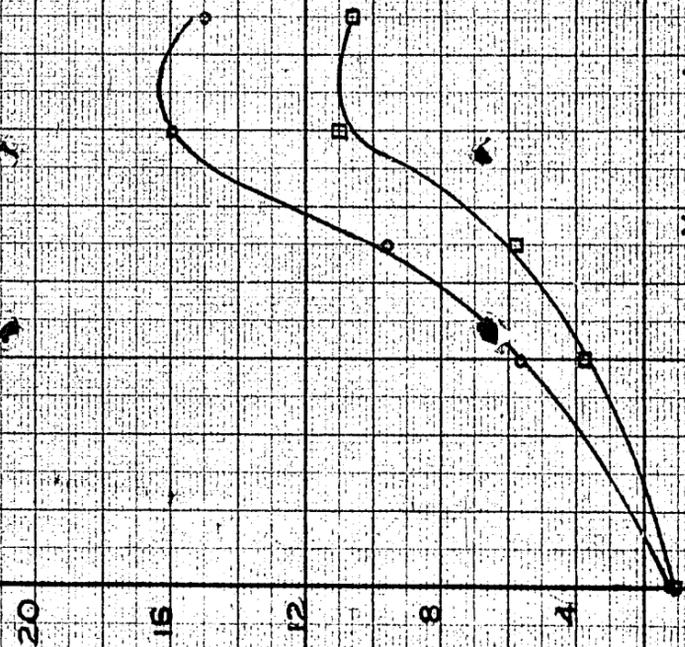
12 Säurezahl



24 Conradson Carbon in %



20



Versuchstemperatur °C

10 Viskosität E 100

Versuchstemperatur °C

Versuchstemperatur °C

Versuchstemperatur °C

170 185 200 215 230 245

170 185 200 215 230 245

170 185 200 215 230 245

Tatsache, dass der Schwefel als  $\text{SO}_2$  und  $\text{SO}_3$  vorkommt. Uns interessierte jedoch gerade, welches das Verhältnis  $\text{SO}_2$  zu  $\text{SO}_3$  sei und ob dieses Verhältnis für Benzin- und Dieselmotor wesentlich verschieden wäre.

Wir fingen damit an die Auspuffgase des Deutz Motors zu prüfen und zwar wurde zunächst darin der Gesamtschwefelgehalt durch Absorption in  $\text{H}_2\text{O}_2$  bestimmt. Bei Verwendung eines Benzins mit 0.5 % S und einer Vergasereinstellung, die ein Auspuffgas mit 13.6 %  $\text{CO}_2$  ergab, fanden wir im Auspuffgas 0.43 mg S per l. Dies stimmt nach Reduktion auf  $0^\circ\text{C}$  und Wasserdampfkorrektur genau mit dem aus dem C- und S-Gehalt des Brennstoffes und der Auspuffgaszusammensetzung berechneten S-Gehalt überein. Daraus geht also hervor, dass aller S vollkommen verbrannt ist und dass die Absorption in  $\text{H}_2\text{O}_2$  vollständig war.

Wir sind jetzt damit beschäftigt das  $\text{SO}_2$  und  $\text{SO}_3$  separat zu bestimmen.

### 3. UNTERSUCHUNGSTHEMA:

#### Alterungsversuche mit dem Mollinger Apparat.

Die mit dem Mollinger Apparat gealterten Ölmuster sind nunmehr alle geprüft. In beigegebenen Diagrammen sind die Versuchsergebnisse gegen die angewandten Versuchstemperaturen aufgetragen.

Aus diesen Resultaten geht hervor, dass die Unterschiede zwischen einem sehr oxydationsbeständigen und einer sehr wenig oxydationsbeständigen Öl nur verhältnismässig gering sind. Bei Versuchstemperaturen über  $225^\circ\text{C}$  ist der Prozentsatz Unlösliches in 60/80 (was ein wichtiger Massstab für den Alterungsgrad eines Oles ist) beim guten Öl dem eines schlechten Oles gleich oder grösser. Der Oxydationsversuch mit dem Mollinger Apparat erscheint uns denn auch einer der vielen Versuche, mit denen die Oxydationsbeständigkeit von Ölen verglichen werden kann, ohne dass er beanspruchen könnte etwaige Korrelation mit der Alterung im Motor zu geben. Wir werden nun noch die Beschaffenheit des bei diesem Versuch gebildeten Schlammes untersuchen.

II-C-5.

#### UNTERSUCHUNG MECHANISCHER EIGENSCHAFTEN VON STRASSENBAUMISCHUNGEN.

Die im vorigen Monatsbericht besprochenen Walzversuche wurden vorläufig beendet, insoweit sie sich auf Asphaltmörtel bezogen. Die Versuchsergebnisse werden nun zu einem Bericht verarbeitet.

Für weitere Arbeit betr. mechanische Eigenschaften von Strassenbaumischungen sei auf II-B-17, Seite 28 dieses Berichtes, verwiesen.

II-C-6.

## RHEOLOGIE VON BITUMEN UND UNTERSUCHUNG NACH DER WASSERDURCHLÄSSIGKEIT.

An diesem Gegenstand wurde in der Berichtsperiode nicht gearbeitet.

-----

II-C-7.

## ASPHALTBITUMENANWENDUNGEN IN DER INDUSTRIE UND IM BAUGEWERBE.

Da während der Berichtsperiode sämtliches Personal der betreffenden Abteilung mit externen Aufträgen und Arbeiten an der neuen Feuerleitung (Asphaltierung der Rohre) beschäftigt war, wurde keine nennenswerte Arbeit auf dem Gebiete der B.P.M.-Forschungsarbeiten ausgeführt.

-----

II-C-8.

## VERBESSERUNG DER RHEOLOGISCHEN EIGENSCHAFTEN VON BITUMEN DURCH ZUSATZ HOCHMOLEKULARER STOFFE.

UNTERSUCHUNGSTHEMA:

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

Hierzu sollte zunächst eine Anzahl Mischungen einiger Sorten Asphaltbitumen mit verschiedenen Kunstharzen in variierenden Prozentsätzen bereitet, und danach die Veränderung in Eigenschaften bestimmt werden. Es war zu erwarten, dass die Mischung (wofür eine Mischwalze zu bauen war) auf Schwierigkeiten stossen würde, da sich lange nicht immer homogene Systeme bereiten lassen würden. (Siehe Monatsbericht Mai 1943).

ZUSAMMENFASSUNG DER UNTERSUCHUNG:

Nach dem Fertigkommen der Mischwalze wurden zunächst bei 140° C Mischungen aus Z-Grade Typus Wonokromo Asphaltbitumen und Polyvinylchlorid in einem 50 : 50 Verhältnis hergestellt; beabsichtigt war, dieses sehr harte und spröde, anscheinend homogene Produkt durch nachträgliche Mischung mit einer weiteren Menge Asphaltbitumen als Ausgangsmaterial für Produkte mit höherem Asphaltgehalt zu benutzen.

Dies führte jedoch nicht zu dem erwünschten Resultat, da dieses 50 : 50 Produkt sich nicht weiter verarbeiten liess: die dazu benötigte hohe Temperatur und lange Mischzeit verursachten HCl-Abspaltung aus dem nicht-stabilisierten Polyvinylchlorid.

Direkte Mischung von Wonokromo-Asphaltbitumen mit 2½, 5- und 10 % Kunstharz war erfolglos, da bei der erforderlichen Temperatur (110 - 120° C) das sehr temperaturempfindliche Asphaltbitumen von den Walzen floss.

