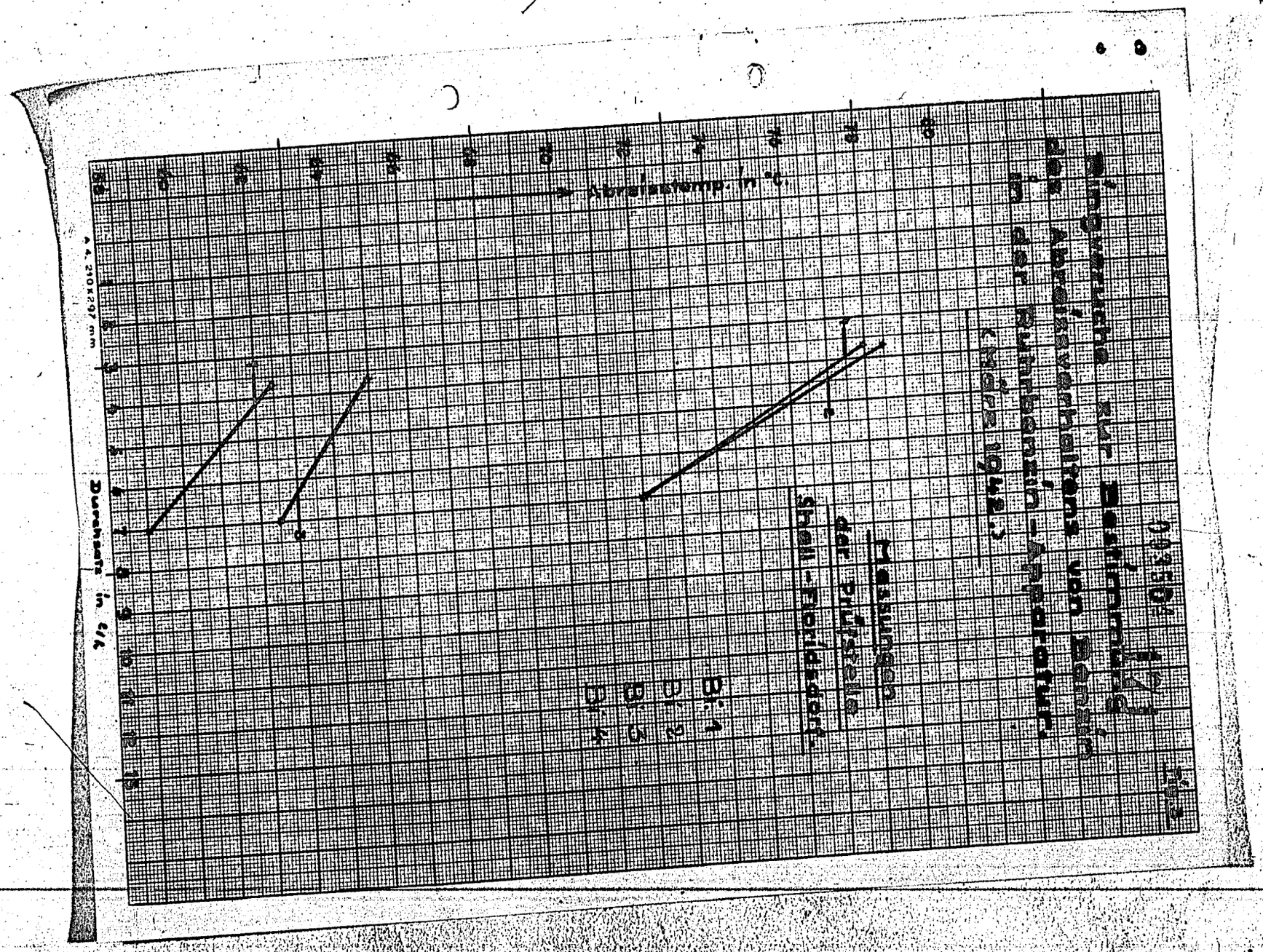
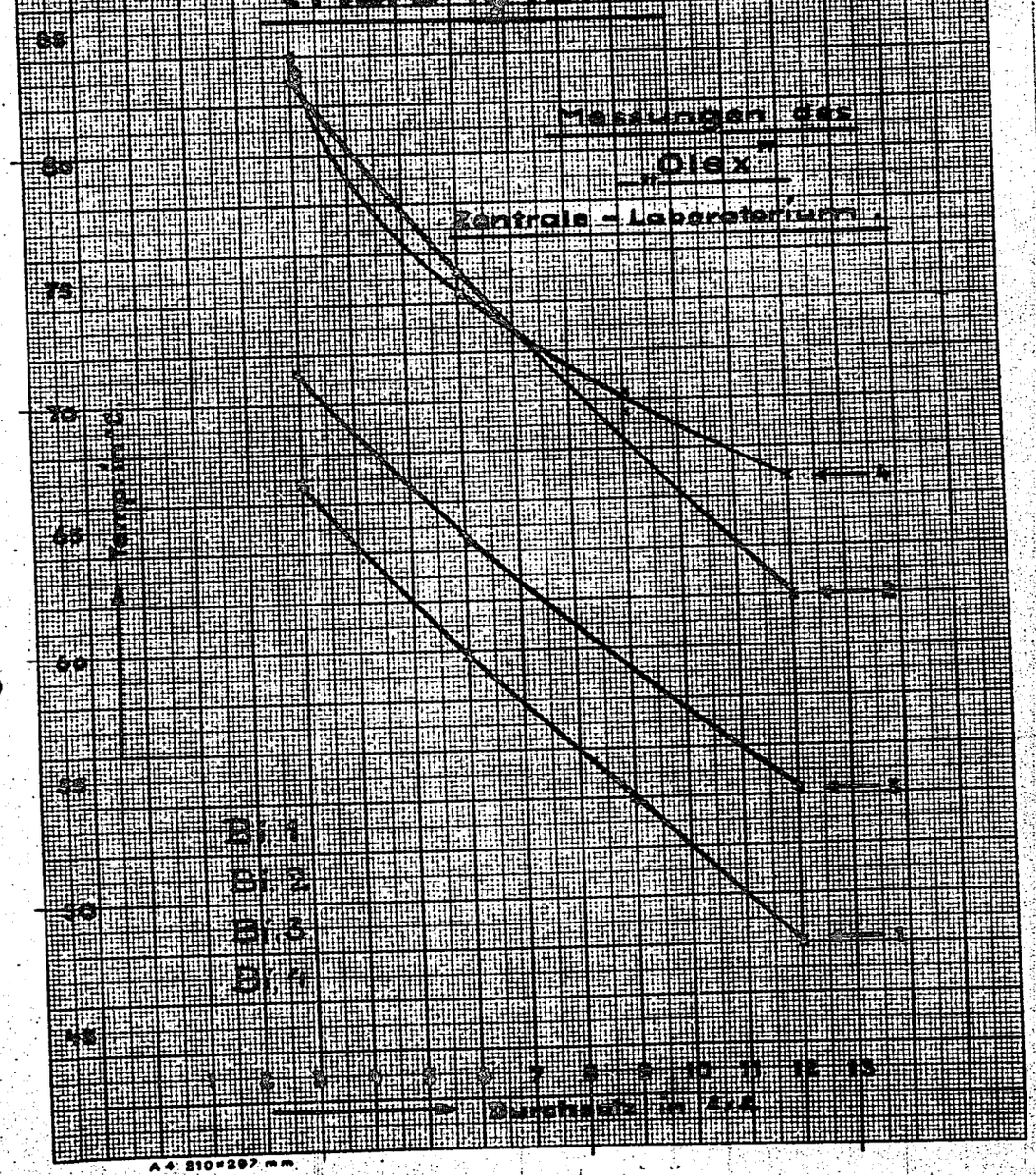

Abreißtemp. in °C
Durchbiegung in cm

003505

Gutachterliche Prüfbemerkung des Abreißverhaltens von Benzin in der Ruhrbenzin-Apparatur (März 1942.)



A 4: 210×297 mm

Bericht 3506

Fig. 6

Ringversuche zur Bestimmung
des Aethylmercaptans von Benzin
in der Ruhrbenzin-Apparatur.
(März 1942.)

Messungen der Ruhrbenzin.

— Bl. 1
— Bl. 2
— Bl. 3
— Bl. 4

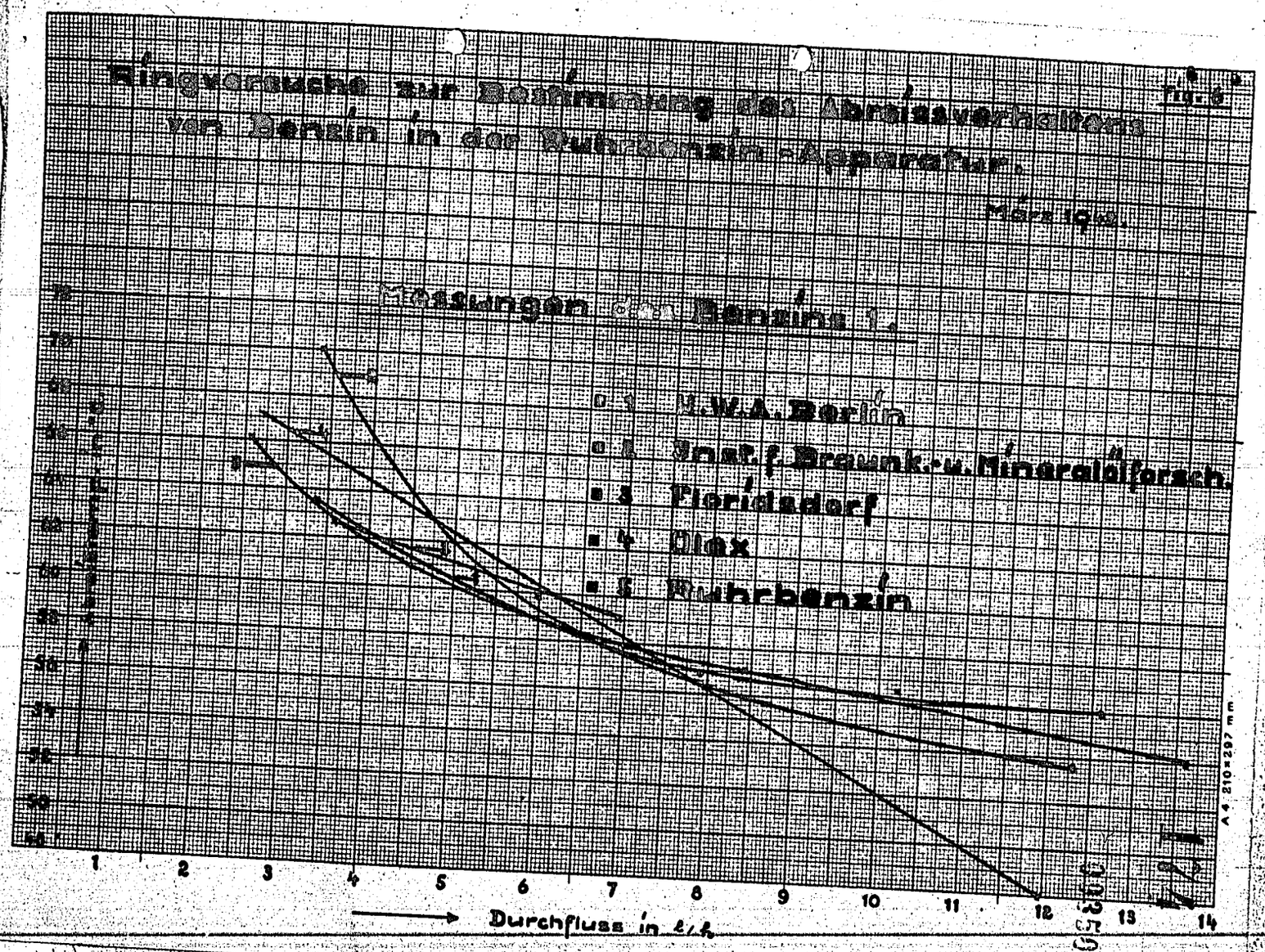
95
90
80
70
60
°C

A 4 210×297 mm

Fig. 6

Eingeraucht zur Bestimmung des Abrissverhaltens von Benzin in der Ruhrbenzin-Apparatur.

März 1944



26 3006

Ringversuche zur Bestimmung des Abreißverhaltens von Benzin in der Ruhrbenzin-Apparatur.

März 1942.

Fließlagen des Benzins.

- o 1 U.W.A.-Berlin
- o 2 Inst.f.Braunk.-u.Mineralölforsch. Floridsdorf
- • 4 Olex
- • 5 Ruhrbenzin

Abreißdruck in mm WS

Durchfluss in l/h

1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14

Oct 588

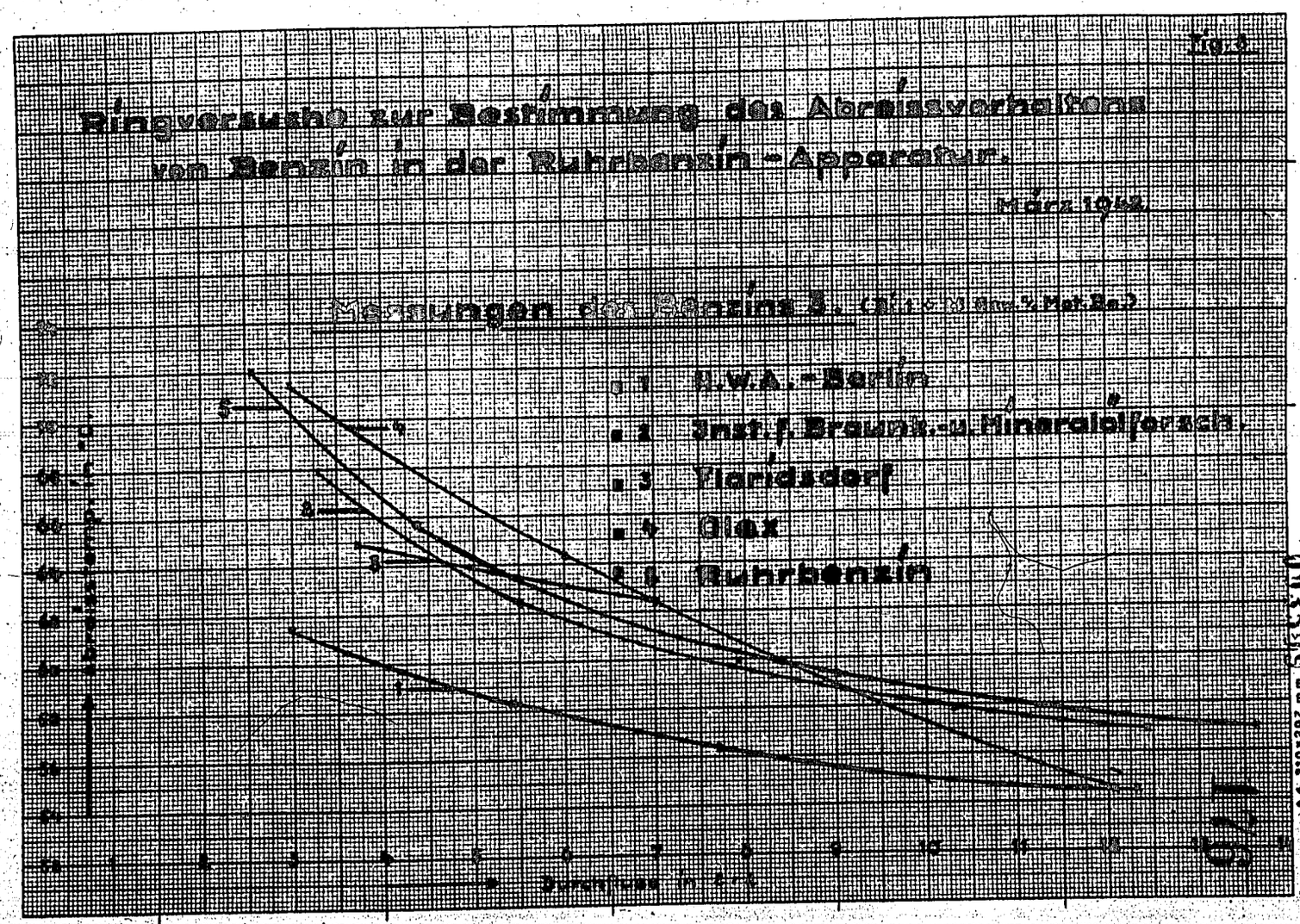
Tg.2.

Ringversuche zur Bestimmung des Abreissverhaltens von Benzin in der Ruhrbenzin-Apparatur.

März 1942.

Messungen von Benzin 3. (Ø 1,5 mm Durchm. Mat.Nr.)

- 1 D.V.A.-Berlin
- 2 Inst.f. Braunk.-u.Mineralölforsch.
- 3 Ylarlasdorf
- 4 Glax
- 5 Ruhrbenzin