Mit einem geblassenen Asphalt (R 85/40) wurde ein günstigeres Ergebnis erreicht: es konnten Produkte mit 2½ - 10 % Polyvinylchlorid bereitet werden bei einer Anfangstemperatur der Walzen von 80° C, die nach etwa 15 Min. bis 120° gesteigert wurde. Mischzeit 1 Stunde.

Die Versuche werden fortgesetzt unter Anwendung von Polyvinylchlorid, das durch Zusatz von Stabilisatoren besser geeignet gemacht ist für das Walzen bei hoher Temperatur.

II-C-9.

ENTWICKLUNG IDEALER BRENNER ZUM HEIZEN,  
SCHNEIDEN UND SCHWEISSEN MIT PROPAGAS  
UND BUTAGAS.

In der Berichtsperiode fanden einige Besprechungen statt zur Bestimmung des Arbeitsplanes der Abteilung in den kommenden Monaten, da die experimentelle Arbeit auf Butagasgebiet nunmehr grossenteils fertig ist, während unter den heutigen Verhältnissen wegen Mangel an Propan die Entwicklung mehrerer industrieller Propagasanwendungen aufgeschoben werden muss.

Bei den Besprechungen stellte es sich als wünschenswert heraus, nunmehr in kurzem eine dokumentierte Übersicht über die Resultate der Arbeit in den letzten zwei Jahren zusammenzustellen, und zwar zur Beurteilung eventuell erforderlicher Ergänzungen und zum Behuf der Patentabteilung.

In Erwartung der Fertigstellung dieses Berichtes, an dem nun die ganze Belegschaft der Abteilung arbeitet, ist die experimentelle Arbeit zeitweise eingestellt.

II-D. BEREITUNG VON  
CHEMISCH-INDUSTRIELLEN  
ERZEUGNISSEN AUF PETRO-  
LEUMGRUNDLAGE.

=====

II-D-1. NEUE CHEMISCHE VERBINDUNGEN DURCH  
OXYDATION VON OLEFINEN AUS DER  
GASÖLSTRECKE.

UNTERSUCHUNGSTHEMA:

Katalytische Oxydation von Ceten mit Luft.

Diese Untersuchung wurde unterbrochen und die erhaltenen Daten in einem Bericht zusammengefasst, um eine leicht zugängliche Übersicht der erzielten Ergebnisse zu erhalten.

Die wichtigsten Schlussfolgerungen, wozu dieser Bericht, der naturgemäss unvollständige Arbeit enthält, führt, sind, dass die katalytische Oxydation von Ceten in der Flüssigkeitsphase mit Luft Oxydationsprodukte ergibt, in denen das Skelett ganz oder nahezu ganz intakt geblieben ist. Einerseits enthält das Oxydationsprodukt Säuren, Oxysäuren und Ketosäuren, andererseits Oxy-, Dioxy-, Oxo- und Oxy-oxoverbindungen. Falls die Oxydation durch gutgewählte Bedingungen und Katalysatoren derart gerichtet werden kann, dass eins der genannten Produkte ziemlich spezifisch gebildet wird, so könnte dies zu einem technisch wichtigen Verfahren führen.

II-D-2. ANWENDUNG VON WASSERSTOFFPEROXYD  
AUS ERDOLOXYDATIONSPRODUKTEN IN  
DER ORGANISCH-CHEMISCHEN TECHNIK  
ZUR SYNTHESE VON GLYKOLEN.

UNTERSUCHUNGSTHEMA:

Ersetzung des Osmiumkatalysators durch einen Katalysator auf Basis anderer schwerer Metalle.

ZUSAMMENFASSUNG DER UNTERSUCHUNG:

Zunächst wurde die Herstellung von in organischen Lösungsmitteln löslichen komplexen Metallverbindungen fortgesetzt. Dazu wurde 3-Oxy-benzoldiazoniumchlorid mit 8-Oxychinolin gekuppelt und aus dem erhaltenen Produkt die Vanadiumverbindung bereitet. In gleicher Weise wurde ebenfalls eine Vanadiumverbindung vom 5-Benzidin-Oxonazo-8-Oxychinolin angefertigt. Die Wirkung dieser Verbindungen als Oxydationskatalysatoren ist noch näher zu prüfen.

Anlässlich einer rezenten Angabe im Schrifttum wurde auch eine Anzahl Phthaloxyamine bereitet. Das Nickelphthaloxyamin sollte nämlich eine katalytische Wirksamkeit bei der Oxydation von Cyclohexen besitzen. Die Wirkung dieser Produkte soll auch noch untersucht werden; da sie jedoch ganz unlöslich sind, wird gleichfalls ein in der Literatur beschriebenes besser lösliches Sulfonierungsprodukt bereitet.

Weiter wurde noch versucht komplexe Metallverbindungen der Pyridinkarbonsäure und Phenylguanidin her zu stellen.

-----

II-D-3.           KONDENSATION HALOGENHALTIGER VERBINDUNGEN  
                  DURCH ENTZIEHUNG DES HALOGENS.

Da die betreffende Abteilung völlig mit der Bereitung organischer Präparate für andere Abteilungen beschäftigt war, wurde an obengenannten Gegenstand in der Berichtsperiode nicht gearbeitet.

-----

II-D-4.           ISOLIERUNG VON NICHT-KOHLLENWASSERSTOFFEN  
                  AUS ERDÖLFRAKTIONEN UND DEREN VERWENDUNG  
                  IN DER CHEMISCHEN INDUSTRIE.

UNTERSUCHUNGSTHEMA:

Konzentrierung stickstoffhaltiger Produkte in Rohöl.

ZUSAMMENFASSUNG DER UNTERSUCHUNG:

Es wurde die Untersuchung angefangen nach der Zusammensetzung stickstoffhaltiger Produkte, die im Rohöl vorkommen könnten und deren Art und Beschaffenheit völlig unbekannt sind.

Zunächst wurde festgestellt, dass der Stickstoff in nicht-hydrolysierbaren Komponenten anwesend ist, dass wenigstens weder eine Verseifung mit alkoholischer Lauge, noch eine Behandlung mit starken Säuren imstande waren einen wesentlichen Teil des im Öl vorhandenen Stickstoffes in wasserlösliche Form zu bringen.

Als sich weiter danach herausstellte, dass die stickstoffhaltigen Produkte sich regelmässig in verschiedenen Zweiphasensystemen über beide Lösungsmittel verteilen, wurde zu Adsorptionsversuchen geschritten.

Dazu wurde das Rohöl (ein kalifornisches Ventura Öl) mit Benzol verdünnt und ebenso wie bei der

Chromatographie durch eine Säule mit einem Adsorbens geleitet. Da eventuell später grosse Mengen dieses Adsorbens nötig sein würden, wurde auch bei den Versuchen bereits Floridin verwendet. Nach der Adsorption wurde mit einer immer gleichen Menge Lösungsmittel eluiert. Dazu wurde erst Benzol benutzt, danach Benzol, dem zunehmende Alkoholmengen zugesetzt worden waren. Ein neues Eluierungsmittel wurde erst dann herangezogen, wenn mit dem vorigen nur vernachlässigbare Mengen Substanz vom Adsorbens gelöst werden konnten.

Die Ergebnisse, aus denen hervorgeht, dass in der Terebinthe, sei es zunächst bescheidene, Konzentrierung der stickstoffhaltigen Komponenten erzielt werden kann, werden in den nächsten Bericht aufgenommen werden.