SAFETY FILM

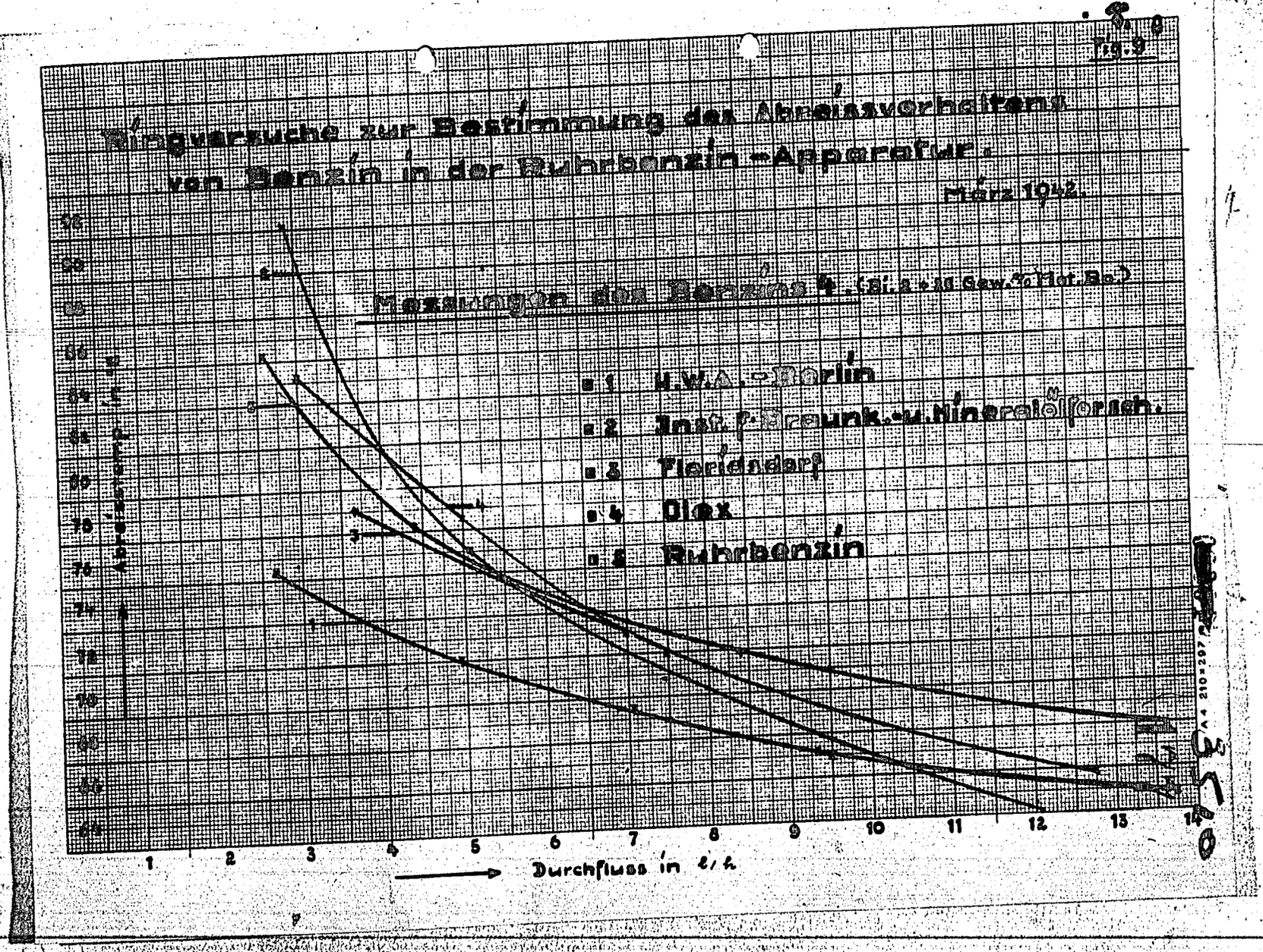
Fig. 9

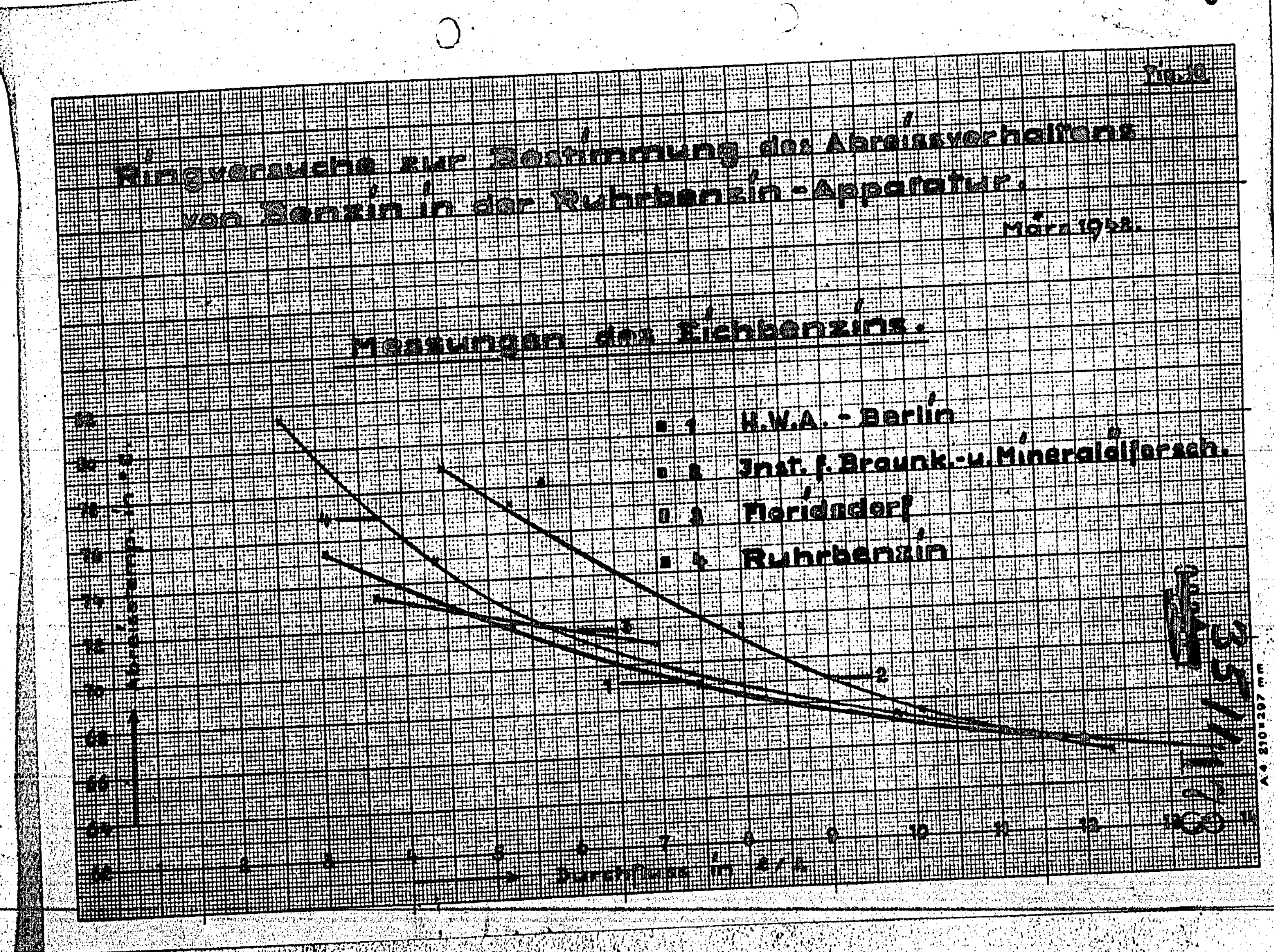
Ringversuche zur Bestimmung des Abreissverhaltens von Benzin in der Ruhrbenzin-Apparatur.

März 1942.

Messungen des Benzins 4. (81,2 + 11 Gew.% Tet.Bo.)

- 1 H.W.A.-Berlin
- 2 Inst. f. Braunk.-u. Mineralölforsch.
- 3 Floridaerde
- 4 Diox
- 5 Ruhrbenzin





Ringversuche zur Bestimmung des Abreissverhaltens
von Benzin in der Ruhrbenzin-Apparatur.
März 1942.
Messungen des Eichbenzins.
1 H.W.A. - Berlin
2 Inst. f. Braunk.-u. Mineralölforsch.
3 Floridsdorf
4 Ruhrbenzin
Durchfluss in l/h
35/11178

RUHRCHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT
Oberhausen-Holten

Pat.Abt. Ham/Su.
R 532

179

30. August 1940

3512

Verfahren und Vorrichtung zur Messung der Neigung zur Dampfblasenbildung von Benzin und anderen leichtsiedenden Kraftstoffen.

Die Messung der Neigung zur Dampfblasenbildung ist für die Qualitätsprüfung von Benzin und ähnlichen leichtsiedenden Motortreibstoffen von großer Bedeutung. Mit ihrer Hilfe kann man feststellen, ob ein vorliegender Kraftstoff bei den beabsichtigten Betriebsbedingungen störungsfrei arbeiten wird.

Es sind bereits Meßvorrichtungen bekannt, welche die Neigung zur Dampfblasenbildung in Form der sogen."Abreißtemperaturen" vermittelst normalisierter Auslaufdüsen feststellen. Derartige Einrichtungen liefern jedoch keine den tatsächlichen Verhältnissen voll entsprechendenZahlen-werte.

Bei dem nachstehend zu beschreibenden Meßgerät wird zur Vermeidung der bisherigen Nachteile ein Fallrohr mit einreguliertem hydrostatischem Abflußverhältnis verwendet, dem das in einem Heizbad erwärmte Benzin durch eine ausreichend leistungsfähige Membranpumpe zufließt. Der Einlauftrichter dieses Abflußrohres ist mit einem Schwimmerventil ausgestattet. Außerdem ist eine Standmarke angebracht, welche den im Fallrohrtrichter herrschenden Kraftstoffspiegel angibt. Sinkt dieser Flüssigkeitsstand unter den normalen Wert, so hat die Dampfblasenbildung den betriebsmäßig zulässigen Umfang überschritten. Die diesem Punkt zugehörige Temperatur wird mit Hilfe eines im Benzinstrom liegenden Thermometers gemessen und stellt die sogen. "Abreißtemperatur" dar.

Auf der beiliegenden Zeichnung ist ein Ausführungsbeispiel der neuen Vorrichtung zur Messung der Neigung zur Dampfblasenbildung (Abreißtemperatur) in schematischer Weise dargestellt. Die Membranpumpe G wird, gegebenenfalls unter Zwischenschaltung eines Geschwindigkeitsregelgetriebes H, J-,

beispielsweise von einem Elektromotor angetrieben. Mit Hilfe der Leitung B saugt sie das Benzin aus dem Vorratsbehälter A an. Die Zuleitung B geht schlangenförmig durch einen Isolierbehälter C, der mit einer geeigneten durch Rührwerk bewegten Heizflüssigkeit angefüllt ist und beispielsweise durch einen elektrischen Heizkörper D seine Wärmezufuhr erhält. Kurz vor dem Eintritt in die Membranpumpe oder innerhalb derselben strömt der Kraftstoff an einem Thermometer F vorbei, an dem die Temperatur der durchlaufenden Flüssigkeit abgelesen werden kann.

Die Membranpumpen-Druckleitung K fördert den Treibstoff sodann in einen trichterförmigen Behälter T, der mit einem Schwimmer N ausgestattet ist. Dieser Schwimmer betätigt ein Kegelventil M, das die Brennstoffzufuhr drosselt, wenn im Trichter T der Flüssigkeitsstand L überschritten wird.

Der Zulauftrichter T geht in die Fallrohrleitung O über, deren Durchgangswiderstand mit Hilfe des Drosselventils P reguliert werden kann. Sie führt zu einem Vorratsbehälter V, dessen Flüssigkeitsstand durch ein Überlaufrohr Z konstant eingestellt wird. Auf diese Weise besteht zwischen den Flüssigkeitsspiegeln L und R stets der gleiche hydrostatische Unterschied, so daß sich für jede Stellung des Regelventils P eine bestimmte Strömungsgeschwindigkeit ergibt. Mit Hilfe eines Rotamessers Q wird diese Durchflußgeschwindigkeit in der üblichen Weise gemessen. Vom Gefäß V läuft das Benzin in den Sammelbehälter S ab.

Durch Betätigung des Regelventils P oder durch Änderung der hydrostatischen Fallhöhe L-R stellt man verschiedene Kraftstoff-Ablaufmengen pro Zeiteinheit ein, wobei die Leistung der Membranpumpe G für jede Meßserie konstant bleibt. Die am Thermometer F gemessenen "Abreißtemperaturen" sind dann in eindeutig reproduzierbarer Weise von den eingestellten Kraftstoff-Ablaufmengen abhängig. Auf diese Weise erhält man für jeden Kraftstoff einen Kurvenzug, der die Abhängigkeit der "Abreißtemperatur" von der Kraftstoff-Ablauf-

181

003514

menge darstellt, wie es im motorischen Betrieb dem verschiedenen hohen Brennstoffverbrauch und der je nach dem Betriebszustand auftretenden Belastung des Motors entspricht.

Die "Abreißtemperatur" ist naturgemäß auch von der Leistungsfähigkeit der Förderpumpe G (Motor-Brennstoffpumpe) abhängig. Diese Abhängigkeit wird bei der vorliegenden Meßvorrichtung durch eine konstante Bemessung der Pumpen-Leistungsfähigkeit ausgeschieden.

Patentansprüche :

1.) Verfahren zur Messung der Neigung zur Dampfblasenbildung von Benzin und anderen leichtsiedenden Kraftstoffen, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t , daß der über geeignete Heiz- und Temperaturmeßvorrichtungen zufließende Kraftstoff von einer Förderpumpe in einen Trichter eingepumpt wird, der einerseits ein Schwimmerventil besitzt, das einen übermäßigen Kraftstoffzufluß verhindert, andererseits aber in ein Fallrohr übergeht, dessen hydrostatische Ausflußmenge mit Hilfe von Drossel- bezw. Strömungsmeßorganen reguliert wird,- und für verschiedene Einstellungen der Abflußmenge die Temperatur gemessen wird, bei der ein bestimmter Flüssigkeitsstand im Fallrohrtrichter unterschritten wird.

2.) Vorrichtung zur Messung der Neigung zur Dampfblasenbildung von Benzin und anderen leichtsiedenden Kraftstoffen, b e s t e h e n d aus einer Förderpumpe (G), welche den zu prüfenden Kraftstoff unter Vermittlung einer erwärmten Rohrschlange (B) an einem Thermometer (F) vorbei ansaugt und in einen Trichter (T) befördert, der mit einem den Benzinzulauf steuernden Schwimmerventil (M, N) ausgestattet ist und aus dem der Kraftstoff durch eine Fallrohrleitung (O), deren Strömungswiderstand durch ein Drosselventil (R) beeinflußt wird, und in welcher ein Strömungsmesser (Q) liegen kann,- einem Gefäß (V) zufließt, aus dem er über einen Überlauf (R) endgültig abfließt.

RUHRCHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT

Ruhrchemie Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holten

Pat.-Abt. Ham/Am

Oberhausen-Holten, den 31. August 1940

189

Gebrauchsmusteranmeldung

093515

Vorrichtung zur Messung der Neigung zur Dampfblasenbildung von Benzin und anderen leichtsiedenden Kraftstoffen .

Die Messung der Neigung zur Dampfblasenbildung ist für die Qualitätsprüfung von Benzin und ähnlichen leichtsiedenden Motortreibstoffen von grosser Bedeutung. Mit ihrer Hilfe kann man feststellen, ob ein vorliegender Kraftstoff bei den beabsichtigten Betriebsbedingungen störungsfrei arbeiten wird.

Es sind bereits Messvorrichtungen bekannt, welche die Neigung zur Dampfblasenbildung in Form der sogen. "Abreisstemperaturen" vermittels normalisierter Auslaufdüsen feststellen. Derartige Einrichtungen liefern jedoch keine den tatsächlichen Verhältnissen voll entsprechende Zahlenwerte.

Bei dem nachstehend zu beschreibenden Messgerät wird zur Vermeidung der bisherigen Nachteile ein Fallrohr mit einreguliertem hydrostatischen Abflussverhältnis verwendet, dem das in einem Heizbad erwärmte Benzin durch eine ausreichend leistungsfähige Membranpumpe zufliesst. Der Einlauftrichter dieses Abflussrohres ist mit einem Schwimmerventil ausgestattet. Ausserdem ist eine Standmarke angebracht, welche den im Fallrohrtrichter herrschenden Kraftstoffspiegel angibt. Sinkt dieser Flüssigkeitsstand unter den normalen Wert, so hat die Dampfblasenbildung den betriebsmässig zulässigen Umfang überschriffen. Die diesem Punkt zugehörige Temperatur wird mit Hilfe eines im Benzinstrom liegenden Thermometers gemessen und stellt die sogen. " Abreisstemperatur" dar.

Auf der beiliegenden Zeichnung ist die neue Vorrichtung zur Messung der Neigung zur Dampfblasenbildung (Abreisstemperatur) in schematischer Weise dargestellt. Die Membranpumpe G wird, gegebenenfalls unter Zwischenschal-

tung eines Geschwindigkeitsregelgetriebes H,J-, beispielsweise von einem Elektromotor angetrieben. Mit Hilfe der Leitung B saugt sie das Benzin aus dem Vorratsbehälter A an. Die Zuleitung B geht schlangenförmig durch einen Isolierbehälter C, der mit einer geeigneten durch Rührwerk bewegten Heizflüssigkeit angefüllt ist und beispielsweise durch einen elektrischen Heizkörper D seine Wärmezufuhr erhält. Kurz vor dem Eintritt in die Membranpumpe oder innerhalb derselben strömt der Kraftstoff an einem Thermometer F vorbei, an dem die Temperatur der durchlaufenden Flüssigkeit abgelesen werden kann.

Die Membranpumpen-Druckleitung K fördert den Treibstoff sodann in einen trichterförmigen Behälter T, der mit einem Schwimmer N ausgestattet ist. Dieser Schwimmer betätigt ein Kegelventil M,das die Brennstoffzufuhr drosselt, wenn im Trichter T der Flüssigkeitsstand L überschritten wird.

Der Zulauftrichter T geht in die Fallrohrleitung O über, deren Durchgangswiderstand mit Hilfe des Drosselventils P reguliert werden kann. Sie führt zu einem Vorratsbehälter V, dessen Flüssigkeitsstand durch ein Überlaufrohr Z konstant eingestellt wird. Auf diese Weise besteht zwischen den Flüssigkeitsspiegeln L und R stets der gleiche hydrostatische Unterschied, sodass sich für jede Stellung des Regelventils P eine bestimmte Strömungsgeschwindigkeit ergibt. Mit Hilfe eines Rotemessers Q wird diese Durchflussgeschwindigkeit in der üblichen Weise gemessen. Vom Gefäss V läuft das Benzin in den Sammelbehälter S ab.

Durch Betätigung des Regelventils P oder durch Änderung der hydrostatischen Fallhöhe L-R stellt man verschiedene Kraftstoff-Ablaufmengen pro Zeiteinheit ein, wobei die Leistung der Membranpumpe G für jede Mehserie konstant bleibt. Die am Thermometer F gemessenen "Abreisstemperaturen" sind dann in eindeutig reproduzierbarer Weise von den eingestellten Kraftstoffablaufmengen abhängig. Auf diese Weise erhält man für jeden Kraftstoff einen Kurvenzug, der die Abhängigkeit der "Abreisstemperatur" von der Kraftstoff-

A/S 50000 7 40 0. 2003 6.052 Durchschrift

Ablauf-Menge darstellt, wie es im motorischen Betrieb dem verschieden hohen Brennstoffverbrauch und der je nach dem Betriebszustand auftretenden Belastung des Motors entspricht.