-----

II-D-5.

UNTERSUCHUNGEN NACH DER QUALITÄTSVER-  
BESSERUNG VON ESTERSALZEN AUS ERDÖL-  
OLEFINEN UND DEREN VERWENDUNG ALS  
FETTFREIES SEIFENAUSTAUSCHPRODUKT.

Wie im Monatsbericht Nr. 1 mitgeteilt 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 INSEK-  
TIZIDEN FÜR SOMMERSPRITZUNG.

UNTERSUCHUNGSTHEMA:

Suchen nach neuen organischen Insektiziden zur Ersetzung von Nikotin.

Anlässlich des bei früheren Versuchen mit  $\alpha$ -Chlornaphtalin erhaltenen günstigen Eindrucks wurden Chlor- bzw. Chlormethylnaphtalin und -Tetralin als eventuelle Nikotinersetzer untersucht. Ein erster jetzt ausgeführter Versuch mit  $\alpha$ -Chlornaphtalin konnte diesen guten Eindruck nicht bestätigen<sup>1)</sup>. Deshalb war vor allem festzustellen, welchen Ursachen dieser Unterschied im Verhalten zuzuschreiben sei; es wurde nämlich dieses Mal gearbeitet mit einem anderen Muster Chlornaphtalin, einem anderen Emulgator und einer anderen Prüfmethodik (nämlich Bespritzung mittels unserer Normalspritzapparatur statt Eintauchung wie bei den früheren vorläufigen Versuchen).

ZUSAMMENFASSUNG DER UNTERSUCHUNG:

Gepprüft wurde die Mortalität, erhalten mit dem neuen und dem alten  $\alpha$ -Chlornaphtalin, sowohl mit dem Normalspritzapparat wie mittels Eintauchversuche, während ausserdem zwei verschiedene Emulgatoren in die Versuchsreihe aufgenommen wurden.

% Mortalität durch 0.5 %  $\alpha$ -Chlornaphtalin, emulgiert in Wasser.

Behandlung	Muster 1942		Muster 1943	
	Emulgator I	Emulg. II	Emulg. I	Emulg. II
Eingetaucht (15 Sek. in Flüssigkeit)	99	94	94	84
Gespritzt (2.4 mgr/cm <sup>2</sup> )	7	17	10	20

Daraus ist ersichtlich:

1<sup>o</sup>. dass beide Muster  $\alpha$ -Chlornaphtalin in toxischer Wirkung wenig auseinandergehen;

2) Bemerkt sei, dass die in vorigen Monatsbericht angegebenen Zahlen, worauf diese Folgerung sich stützte, ausserdem infolge einer besonderen zufälligen Störung noch erheblich flattiert waren.

- 2°. dass die beiden benutzten Emulgatoren das Resultat verhältnismässig wenig zu beeinflussen scheinen, wenn es auch auffallend ist, dass ihr Einfluss bei den beiden Prüfmethode gerade entgegengesetzt auswirkt;
- 3°. dass Eintauchen eine sehr viel höhere Mortalität verursacht als Spritzen in der von uns angewandten Konzentration. Hieraus lässt sich auch die verschiedene Wertschätzung auf Grund der Eintauchversuche in 1942 und der Spritzversuche in 1943 völlig erklären.

Die Dosierung von 2.4 mgr/cm<sup>2</sup> stellten wir damals empirisch an Nikotinspritzmitteln in der üblichen Konzentration durch Vergleich mit Resultaten aus der Praxis fest; offenbar ist für Chlornaphtalin in 0.5 %-iger Lösung diese Dosierung zur Erzielung einer angemessenen Wirkung zu gering. Eine gesteigerte Dosierung gibt eine wesentliche Zunahme der Mortalität:

Dosierung	Durchschn. % Mortalität
2.4 mgr/cm gespritzt	12
3.6 " " "	25
4.8 " " "	44

Bei den weiteren Versuchen mit den Naphtalin/Dekalin-Präparaten - die wir zur Einsicht in den Zusammenhang zwischen Konstitution und Toxizität jedenfalls fortsetzen wollen, wenn sich ihre Toxizität jetzt auch als viel geringer als die von Nikotin erwies - werden wir also mit einer höheren Dosierung arbeiten; Konzentrationssteigerung kommt nämlich nicht in Betracht, da dies kolloidchemische Schwierigkeiten herbeiführt.

Arbeitet man jedoch mit Stoffen, die verhältnismässig so wenig toxisch sind, so kann-jedenfalls bei gesteigerter Dosierung - die grössere oder kleinere Toxizität des angewandten Emulgators doch wohl eine Rolle spielen und die gegenseitigen Unterschiede zwischen den Insektiziden an sich überlagern. Es sind Andeutungen vorhanden, dass dies in unserem Fall bereits vorgekommen sein kann. Es ist deshalb erwünscht, bei solchen vergleichenden Serienuntersuchungen von Insektiziden immer denselben Emulgator in derselben Konzentration zu benutzen, was keine einfache Aufgabe ist. Ausserdem soll dieser "universale" Emulgator an sich dann vorzugsweise noch eine möglichst niedrige Toxizität besitzen!

#### GEPLANTE UNTERSUCHUNG:

Fortsetzung unserer Prüfung auf Toxizität von verschiedenen Präparaten aus der Naphtalin/Dekalin-Reihe und von einer Anzahl anderer, bereits synthetisierter Verbindungen, unter Berücksichtigung der bisher gemachten Erfahrungen betr. Prüfmethode und Emulgatortoxizität.

II-E-2.

FESTSTELLUNG DER INSEKTIZIDEN-, PHYTO-  
ZIDEN- UND FUNGIZIDEN WIRKUNG VON PFLAN-  
ZENSCHUTZMITTELN.

UNTERSUCHUNGSTHEMA:

Tagesschwankungen bei der Bestimmung der oviziden Wirkung von Winterspritzmitteln.

Die Resultate bei der Bestimmung der oviziden Wirkung von Dinitro-o-Kresollösungen mit Hilfe der Standardmethode mit Mehlmotteneiern unterliegen noch grossen Tagesschwankungen. Es wurde bereits gefunden, dass der Feuchtigkeitsgrad, bei dem die Eier vor der Behandlung mit dem toxischen Stoff aufbewahrt werden, die Mortalität beeinflusst. Zu prüfen war, ob damit die Ursache der Tagesschwankungen ermittelt ist.

ZUSAMMENFASSUNG DER UNTERSUCHUNG:

Obwohl der Feuchtigkeitsgrad vor der Behandlung konstant gehalten wurde, sind bei der weiteren Untersuchung in der Berichtsperiode noch keine konstanten Werte gefunden worden. Es tritt noch eine Tagesschwankung ein, die grösser ist als man durch zufällige Umstände erwarten durfte, so dass hier noch ein anderer, noch festzustellender Faktor von Einfluss sein muss. Dies gilt unsomehr als die festgestellten Tagesschwankungen den dazu gehörigen Feuchtigkeitschwankungen nicht entsprachen.

GEPLANTE UNTERSUCHUNG:

Es ist zu prüfen inwiefern kleine Temperaturschwankungen, die noch während des Versuches auftreten, von Einfluss auf die Ergebnisse sein können.

II-E-3.

PRAKTISCHE PRÜFUNG UND KONTROLLE VON  
PFLANZENSCHUTZMITTELN.

UNTERSUCHUNGSTHEMA:

Vergleichsversuche zwischen dem Shell Sommerspritzmittel ZE 60 und Schwefelkalkbrühe.

ZUSAMMENFASSUNG DER UNTERSUCHUNG:

Es wurden im Versuchsgarten zwei Spritzversuche mit Shell ZE 60 und mit Schwefelkalkbrühe ausgeführt, die zum Zweck hatten:

004443

- 43 -

1°. Vergleichung der Bekämpfung von Spinnmilbe durch diese zwei Mittel.

Shell ZE 60 soll sowohl die Spinnmilben wie deren Eier abtöten, während Schwefelkalkbrühe nur die Milben an sich bekämpft.

Es wurde nun gespritzt an einem Zeitpunkt, an dem sich viel Eier und verhältnismässig wenig Milben auf den Blättern vorfanden.

Mittels Zählungen wurde festgestellt, dass Shell ZE 60 unter diesen Umständen eine bessere Spinnmilbenbekämpfung ergibt als Schwefelkalkbrühe.

2°. Prüfung, ob eine gemischte Verspritzung von Shell ZE 60 und Schwefelkalkbrühe die Obstbäume beschädigt.

In den Vorschriften für das Spritzen gegen Krankheiten von Obstbäumen wird die Mischung von Öl-emulsionen und Schwefelkalkbrühe auf Grund der Beschädigungsgefahr stark abgeraten und wird sogar ein Zwischenraum von zwei Wochen zwischen der Anwendung der zwei Mittel vorgeschrieben.

Unsere Versuche erwiesen, dass Mischen von Shell ZE 60 und Schwefelkalkbrühe nur wenig Gefahr vor Blattverbrennung ergibt. Bei zwei Pflaumen- und fünf Apfelsorten wurde keine Beschädigung beobachtet. Drei Birnensorten erlitten jedoch eine geringe Blattbeschädigung.

GEPLANTE UNTERSUCHUNG:

Die Versuche mit der Mischung aus Shell ZE 60 und Schwefelkalkbrühe werden noch in grösserem Umfang wiederholt werden.

Weiter wird die Kontrolle des Verlaufs des Angriffs durch die verschiedenen Schädlinge der mit Winterspritzmitteln bespritzten Bäume fortgesetzt werden.

Auch wird, wie angekündigt, der Einfluss der Bespritzungen auf den Ertrag durch eine Ernteanalyse festgestellt werden.

II-E-4.

STUDIUM DER AN MINERALÖLE UND  
OLEMULSIONEN ZU STELLENDE AN-  
SPRÜCHE FÜR ANWENDUNG IN PFLAN-  
ZENSCHUTZMITTELN.

1. UNTERSUCHUNGSTHEMA:

Einfluss des Raffinierungsgrades auf die Phytozidität von Sommerölen.

Da die Raffinierung der Öle noch nicht fertig gekommen ist, muss die Anfertigung der Olemulsionen noch aufgeschoben werden.

2. UNTERSUCHUNGSTHEMA:

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

Wie im Arbeitsplan des vorigen Monats angekündigt, wurde an erster Stelle eine Serie Weissölemulsionen unter variierenden Bedingungen (Rührgeschwindigkeit, Art und Menge des Emulgators) bereitet.

Von den erhaltenen Ölemulsionen wurden orientierend die wichtigsten physikalischen Eigenschaften bestimmt, u. a. mittlere Teilchengrösse der Emulsion und Oberflächen- bzw. Grenzflächenspannung gegen Öl der Wasserphase der Emulsionen. Der Ölabsatz bei Verspritzung dieser Emulsionen konnte wegen Zeitmangel zunächst nur bei einer Emulsion bestimmt werden.

Die Toxizität dieser Emulsionen wurde zur Orientierung auf Mehlmotteneier bestimmt, da bekannt war, dass diese Eier gegen Öl empfindlich sind und sich sehr gut für Untersuchung in Laboratoriumsmassstab eignen. Diese Eier wurden unter bestimmten Bedingungen mit den Ölemulsionen geschüttelt, wonach die Flüssigkeit abgesogen wurde. Danach wurde durch Zählung die Menge ausgekommener Eier bestimmt.

Diese Untersuchung, die als Orientierung zu betrachten ist, hat folgendes herausgestellt:

- a) Zusatz von Agral oder Na-Oleat zu den Emulsionen senkt die toxische Wirkung der Emulsionen.
- b) Die Kaseinmenge, die zum Emulgieren und Stabilisieren der Emulsionen angewandt wurde, hat in der untersuchten Strecke praktisch keinen Einfluss auf die Toxizität.
- c) Die Stabilität hat in der untersuchten Stabilitätsstrecke keinen Einfluss auf die Toxizität.
- d) Emulsionen derselben Zusammensetzung mit einer mittleren Teilchengrösse von 13 und 7  $\mu$  weisen keine Differenz in Toxizität auf. Eine Emulsion mit einer mittleren Teilchengrösse von 3  $\mu$  ist jedoch merklich weniger toxisch.

**004445** GEPLANTE UNTERSUCHUNG:

Die toxische Wirkung obengenannter Ölemulsionen wird näher auf Spinnmilbeneier geprüft werden, sowohl durch Eintauch- wie durch Spritzversuche. Auch werden andere Gattungen Ölemulsionen geprüft werden, zwecks Erweiterung des untersuchten Gebietes der Teilchengrösse und Menge sowie Beschaffenheit des Emulgators.

-----

II-E-5. BEREITUNG VON DINITROKRESOLHALTIGEN  
SUSPENSIONEN IN WASSER.

NEUES UNTERSUCHUNGSTHEMA:

Analysenmethode für Dinitro-o-kresol in Shell Nitroleum.

ERLÄUTERUNG:

Im vorigen Monatsbericht wurde bereits mitgeteilt, dass es nötig ist eine Analysenmethode zur Bestimmung von Dinitro-o-kresol zu ermitteln, mit der es möglich ist während der Produktion von Shell Nitroleum im kommenden Jahr eine gute Betriebskontrolle auf den Dinitrokresolgehalt des Produktes auszuüben; eine einwandfreie von uns ausgearbeitete Analysenmethode konnte in Pernis, wo die Produktion stattfindet, nicht angewandt werden, da das dazu benötigte Pulfrich Photometer dort nicht vorhanden ist.

ARBEITSPROGRAMM:

Für die Bestimmung von Dinitro-o-kresol sind verschiedene Methoden bekannt (titrimetrische und kolorimetrische Methoden). Diese haben jedoch den Nachteil, dass erwartet werden kann, dass die in Nitroleum anwesenden Stoffe (Sulfitlauge und Ton) die Bestimmungen stark stören werden. Bevor wir diese Methoden näher auf Brauchbarkeit für unseren Zweck untersuchen, erscheint es uns also erwünscht erst zu prüfen, ob es in einfacher Weise möglich sei das Dinitrokresol quantitativ aus Nitroleum zu extrahieren zur Entfernung der störenden Hilfsstoffe.

ZUSAMMENFASSUNG DER UNTERSUCHUNG:

Shell Nitroleum wurde mit verschiedenen nicht mit Wasser mischbaren Lösungsmitteln geschüttelt zur Feststellung welches Lösungsmittel die beste Trennung in zwei Phasen ermöglicht, wovon eine Phase praktisch alles Dinitrokresol, die andere die Hilfsstoffe enthält.

Es stellte sich heraus, dass Benzen sich dazu am besten eignet.