Die "Abreisstemperatur" ist naturgemäss auch von der Leistungsfähigkeit der Förderpumpe G (Motor-Brennstoffpumpe) abhängig. Diese Abhängigkeit wird bei der vorliegenden Messvorrichtung durch eine konstante Bemessung der Pumpenleistungsfähigkeit ausgeschieden.

Schutzanspruch

Vorrichtung zur Messung der Neigung zur Dampfblasenbildung von Benzin und anderen leichtsiedenden Kraftstoffen b e s t e h e n d aus einer Förderpumpe (G), welche den zu prüfenden Kraftstoff unter Vermittelung einer erwärmten Rohrschlange (B) an einem Thermometer (F) vorbei ansaugt und in einen Trichter (T) befördert, der mit einem den Benzinzulauf steuernden Schwimmerventil (M,N) ausgestattet ist und aus dem der Kraftstoff durch eine Fallrohrleitung (O) deren Strömungswiderstand durch ein Drosselventil (P) beeinflusst wird, und in welcher ein Strömungsmesser (Q) liegen kann,- einem Gefäss (V) zufliesst, aus dem er über einen Überlauf (R) endgültig abfliesst.

RUHRCHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT

RUHRBENZIN
Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holten

Abt.: BL II V/Wk

093518

7. November 194

Ber. Nr. 185

Beschreibung des Dampfblasenapparates und des Arbeitsganges einer Messung.

1. Beschreibung der Apparatur
2. Eichung des Durchflußmessers
3. Versuchsdurchführung
4. Fehlermöglichkeiten und Kontrolle der Meßgenauigkeit

1. Abbildung 1 zeigt den Aufbau dieser Apparatur. Der Brennstoff durchströmt auf der Saugseite der Förderpumpe G vom Vorratsbehälter A aus die Heizschlange B und tritt unmittelbar hinter dieser in die Förderpumpe ein. Die Temperatur in der Förderpumpe wird gemessen. (F). Die Förderpumpe drückt den Brennstoff - wie am Motor - in das Schwimmergehäuse eines Vergasers L. Aus diesem fließt der Brennstoff durch eine regulierbare Drosselstelle P und einen Durchflußmesser Q über einen Überlauf R in den Vorratsbehälter unten ab. Der Behälter C wird normalerweise mit Wasser gefüllt, während man bei einer Abreißtemperatur über 90° Glykol als Heizflüssigkeit verwenden muß.

2. Die am Durchflußmesser angezeigten Zahlen sind nur Relativwerte, sodaß die wahren Durchflußmengen erst durch Eichung ermittelt werden müssen, wobei das spez.Gew. des Kraftstoffes berücksichtigt werden muß, das die pro Stunde durchfließende Menge beeinflußt. Dem Gerät ist eine Eichkurve (vgl. Abb. 3) beigefügt, aus der für einen Kraftstoff von o,69 - o,885 Dichte die wahre Durchflußmenge direkt abgelesen werden kann.

   Zur Erhöhung der Genauigkeit der späteren Messungen ist es zweckmäßig, von Zeit zu Zeit einen Punkt der Eichkurve mit Benzin bestimmter Dichte zu wiederholen.

   Die Kontrolle des Durchflußmessers wird in folgender Weise vorgenommen:

Man nimmt den Ablauf R aus dem Vorratsbehälter unten heraus und setzt einen 1oooer Meßzylinder darunter. Dann wird in A das zu untersuchende Benzin eingefüllt und ohne Heizung die Pumpe angestellt. Durch entsprechende Regulierung an P werden verschiedene Durchflußmenger eingestellt und abgestoppt, in welcher Zeit eine bestimmte Kraftstoffmenge in den Meßzylinder eingeflossen ist.

3. Zur eigentlichen Bestimmung der Abreißtemperatur wird das zu prüfende Benzin in A eingefüllt. Dabei ist zu beachten, daß die Temperatur des eingefüllten Benzins nicht höher als + 15° ist. Wenn man über die ungefähre Höhe der zu messenden Abreißtemperatur an dem gewählten Verbrauchspunkt unterrichtet ist, heizt man C bis auf ungefähr 1o° unter diese Temperatur auf und setzt dann erst die Pumpe in Betrieb. Durch Regulierung an P wird der gewünschte Stand im Durchflußmesser Q (am einfachsten auf ganze Zahlen) eingestellt, wobei in L ein bestimmtes Niveau erreicht wird. Man beobachtet nun bei steigender Temperatur den Stand von L und Q und schreibt zur besseren Kontrolle alle 5 Minuten die Temperaturen von E und F, den Stand von L und Q sowie den wahren Durchgang, der sich aus der Eichkurve ergibt, auf. Etwa 3 - 4° unterhalb der Abreißtemperatur fängt der Stand von L und Q an zu fallen und die Abreißtemperatur ist erreicht, wenn der Stand von L ganz verschwunden ist. Zu diesem Zeitpunkt fängt auch Q sehr stark an zu fallen. In Abbildung 2 ist als Beispeil eine Beobachtungsreihe des Brennstoffstandes im Schwimmergehäuse und der Durchflußmenge aufgezeichnet, aus der hervorgeht, daß das Fallen in beiden Fällen sehr plötzlich eintritt, sodaß der Abreißtemperaturpunkt exakt zu bestimmen ist.

4. Nachstehende Fehlerquellen können auftreten:

   1) Die Apparatur ist nicht dicht und ist daraufhin sorgfältig zu prüfen; besonders die Pumpe muß gut überwacht werden. Schon geringfügige Undichtigkeiten auf der Saugseite der Pumpe wirken sich verhältnismäßig stark auf die Abreißtemperatur aus.
   2) Die Leitungen sind durch Fremdkörper verengt oder

003520

verstopft. Diese sind zu entfernen und Verengungen zu beseitigen. Besonders zu beachten ist die Leitung zwischen Schwimmer und Durchflußmesser, in der sich leicht, speziell beim Anfahren, Luftblasen ansetzen können und der Durchflußmesser selbst, bei dem sich kleine Verunreinigungen leicht festsetzen. Der Durchflußmesser kann durch Ausspritzen und Durchsaugen von Luft gereinigt werden.

3) die Membran arbeitet nicht mehr einwandfrei, bzw. ist undicht. In diesem Fall ist sie durch eine neue zu ersetzen. Dies tritt verhältnismäßig selten ein. Ersatzmembranen sind von der Fa.Feddeler unter Angabe des Verwendungszweckes zu beziehen. Es ist nicht ratsam, andere Membranen einzubauen, weil diese trotz gleicher Abmessungen in ihrer Beschaffenheit sehr verschieden sein und zu Fehlern führen können.

4) Falsche Abreißtemperaturen können auch dann gemessen werden, wenn die Durchflußmenge fehlerhaft ist.

Das Auftreten der verschiedenen Fehlermöglichkeiten kann kontrolliert werden

a) durch ein Eichbenzin (von Ruhrbenzin A.G., Oberhausen-Holten zu beziehen) dessen Abreißtemperatur bekannt ist, und das möglichst kühl gelagert werden muß. Sollten die Werte bei der Kontrolle zu hoch sein, so ist es meistens auf Veränderung des Benzins zurückzuführen. Falls die erhaltenen Werte niedriger als normal sind, ist einer der erwähnten Fehler aufgetreten.

b) durch Überprüfung der Förderleistung der Pumpe an Benzin und Luft bei freiem Ausfluß hinter derselben. Die oben angegebenen Fehler, wie Undichtigkeiten, Verstopfungen oder fehlerhafte Membran zeigen sich durch verringerte Förderleistung an.

Zur Messung der Benzinfördermenge löst man das Rohr K von der Pumpe ab und setzt dafür die mitgelieferte Schlauchtülle auf, an der man einen Bunaschlauch anbringt. Man stoppt nun wieder

RUHRBENZIN Aktiengesellschaft Oberhausen-Holten	Beschreibung des Dampfblasen-apparates und des Arbeitsganges einer Messung	- 4 -
Abt.: BL II V/Wk		Ber. Nr. 188

093521

ohne Aufheizung die durchfließende Benzinmenge mit einem Meßzylinder ab.