Darauf wurden mit diesem Lösungsmittel einige Muster Nitroleum mittels Perkolation extrahiert. Es ergab sich, dass in einigen Stunden das Dinitrokresol qualitativ in die Benzenphase übergang, während nur geringe Mengen Verunreinigung mit auflösten.

Die günstigsten Bedingungen bei dieser Perkolation müssen noch näher untersucht werden; danach wird geprüft werden welche Analysenmethode für das im Benzen anwesende Dinitrokresol am geeignetsten ist.

II-E-6.

BEARBEITUNG KOLLOID-CHEMISCHER PROBLEME  
FÜR DIE BEREITUNG UND VERWENDUNG VON  
INSEKTIZIDENEMULSIONEN.

Untersuchung über die benetzende und eindringende  
Wirkung von Spritzflüssigkeiten.

Wegen Zeitmangel wurde in der Berichtsperiode an diesem Thema nicht gearbeitet.

II-E-7.

SCHUTZ VON FÄSSERN GEGEN SAURE  
INSEKTIZIDENEMULSIONEN MITTELS  
SÄUREBESTÄNDIGER HARZE.

Der durch Alkylierung des Anilin-Formaldehyd-Harzes an sich hergestellte Weichmacher führte nicht zu einem günstigen Resultat: für eine genügende Plastifizierung mussten derartige Mengen dem Harz zugegeben werden, dass dieser in anderen Eigenschaften zu viel zurückging.

Da unsere ursprüngliche Idee also nicht zu einem Erfolg führte, haben wir - auch mit Rücksicht auf die Überbelastung der betreffenden Abteilung - diese Untersuchung vorläufig eingestellt und die Beantwortung der Korrosionsschutzfrage einer Lackfabrik übergeben.

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

ANALYTISCHE UNTERSUCHUNGEN ZUR  
UNTERSTÜTZUNG DER FORSCHUNGS-  
ARBEITEN; ENTWICKLUNG VON LABO-  
RATORIUMAPPARATUR.

1. Dilatometrische Bestimmung des Gehaltes an  
kristallisierbarem Paraffin in Asphaltbitumina.

Für die Untersuchung betr. die Bereitung von Strassenbauasphalten aus paraffinösen Rückständen (II-B-17, Seite 28) mussten wir über eine zuverlässige Bestimmungsmethode des Paraffins in den erhaltenen Asphalten verfügen. Allerdings hatten wir dazu die übliche Methode S.A.M. 55/36, aber deren Zuverlässigkeit wird nicht hoch eingeschätzt.

Als (immer etwas willkürliche) Definition des Begriffes "Paraffinmenge" wählten wir dabei den Prozentsatz bei einer bestimmten Temperatur auskristallisierten Paraffins, auf Grund der Erwägung, dass uns wegen der Beeinflussung der rheologischen Eigenschaften von Asphalt (Penetration, Fliesen, Plastizität, usw.) besonders den kristallisierten Teil der Paraffine interessiert.

Als Basis der Bestimmungsmethode galt die Volumenveränderung beim Übergang fest-flüssig. Dieser wurde für reinen Paraffin auf 0.14 bestimmt. Trägt man nun graphisch das spezifische Volumen ( $= \frac{1}{S.G.}$ ) eines paraffinhaltigen Asphaltbitumens gegen die Temperatur auf, so lässt sich durch Extrapolation des geradlinigen Teiles der Kurve (der den Verlauf angibt nachdem das sämtliche Paraffin geschmolzen ist) gleich ablesen wie gross die Dilatation infolge der Bildung von Paraffinkristallen bei niedriger Temperatur ist.

Es stellte sich jedoch heraus, dass eine gewisse Vorbehandlung des Musters erwünscht ist, da sonst die oft in Asphaltbitumen eingeschlossene Luft zu Störungen Anlass gibt. Dazu wurde eine vollständige Extraktion des Asphaltbitumens nach Mischen mit Terrana (zur Klärung des zu erhaltenden Extraktes) mit 60/80 Benzin gewählt, wobei alles Paraffin in den Extrakt gerät. Dieser Extrakt ist dann ohne weiteres der dilatometrischen Methode zu unterwerfen.

Gefunden wurde, dass unter  $-4^{\circ}C$  in den meisten Fällen der gefundene Paraffinprozentsatz nicht mehr zunimmt. Wir nahmen deshalb den Prozentsatz bei  $-4^{\circ}C$  als "den" Paraffinprozentsatz des Asphaltbitumenmusters an.

Zum Vergleich folgen die Ziffern für den dilatometrisch und für den nach Methode SAM 55/36 gefundenen Gehalt einer Anzahl auseinandergehender Muster, deren teilweise noch eine extra Paraffinmenge zugesetzt worden war.

004448

- 48 -

TABELLE.

Muster	% Paraffin	
	dilatometrisch	S.A.M. 55/36
Match wax	92.9	-
M.G. 50/60 + 2 % Paraff.	3.0	2.9
+ 4 %   "	4.0	3.65
+ 6 %   "	6.1	5.1
+10 %   "	9.6	7.7
M.G.halbgeblasen		
+ 2 % Paraff.	2.9	3.1
+ 6 %   "	7.5	5.6
+10 %   "	11.0	8.6
Java Bit.       + 2 %   "	1.8	1.9
+ 6 %   "	5.9	4.0
+10 %   "	8.0	7.3
Sumatra gebl. Bitumen	24.7	19.5
"       "	14.4	10.7

Wir werden vorläufig noch beide Methoden neben einander ausführen.

III. F O R S C H U N G S A R B E I T E N  
F U R D I E R H E N A N I A - O S S A G  
M I N E R A L Ö L W E R K E A. G. H A M B U R G.  
=====

Für die Berichterstattung über die in diese Kategorie fallenden Arbeiten sei auf den separat erschienen "Monatsbericht Untersuchungen Arbeitsplan Rhenania" verwiesen.

-----

IV. U N T E R S U C H U N G E N F Ü R  
D I E R O H Ö L G E W I N N U N G A. G. W I E N.  
=====

UNTERSUCHUNG VON GESTEINPROBEN  
(KERNPROBEN) AUS TIEFBOHRUNGEN  
DER R.A.G.

Die Untersuchung der Bohrung R.A.G. 2 wurde beendet. Neue Zonen wurden nicht vorgefunden.

Da die Muster der Bohrung R.A.G. 11 eine Folge des Profils R.A.G. 2 bilden, werden die Resultate erst nach Ablauf der Untersuchung der Bohrung R.A.G. 11 zusammengefasst.

-----

V. U N T E R S U C H U N G E N V O N  
S P E Z I A L Ö L E N U N D A U S F Ü H R U N G  
V O N K O N T R O L L A N A L Y S E N F Ü R  
D I E K R O A T I S C H E S H E L L (ZAGREB).  
=====

An diesen Gegenständen wurde in der Berichtsperiode nicht gearbeitet.

-----

VI. F O R S C H U N G S A R B E I T E N  
F Ü R D R I T T E N.  
=====

Pro memoria.

-----

VII.        B E R A T U N G E N   F Ü R  
D I E   A M S T E R D A M E R .   A N L A G E N ,  
       H A U P T S T E L L E   U N D  
               B . I . M .

=====

ANALYSE UND VERARBEITUNGSWEISE  
COEVORDEN ROHÖL.

In der Berichtsperiode stand die Analyse und die Frage der besten Verarbeitungsweise des ersten in den Niederlanden geförderten Rohöls - des Öls aus Bohrung Coevorden Nr. 2, mit dessen Förderung im Mai angefangen wurde - im Mittelpunkt des Interesses unserer Abteilung Ölanalyse.

Obwohl sich dabei keine grundsätzlichen Fragen erhoben, möge hier kurz über die bisher erzielten Resultate berichtet werden.

1. Analytische Daten.

Wassergehalt der nachfolgenden Muster  
(Methode 14/40):

Gezogen am:	Vol. %
22. Mai 1943	6.9
4. Juni "	5.6
23. " "	2.2
29. " "	7.0
6. Juli "	4.5
13. " "	6.6
22. " "	1.0
28. " "	8.0

Das am 22. Mai 1943 gezogene Muster wurde vom anwesenden Wasser befreit und danach auf die folgenden Produkte verarbeitet:

- 5.9 Gew. % Benzin (ASTM-Destillation : 23 $\frac{1}{2}$  bis 100° E; Endsiedepkt. 183; Oktanzahl C.F.R. Motormethode 48 $\frac{1}{2}$ );
- 8.9 Gew. % Leuchtöl (Viskosität 1.8 c.p./20° C; Russpunkt 26 mm) Schwefel 0.25 %;
- 3.7 Gew. % Gasöl (156 bis 300° C. Erstarrungspunkt ASTM - 1° C) Dieselindex 61;
- 80.5 Gew. % Rückstand (Erstarrungspunkt max. + 29°, min. + 14° C; Visk. E/50° C 77.1, Conradson Carbon Rückstand 7.8; enthält nur Spuren Asphaltene;
- 1.0 Gew. % Verlust.

- a) Die Benzinausbeute ist nur gering; es enthält zu wenig flüchtige Bestandteile und hat eine zu niedrige Oktanzahl.
- b) Das Leuchtöl ist von guter Qualität, enthält nur etwas mehr Schwefel als wünschenswert. Man soll also etwas stärker raffinieren als normalerweise, oder mit schwefelarmem Öl mischen.
- c) Das Gasöl ist von guter Qualität, hat namentlich eine gute Entzündungsqualität, jedoch einen etwas hohen Erstarrungspunkt. Für den niederländischen Markt macht das keine überwiegenden Schwierigkeiten; man hat hier immer die Möglichkeit das Öl mit einem weniger guten Öl, das wohl einen niedrigen Erstarrungspunkt hat, zu mischen.
- d) Da die Verarbeitung des Rückstandes am wichtigsten ist, folgt untenstehend die vollständige Analyse:  
Ausbeute auf wasserfreies Rohöl TMC 3120 80.5 Gew. %.

Methode 1 C/40	Spez. Gew. bei 50/4° C (bestimmt)	0.910
	Idem umgerechnet auf 15/4° C	0.932
"	15/36 Flammpunkt P.M.geschl.T. Idem off.T.	176° C 196° C
"	39/38 Schwefelgehalt	1.10 %
"	30/36 Fließpunkt ASTM max.	+ 29° C
"	" " " " min.	+ 14° C
"	70/38 Viskosität E/50° C	77
"	" " /100° C	8.58
"	12/40 Conradson Carbon Rückst.	7.5
"	17/38 Asphaltene	Spuren
"	31/38 Asche	0.6 %
"	Bericht U.O.P. Kennfaktor 9026	12.0
"	E 18 Ringanalyse (im Vergleich zu einigen bekannten Ölen):	

% Kohlenstoff in:			
Öl	Aromat- struktur	Naphten- struktur	Paraffin- struktur
Muster 43/2290	17	13	70
Penna Öl	8	18	74
Oklahoma Öl	15	25	60

In normalen Zeiten würde (von rein technischem Standpunkt) das Benzin über 100° C als Grundstoff für Spalten benutzt sein, und der Rückstand vielleicht auch. Unter den heutigen Verhältnissen liegt es auf der Hand zu versuchen den Rückstand auf residuales Schmieröl, eventuehl auf technisches Vaseline zu verarbeiten.

## 2. Verarbeitung des Rückstandes.

- a) Vollständigkeitshalber wurde zunächst geprüft, ob der Rückstand sich verarbeiten liess wie in Balik Papan, nämlich durch spaltendes Destillieren und stufenweise Abkühlung der Destillate. Dies scheiterte an der Nichtfiltrierbarkeit der niederen Fraktionen.
- b) Raffinieren mit Säure in Verdünnung hatte bisher keinen Erfolg. Versucht wurde den Rückstand in Verdünnung mit 1 Teil Gasöl bei etwa 50° C mit 10 % Schwefelsäure (96 %-ig) zu raffinieren. Das gelang aber nicht; der Säureteer spaltet sich nicht ab. Nach Entparaffinierung des Rückstandes geschieht dies wohl, wenigstens wenn man für das Säuern noch extra Oleum 20 % anwendet.

Die Data sind folgende:

1 Vol.Tl. Öl + 2 Vol.Tl. Benzol + 2 Vol.Tl. Butanon bei - 10° C sind schnell zu filtrieren; man erhält 43 % Filterkuchen mit Schmelzpunkt dreh. Therm. 43° C und 57 % entparaffiniertes Öl mit E 50 = 38 und C.C.R. = 5.8.

Dieses entparaffinierte Öl lässt sich mit 10 % Schwefelsäure (96 %-ig) + 25 % Oleum (20 %-ig) raffinieren, wenn es im Verhältnis 1 : 1 mit rumänischem asphaltösem Gasöl verdünnt worden ist. Nachbehandlung mit Terrana und Entfernung des Gasöls liefert 52 % des entparaffinierten Öls (= 23.8 Gew. % auf Rohöl) als raffiniertes Öl; E 50 = 53, C.C.R. = 3.6.

Dies bedeutet also einen grossen Verlust und einen verhältnismässig nur geringen Rückgang des C.C.R. Es wird jedoch in dieser Richtung noch weiter gesucht.

- c) Die Versuche betr. Behandlung mit Propan (bzw. Butan-Propan) hatten einen sehr guten Erfolg und unser vorläufiger Eindruck ist, dass dies das ideale Mittel ist zur Raffinierung dieses Öls.

In beigehendem Diagramm wird der Zusammenhang zwischen Ausbeute bei Behandlung mit Butan, Butan-Propan und Propan, und Conradson Carbon Zahl der Raffinate aufgetragen. Die Farbe der Raffinate ist gut.

- d) Behandlung mit 10 % Terrana (1 Tl. Zylinderöl + 2 Tl. Benzol) hat wenig Erfolg; in Anbetracht der Art und Menge der durch Propan entfernten Stoffe braucht dies nicht zu befremden. Ausserdem muss zuvor das Öl sehr stark verdünnt werden, denn die Viskosität des unbehandelten, auf Flammpunkt gebrachten Zylinderöls ist sehr hoch; ein Dampfzylinderöl mit Flammpunkt 270° C hat 17° E/100° C. Zur Erniedrigung einer derartigen Viskosität sind naturgemäss grosse Mengen erforderlich.

004453

e) Versuche mit Mirasol sind im Gange, Perkolationsversuche werden noch angestellt werden.

### ZUSAMMENSETZUNG EINES SCHMIERFETTES FÜR RUSSBLÄSER.

Es lag eine Nachfrage vor nach einem Schmierfett für Russbläser für Kesselanlagen, als Ersatz für das früher dafür erhältliche "Glidespin".