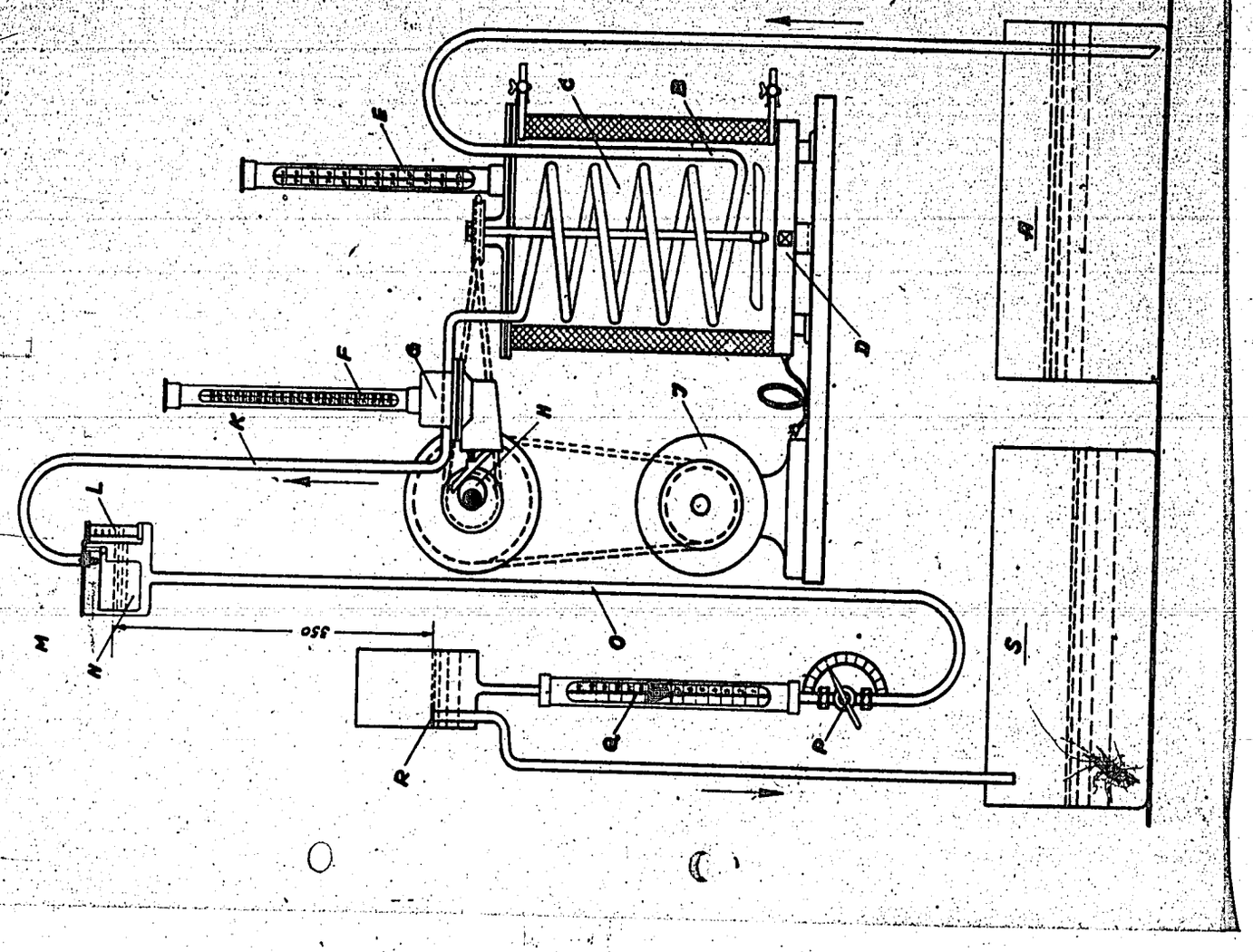
Zur Messung der Luftleistung löst man das Verbindungsrohr von A nach B ab und setzt ebenfalls eine Schlauchtülle auf, die man durch einen Gummischlauch mit einer normalen Flüssigkeitsgasuhr von 3 - 5 ltr. Volumen verbindet und stoppt dann an der Gasuhr den Durchgang ab.

Die Apparatur ist bei Lieferung eingestellt auf eine Benzinleistung von 12o l/h und eine Luftleistung von 42o l/h.

A/Fa. 800. VI. 48.

033522

189



A33.1

3 <2,3 KPz 175

Anl. 3.2

Anl. Nr. 7.8

Anstieg des Brennstoffstandes im Schwimmergehäuse und der Durchflussmenge beim Erreichen der Abrisstemperatur

Brennstoff: Versuchsprobe 101

Versuchs-Nr. 125

190

Brennstoffstand im Schwimmergehäuse mm

0
-5
-10
-15
-20
-25
-30

Abrisstemperatur

Durchflussmenge l/h

4,0
5,5
5,0
4,5
4,0

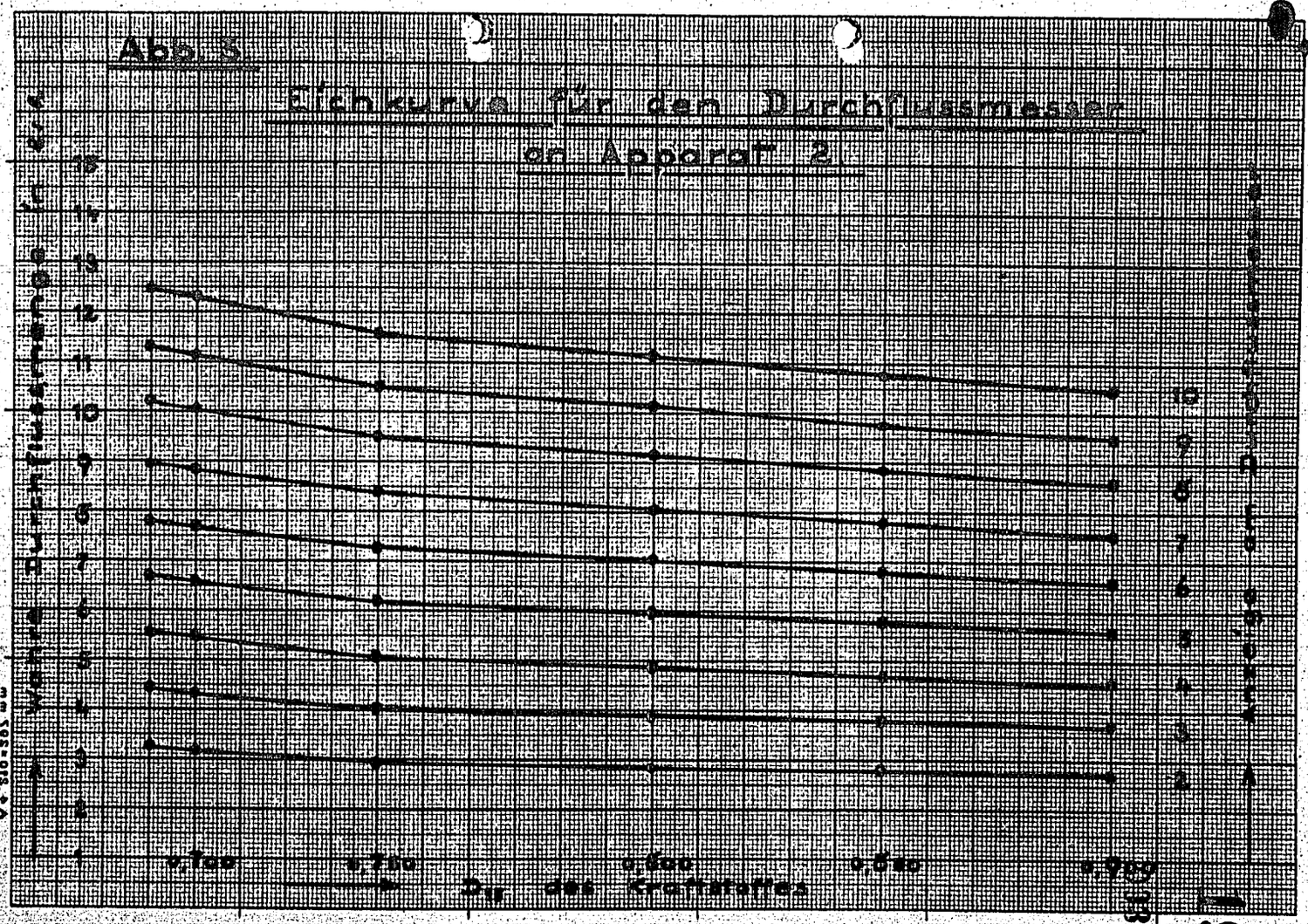
0 10 20 30 40 50 60 70 80 90

Brennstofftemperatur °C

210 x 297 mm

Abb. 3.

Eichkurve für den Durchflussmesser
an Apparat 2.



1911
B 35 24

RUHRBENZIN
Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holten

Abt.: BI. II V/Mk

093525

17. März 1942

Ber. Nr.

192

1. Nachtrag zur Beschreibung des Dampfblasen-apparates und des Arbeitsganges einer Messung vom 7. November 1941.

Unter Punkt 3 in der Beschreibung vom 7. November 1941 ist angegeben, wie sich die Versuchsdurchführung bei der Bestimmung eines Abreißpunktes gestaltet. Grundsätzlich ist dazu zu sagen, daß verschiedene Benzine nur verglichen werden können, wenn eine ganze Kurve aufgenommen ist. Es ist daher in jedem Fall erforderlich nicht nur einen Punkt zu bestimmen, sondern mehrere, die graphisch aufgetragen zu einer Kurve vereinigt werden. In den meisten Fällen werden 4 Punkte genügen und zwar hat sich bei den bisherigen Arbeiten als sehr zweckmäßig erwiesen ein Punkt bei etwa 2 1/2 l Durchsatz/h, bei 4 1/2, bei 8 1/2 und bei 13 1/2. Es können selbstverständlich auch andere Punkte gewählt werden, doch müssen sie etwa gleichmäßig auf den Bereich zwischen 2 - 14 l verteilt sein. In diesem Zusammenhang sei verwiesen auf die Veröffentlichung von Dr. Schaub und Dr. Velde "Zur Beurteilung von Kraftstoffen hinsichtlich der Dampfblasenstörung am Motor", ATZ (Automobiltechnische Zeitschrift) 44 (1941) Seite 549 - 556.

A 19. 500. VI. 40.

RUHRBENZIN
Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holten

Abt.: BL II V/Wk

003526

17. März 1942

Ber. Nr.

193

1. Nachtrag zur Beschreibung des Dampfblasen-apparates und des Arbeitsganges einer Messung vom 7. November 1941.

Unter Punkt 3 in der Beschreibung vom 7. November 1941 ist angegeben, wie sich die Versuchsdurchführung bei der Bestimmung eines Abreißpunktes gestaltet. Grundsätzlich ist dazu zu sagen, daß verschiedene Benzine nur verglichen werden können, wenn eine ganze Kurve aufgenommen ist. Es ist daher in jedem Fall erforderlich, nicht nur einen Punkt zu bestimmen, sondern mehrere, die graphisch aufgetragen zu einer Kurve vereinigt werden. In den meisten Fällen werden 4 Punkte genügen und zwar hat sich bei den bisherigen Arbeiten als sehr zweckmäßig erwiesen ein Punkt bei etwa 2 1/2 l Durchsatz/h, bei 4 1/2, bei 8 1/2 und bei 13 1/2. Es können selbstverständlich auch andere Punkte gewählt werden, doch müssen sie etwa gleichmäßig auf den Bereich zwischen 2 - 14 l verteilt sein. In diesem Zusammenhang sei verwiesen auf die Veröffentlichung von Dr. Schaub und Dr. Velde "Zur Beurteilung von Kraftstoffen hinsichtlich der Dampfblasenstörung am Motor", ATZ (Automobiltechnische Zeitschrift) 44 (1941) Seite 549 - 556.

A/Ra. 222 VI. 40

RUHRBENZIN
Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holten

003527

Abt.: BL II V/Wk

19

Zweiter Nachtrag zur Beschreibung des Dampfblasenapparates und des Arbeitsganges einer Messung von 7. November 1941.

Auf Grund des ersten Ringversuches hat sich als notwendig erwiesen, noch auf folgende Punkte hinzuweisen, die bei der Bestimmung des Abreißverhaltens beachtet werden müssen.

1. Für eine gute Reproduzierbarkeit der Werte ist unbedingt erforderlich, daß die Luftleistung der Pumpe konstant gehalten wird. Sie ist festgelegt auf 42o l/h und die Pumpe muß, sofern bei einer Kontrollmessung dieser Wert nicht erreicht wird, erneut verstellt werden, bis dieser Wert erhalten wird. Die Benzinleistung stellt sich, wenn die Luftleistung 42o l beträgt, auf 12o l ein. Sollte dieser Wert unterschritten werden, so macht ein Abfall bis auf 1oo l nichts aus. Größere Abweichungen deuten evtl. auf eine Veränderung der Membran hin, man müßte dann eine neue Membran einbauen.

   Es dürfte zweckmäßig sein, die Luftleistungsmessung häufig zu wiederholen, am besten vor jedem neuen Benzin.

2. Ursachen für eine geringere Leistung der Pumpe können außer der Größe des Pumpenhubes Undichtigkeiten in der Apparatur sein. Diese sind selten im Leitungssystem, sie treten eher an der Pumpe selbst auf und können leicht dadurch ermittelt werden, daß man auf den Pumpendeckel etwas Flüssigkeit, am besten Benzin, aufgießt und Luft durch die Leitung bläst. Evtl. vorhandene Undichtigkeiten zeigen sich dann durch kleine Bläschen an dem Thermometer oder an der Schraube auf der Mitte des Pumpendeckels an.

3. Nach Beendigung jeder Messung muß der Regulierhahn am Durchflußmesser so schnell geschlossen werden, daß sich im Schwimmer nicht durch Zusammenlaufen des Benzins ein gewisser Stand bildet. Es soll dadurch vermieden werden, daß in die Abflußleitung des Schwimmers Luft kommt. Sollte dies trotzdem geschehen, so muß

die Luft aus der Leitung von dem Schwimmergehäuse zum Durchflußmesser dadurch entfernt werden, daß man oben auf dem Schwimmer, an dem 2 Öffnungen angebracht sind, die eine mit der Hand zuhält und durch die andere, an dem eine Schlauchtülle befestigt ist, mit Hilfe eines Druckballes Druck auf die Leitung gibt und dadurch die Luft herausbläst.

Beim ersten Anfahren wird die Luft, die noch in der Leitung ist, ebenso entfernt. Man setzt die Pumpe an, bis im Schwimmer ein gewisser Stand ist, setzt dann wieder ab und drückt mit dem Druckball solange Benzin durch die Leitung, bis die Luftblasen durch den Durchflußmesser und das Überlaufgefäß herausgeperlt sind.

4. Bei der Messung jedes einzelnen Punktes wird zweckmäßigerweise so verfahren, daß man zunächst das Heizgefäß aufheizt mit Heizung 3 bis auf 5o - 6o° je nach der Art des zu untersuchenden Benzins. Dann stellt man einen niedrigen Verbrauchswert ein, der bei den normalerweise zu untersuchenden Fahrbenzinen zwecklos über 7o° liegen dürfte, und heizt unter Rückschaltung der Heizung auf Stellung 2 weiter auf. Die Heizgeschwindigkeit soll während des Versuches nicht zu hoch sein; sie beträgt bei unseren Messungen z.B. ~ 1,8°/Min. Der am Durchflußmesser ursprünglich eingestellte Wert, beispielsweise 3,o, fällt anfangs etwas ab und wird dann einmal nachreguliert. Dieser Wert bleibt dann im allgemeinen eine ganze Zeit konstant stehen und fällt erst in der Nähe des Abreißpunktes, wenn die Benzinzufuhr schon schwankend wird und der Stand im Schwimmergehäuse abfällt, ebenfalls ab. Diesem Abfallen gehört schon mit zum Abreißverhalten und wird unberücksichtigt. Die Abreißtemperatur ist dann erreicht, wenn der Stand im Schwimmergehäuse restlos abgefallen ist. Die ersten Anzeichen für ein Abfallen beobachtet man bei niedrigen Verbrauchspunkten etwa 4 - 5° unterhalb der Abreißtemperatur und bei hohen Verbrauchspunkten etwa 2° unterhalb der Abreißtemperatur. Bezogen wird die abgelesene Temperatur auf den ursprünglich eingestellten und einmal zu Anfang nachregulierten Stand.

Hat man den Wert für einen Verbrauchspunkt ermittelt, so kann man, da die Neigung der Kurven im großen und ganzen nicht zu sehr variiert, ungefähr abschätzen, besonders nach einiger Übung,

wo die Abreißtemperaturen für die anderen Verbrauchspunkte zu erwarten sind. Man heizt dann auf etwa 10° unterhalb dieser zu erwartenden Abreißtemperatur auf und beginnt dann mit der Messung. Die Ablesungen werden nach dem beigefügten Schema etwa alle 1½ bis 2° vorgenommen.

5. Es ist mehrfach beobachtet worden, daß am unteren Ende des Durchflußmessers Undichtigkeiten auftreten. Diese Undichtigkeiten sind nicht durch die Wahl der Dichtungen zu erklären, sondern hängen nur mit dem richtigen Anziehen der Verbindungen zusammen. Die ursprünglich mitgelieferten Klingeritdichtungen haben sich, wenn die Schraubverbindungen fest angezogen waren, als benzindicht erwiesen.

Weiterhin wurde bemängelt, daß der an der Apparatur mitgelieferte Benzinschiebehahn zur Feineinstellung nicht besonders geeignet sei. An verschiedenen Stellen wurde auch dieser Hahn durch einen Kükenhahn ersetzt. Wir sind uns bewußt, daß mit dem bei der Konstruktion gewählten Schiebehahn die Einstellung schwieriger ist, als mit einem Kükenhahn; dafür hat aber diese Art von Hähnen den Vorzug, verhältnismäßig leicht und lange dicht zu bleiben, während Kükenhähne sehr schwer abzudichten sind. Wir haben also keine Veranlassung von der gewählten Konstruktion abzugehen und empfehlen, sie in den Apparaten zu belassen. Die anfänglich auftretenden Schwierigkeiten der Feineinstellung sind nach einiger Übung schnell zu überwinden.

RUHRBENZIN
Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holten

Abt.: BL II 7/Wk

18. Mai 1942

Ber. Nr. 003530

197

Zweiter Nachtrag zur Beschreibung des Dampfblasenapparates und des Arbeitsganges einer Messung von 7. November 1941.

Auf Grund des ersten Ringversuches hat sich als notwendig erwiesen, noch auf folgende Punkte hinzuweisen, die bei der Bestimmung des Abreißverhaltens beachtet werden müssen.