Wir erfuhren darüber näher, dass dies ein weiches Graphitfett ist, das durch eine kurze Leitung in die Drehpunkte der Russbläser gepresst wird, die schätzungsweise eine Temperatur von 150 - 200° C haben; wahrscheinlich schmilzt das Fett aus den Schmierpunkten und bleibt eine fettige Graphitschicht zurück, welche die Rostbildung verhindert und die Beweglichkeit sichert.

Analyse eines originalen Musters "Glidespin" ergab folgendes Resultat:

Penetration	etwa 270
Säuregrad	0.16 %
Tropfpunkt	155 ° C
Basis	Natron
Graphitgehalt	27.2 %.

Wir stellten nun 2 Muster ungefähr ähnlicher Konsistenz her, nämlich ein 13 %-iges graphitiertes Kalkfett, Tropfpunkt 97 ° C und ein 8 %-iges graphitiertes Natronfett, Tropfpunkt 165 ° C. Beide enthielten 25 % Silbergraphit und wurden mit Spindelöl E/20 = 2.6 gekocht. Die Muster wurden während gut eines Monats praktisch beim "Gemeentelijk Energiebedrijf Centrale Noord" geprüft; sowohl das Natron- wie das Kalkfett bewährten sich ausgezeichnet und nichts deutete darauf hin, dass das höher schmelzende Fett besondere Vorzüge hätte.

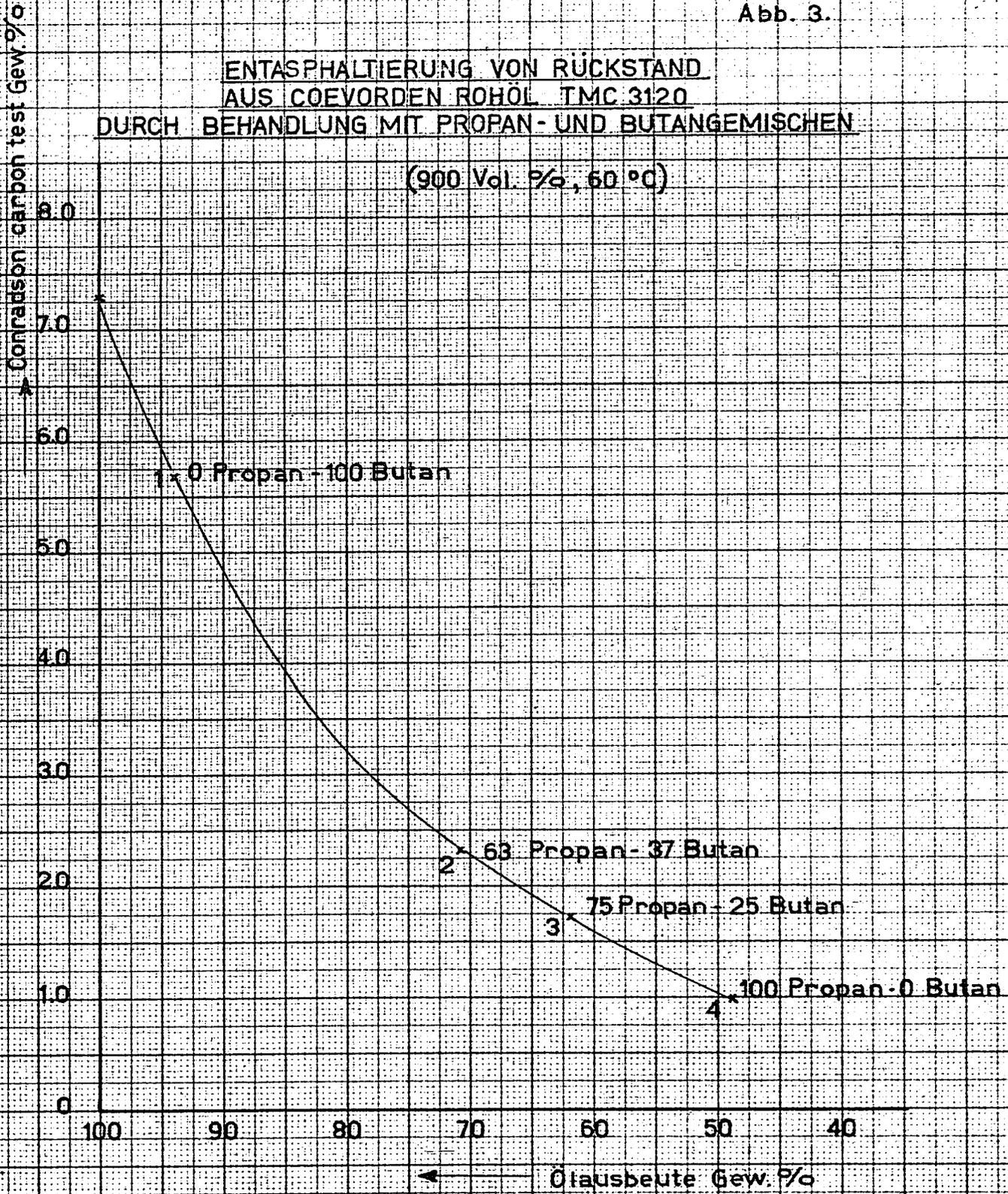
Dies bestätigt unsere Annahme, dass schliesslich eine Graphitschicht zurückbleibt, die für die Beweglichkeit sorgt.

Die Angelegenheit ist zur weiteren Erledigung der B.I.M. übertragen.

VII  
Abb. 3.

ENTASPHALTIERUNG VON RÜCKSTAND  
AUS COEVORDEN ROHÖL TMC 3120  
DURCH BEHANDLUNG MIT PROPAN- UND BUTANGEMISCHEN

(900 Vol. %, 60 °C)



I N H A L T S V E R Z E I C H N I S .  
=====

Seite:

<u>I. ERZEUGUNG FÜR DEN NIEDERLÄNDISCHEN MARKT.</u>	
1. Herstellung von Schmierfetten	1
2. Herstellung von Schmierölen; Regeneration von Transformator-, Turbinen- und Kompressorölen.	1
3. Herstellung von Schädlingsbekämpfungsmitteln.	2
4. Herstellung von Bitumenemulsionen und Glaserkittersatz.	3
5. Herstellung von Lösungsmitteln für Lacke und Firnisse.	3
6. Herstellung von Sorbitol als Zwischenprodukt für die Produktion von Vitamin C.	3
7. Herstellung von Reinglykol für Philips, Eindhoven.	4
8. Herstellung von Seifenaustauschstoffen.	4
9. Herstellung eines Ersatzes für Syrischen Asphalt.	4
<u>II. ALLGEMEINE FORSCHUNGSARBEITEN AUF DEM ERDÖL- UND MINERALÖLGEBIETE.</u>	
A. UNTERSUCHUNGEN AUF DEM GEBIETE DER ÖLERFORSCHUNG UND ÖLFÖRDERUNG.	
1. Voraussagen über Fündigkeit von Erdöl aus der Kenntnis der Ölmuttergesteine und der Migrationswege des Erdöls.	5
2. Untersuchungen von Bohrkernen aus den Bohrungen im Osten der Niederlanden.	6
3. Sediment-petrographische Forschung.	7
4. Bestimmung der Ausbeute an gewinnbaren Ölen aus ölführenden Schichten.	7
5. Verbesserung der Ölausbeute ölführender Schichten durch Verdrängung restlichen Öles durch Wasser.	10
6. Das Auffinden eines Ersatzmittels für Zement zum Abdichten der Bohrlochsohle.	11
7. Verbesserung von Dickspülung und Untersuchung von Ton auf die Verwendungsmöglichkeit für Dickspülung.	11
8. Theoretische Untersuchung nach der Viskositäts- und Thixotropieerniedrigende Wirkung von Chemikalien auf Dickspülung.	12

B. UNTERSUCHUNGEN AUF DEM GEBIETE DER ÖLRAFFINAGE UND VERARBEITUNG VON ROHÖL UND DESSEN PRODUKTEN.	
1. Herstellung hochwertiger Schmieröle durch Extraktion von Rückstandölen mit Antimontrichlorid.	13
2. Qualitäts- und Ausbeutesteigerung von hochwertigen Schmierölen durch Perko- lation über selektiven Adsorptions- mitteln.	15
3. Verbesserung von Extraktionsverfahren.	17
4. Konstitutionsermittlung von Mineralölen durch Spektralanalyse (Raman- und Ultra- violett-spektra).	17
5. Messung von Gas-Flüssigkeitsgleichgewichten zur Berechnung von Fraktionieranlagen; das Sammeln von Daten zur Erhaltung eines Eindrucks über das Verkommen und den Trans- port von Gas und Öl in tiefliegenden Ölschichten.	18
6. Studium zur Herstellung hochwertiger Schmierfette unter Berücksichtigung des Einflusses der Komponenten und der Arbeitsbedingungen.	18
7. Entwickeln von Analysenmethoden für Kohlen- wasserstoffgemische aus dem Schmieröl- gebiete; Gruppenanalyse und Strukturanalyse zur Aufklärung der chemischen Konstitution von Schmierölen.	19
8. Vorhersagung über Spalteignung von Mineral- ölen auf Grund gewisser physikalischer Kon- stanten.	21
9. Verbesserung von physikalischen Trennungs- methoden für Kohlenwasserstoffe aus dem Benzingebiete.	21
10. Erhöhung des Klopffwertes von Kraftstoffen durch Isomerisation und Dehydrierung.	22
11. Berechnung der Grundlagen für die Über- tragungen chemischer Reaktionen, insbe- sondere katalytischer Reaktionen, vom Laboratorium in die Praxis.	23
12. Physikalisch-chemische Untersuchungen über Katalyse und Katalysatoren.	23
13. Aufbaureaktionen durch photochemische endständige Anlagerung von Halogenwasser- stoff an Olefinen.	25

Seite:

14.	Grundlegende Untersuchungen auf dem Gebiet induzierter Kettenreaktionen zur Bereitung hochwertiger Benzine, Schmieröle oder chemisch-industrieller Erzeugnisse.	25
15.	Untersuchung nach der korrosiven Wirkung von Erdölnaphtensäuren auf Metalle.	26
16.	Gasanalyse durch Adsorption.	26
17.	Bereitung von Strassenbaubitumina aus paraffinhaltigen Bitumina.	28
18.	Herstellung von Gasölen aus schwefelreichen paraffinischen Rohölen durch Druckhydrierung.	29
19.	Anlagerung von Methan an Erdölrückstände zur Herstellung dünnflüssiger Produkte mit höheren Wasserstoffgehalt.	29
C.	UNTERSUCHUNGEN AUF DEM GEBIETE DER ANWENDUNGEN VON ÖLERZEUGNISSEN.	
1.	Identifizierung von Verschmutzungsprodukten in Verbrennungsmotoren.	30
2.	Oxydationsbeständigkeit von Schmierölen in Zusammenhang mit der Konstitution des Ausgangsstoffes.	31
3.	Festsetzung der an konsistente Fette zu stellenden Anforderungen und Entwicklung geeigneter Prüfmethode.	32
4.	Entwicklung und Verbesserung von Laboratoriumsmethoden zur Feststellung von Abnutzung und Alterung von Schmierölen im Motorenbetrieb.	33
5.	Untersuchung mechanischer Eigenschaften von Strassenbaumischungen.	34
6.	Rheologie von Bitumen und Untersuchung nach der Wasserdurchlässigkeit.	35
7.	Asphaltbitumenanwendungen in der Industrie und im Baugewerbe.	35
8.	Verbesserung der rheologischen Eigenschaften von Bitumen durch Zusatz hochmolekularer Stoffe.	35
9.	Entwicklung idealer Brenner zum Heizen, Schneiden und Schweissen mit Propagas und Butagas.	36

D. BEREITUNG VON CHEMISCH-INDUSTRIELLEN ERZEUGNISSEN AUF PETROLEUMGRUNDLAGE.		
1. Neue chemische Verbindungen durch Oxydation von Olefinen aus der Gasölstrecke.		37
2. Anwendung von Wasserstoffperoxyd aus Erdöloxydationsprodukten in der organisch-chemischen Technik zur Synthese von Glykolen.		37
3. Kondensation halogenhaltiger Verbindungen durch Entziehung des Halogens.		38
4. Isolierung von Nichtkohlenwasserstoffen aus Erdölfractionen und deren Verwendung in der chemischen Industrie.		38
5. Untersuchungen nach der Qualitätsverbesserung von Estersalzen aus Erdölolefinen und deren Verwendung als fettfreies Seifenaustauschprodukt.		39
E. ANWENDUNG VON ÖLPRODUKTEN ZUR BEREITUNG VON PFLANZENSCHUTZMITTELN.		
1. Weitere Entwicklung von Insektiziden für Sommerspritzung.		40
2. Feststellung der insektiziden-, phytiziden- und fungiziden Wirkung von Pflanzenschutzmitteln.		42
3. Praktische Prüfung und Kontrolle von Pflanzenschutzmitteln.		42
4. Studium der an Mineralöle zu stellenden Ansprüche für Anwendung in Pflanzenschutzmitteln.		44
5. Bereitung von Dinitrokresolhaltigen Suspensionen in Wasser.		45
6. Bearbeitung kolloid-chemischer Probleme für die Bereitung und Verwendung von Insektizidenemulsionen.		46
7. Schutz von Fässern gegen saure Insektizidenemulsionen mittels säurebeständiger Harze.		46
F. VERSCHIEDENES.		
Analytische Untersuchungen zur Unterstützung der Forschungsarbeiten; Entwicklung von Laboratoriumapparatur.		
1. Dilatometrische Bestimmung des Gehaltes an kristallisierbarem Paraffin in Asphaltbitumina.		47

Seite:

III. <u>FORSCHUNGSARBEITEN FÜR DIE RHENANIA-</u> <u>OSSAG MINERALÖLWERKE A.G., HAMBURG.</u>	49
IV. <u>UNTERSUCHUNGEN FÜR DIE ROHÖLGEWINNUNG</u> <u>A.G., WIEN.</u> Untersuchungen von Gesteinsproben (Kernproben) aus Tiefbohrungen der R.A.G.	49
V. <u>UNTERSUCHUNGEN VON SPEZIALÖLEN UND AUS-</u> <u>FÜHRUNG VON KONTROLLANALYSEN FÜR DIE</u> <u>KROATISCHE SHELL (ZAGREB).</u>	49
VI. <u>FORSCHUNGSARBEITEN FÜR DRITTEN.</u>	49
VII. <u>BERATUNGEN FÜR DIE AMSTERDAMER ANLAGEN,</u> <u>HAUPTSTELLE UND B.I.M.</u> 1. Analyse und Verarbeitungsweise Coevorden Rohöl. 2. Zusammensetzung eines Schmierfettes für Russbläser.	50

-----  
Betriebsnummer: 0/1900/0040.

K 7651 653