1. Für eine gute Reproduzierbarkeit der Werte ist unbedingt erforderlich, daß die Luftleistung der Pumpe konstant gehalten wird. Sie ist festgelegt auf 42o l/h und die Pumpe muß, sofern bei einer Kontrollmessung dieser Wert nicht erreicht wird, soweit verstellt werden, bis dieser Wert erhalten wird. Die Benzinleistung stellt sich, wenn die Luftleistung 42o l beträgt, auf ca. 12o l ein. Sollte dieser Wert unterschritten werden, so macht ein Abfall bis auf 1oo l nichts aus. Größere Abweichungen deuten evtl. auf eine Veränderung der Membran hin, man müßte dann eine neue Membran einbauen.

   Es dürfte zweckmäßig sein, die Luftleistungsmessung häufig zu wiederholen, am besten vor jedem neuen Benzin.

2. Ursachen für eine geringere Leistung der Pumpe können außer der Größe des Pumpenhubes Undichtigkeiten in der Apparatur sein. Diese sind selten im Leitungssystem, sie treten eher an der Pumpe selbst auf und können leicht dadurch ermittelt werden, daß man auf den Pumpendeckel etwas Flüssigkeit, am besten Benzin, aufgießt und Luft durch die Leitung bläst. Evtl. vorhandene Undichtigkeiten zeigen sich dann durch kleine Bläschen an dem Thermometer oder an der Schraube auf der Mitte des Pumpendeckels an.

3. Nach Beendigung jeder Messung muß der Regulierhahn am Durchflußmesser so schnell geschlossen werden, daß sich im Schwimmer durch Zusammenlaufen des Benzins ein gewisser Stand bildet. Es soll dadurch vermieden werden, daß in die Abflußleitung des Schwimmers Luft kommt. Sollte dies trotzdem geschehen, so kann

die Luft aus der Leitung von dem Schwimmergehäuse zum Durchflußmesser dadurch entfernt werden, daß man oben auf dem Schwimmer, an dem 2 Öffnungen angebracht sind, die eine mit der Hand zuhält und durch die andere, an dem eine Schlauchtülle befestigt ist, mit Hilfe eines Druckballes Druck auf die Leitung gibt und dadurch die Luft herausbläst.

Beim ersten Anfahren wird die Luft, die noch in der Leitung ist, ebenso entfernt. Man setzt die Pumpe an, bis im Schwimmer ein gewisser Stand ist, setzt dann wieder ab und drückt mit dem Druckball solange Benzin durch die Leitung, bis die Luftblasen durch den Durchflußmesser und das Überlaufgefäß herausgeperlt sind.

4. Bei der Messung jedes einzelnen Punktes wird zweckmäßigerweise so verfahren, daß man zunächst das Heizgefäß aufheizt mit Heizung 3 bis auf 5o - 6o° je nach der Art des zu untersuchenden Benzins. Dann stellt man einen niedrigen Verbrauchswert ein, der bei den normalerweise zu untersuchenden Fahrbenzinen zweifellos über 7o° liegen dürfte, und heizt unter Rückschaltung der Heizung auf Stellung 2 weiter auf. Die Heizgeschwindigkeit soll während des Versuches nicht zu hoch sein; sie beträgt bei unseren Messungen z.B. ~ 1,8°/Min. Der am Durchflußmesser ursprünglich eingestellte Wert, beispielsweise 3,o, fällt anfangs etwas ab und wird dann einmal nachreguliert. Dieser Wert bleibt dann im allgemeinen eine ganze Zeit konstant stehen und fällt erst in der Nähe des Abreißpunktes, wenn die Benzinzufuhr schon schwankend wird und der Stand im Schwimmergehäuse abfällt, ebenfalls ab. Dieses Abfallen gehört schon mit zum Abreißverhalten und bleibt unberücksichtigt. Die Abreißtemperatur ist dann erreicht, wenn der Stand im Schwimmergehäuse restlos abgefallen ist. Die Anzeichen für ein Abfallen beobachtet man bei niedrigen Verbrauchspunkten etwa 4 - 5° unterhalb der Abreißtemperatur und bei hohen Verbrauchspunkten etwa 2° unterhalb der Abreißtemperatur. Bezogen wird die abgelesene Temperatur auf den ursprünglich eingestellten und einmal zu Anfang nachregulierten Stand.

Hat man den Wert für einen Verbrauchspunkt ermittelt, so kann man, da die Neigung der Kurven im großen und ganzen nicht sehr variiert, ungefähr abschätzen, besonders nach einigen

193

wo die Abreißtemperaturen für die anderen Verbrauchspunkte zu erwarten sind. Man heizt dann auf etwa 1o° unterhalb dieser zu erwartenden Abreißtemperatur auf und beginnt dann mit der Messung. Die Ablesungen werden nach dem beigefügten Schema etwa alle 1'2 bis 2° vorgenommen.

5. Es ist mehrfach beobachtet worden, daß am unteren Ende des Durchflußmessers Undichtigkeiten auftreten. Diese Undichtigkeiten sind nicht durch die Wahl der Dichtungen zu erklären, sondern hängen nur mit dem richtigen Anziehen der Verbindungen zusammen. Die ursprünglich mitgelieferten Klingeritdichtungen haben sich, wenn die Schraubverbindungen fest angezogen waren, als benzindicht erwiesen.

Weiterhin wurde bemängelt, daß der an der Apparatur mitgelieferte Benzinschiebehahn zur Feineinstellung nicht besonders geeignet sei. An verschiedenen Stellen wurde auch dieser Hahn durch einen Kükenhahn ersetzt. Wir sind uns bewußt, daß mit dem bei der Konstruktion gewählten Schiebehahn die Einstellung schwieriger ist, als mit einem Kükenhahn; dafür hat aber diese Art von Hähnen den Vorzug, verhältnismäßig leicht und lange dicht zu bleiben, während Kükenhähne sehr schwer abzudichten sind. Wir haben also keine Veranlassung von der gewählten Konstruktion abzugehen und empfehlen, sie in den Apparaten zu belassen. Die anfänglich auftretenden Schwierigkeiten der Feineinstellung sind nach einiger Übung schnell zu überwinden.

Chemisch-Technische Reichsanstalt
Abteilung für explosive Stoffe
zu Tgb.-Nr. 1009/43 g S

Berlin-Plötzensee, den 30. August 1943

093533
200

Geheim!

An die
Ruhrchemie A.G.
Oberhausen/Holten

VERWALTUNG I.
13 SEP 1943 5849
Beantwortet am:

Betrifft: Bericht über die Phlegmatisierung von hochempfindlichen Sprengstoffen.

In der Anlage wird ein abschließender Bericht über die Phlegmatisierung der hochempfindlichen Sprengstoffe Hexogen und Nitropenta übersandt. In dieser Mitteilung sind die verschiedenen wachsartigen Stoffe hervorgehoben, die sich als geeignet erwiesen haben, das für diesen Zweck bisher zum Einsatz gelangte Montanwachs zu ersetzen, wobei die Fragen einer unter den gegebenen Umständen günstigen Erzeugung dieser Stoffe weitgehend berücksichtigt worden sind.

Das Montanwachs könnte nunmehr, soweit es bisher zur Erzeugung von phlegmatisiertem Sprengstoff angewandt worden ist - einer jährlichen Gewinnung von 9 000 Tonnen Rohmontanwachs entsprechend -, nach dem Plan der Reichsstellen für Mineralöl und industrielle Fettversorgung zur Herstellung von Schmierölen für Industrie und Wehrmacht verwendet werden, um auf diese Weise glyzerinhaltige Fette aus dem Schmiermittelsektor freizumachen.

i.V. Dr. Volz!

Geheim! 2019354

Ueber die Phlegmatisierung von empfindlichen Sprengstoffen

Inhalt:

Allgemeines zur Fragestellung eines Austausches von Montanwachs durch andere wachsähnliche Stoffe für die Gewinnung phlegmatisierter Sprengmittel und die Lösung dieser Aufgabe. Seite 1

I. Technik der Phlegmatisierung von Sprengstoffen. " 6

A. Herstellung von Nitropenta mit 10 % Phlegmatisiermittel in den Werken der Dynamit A.G. " 7

a) Kontinuierliche Fabrikation des Pentaerythrittetranitrates - Nitropenta - im Werk Malchow. " 7

b) Die fabrikmäßige Phlegmatisierung im Werk Malchow. " 9

c) Die fabrikmäßige Phlegmatisierung im Werk Troisdorf. " 10

B. Herstellung von Nitropenta mit 10 % Phlegmatisiermittel im Werk Reinsdorf der Wasag. " 11

a) Erzeugung von Pentaerythrittetranitrat - Nitropenta - „techn.stabil". " 11

b) Die Phlegmatisierung von Nitropenta „techn.stabil". " 12

C. Herstellung von Hexogen mit 5 % Phlegmatisiermittel im Werk Christianstadt der Dynamit A.G. " 13

D. Das Pressen der phlegmatisierten Sprengmittel in den Industriewerken, " 13

a) in den Wasagwerken, " 14

b) in den Werken der Dynamit A.G. " 14

E. Ueber die Beurteilung des phlegmatisierten Gutes. " 15

a) Ueber den Einfluß der Benetzung. " 17

-II-

003535

1) Abhängigkeit der Benetzung von der Teilchenform des Sprengstoffs. " 17

2) Abhängigkeit der Benetzung von der Eigenart des Phlegmatisiermittels. " 19

b) Veränderung der Phlegmatisierwirkung nach längerer Warmlagerung des gepreßten Sprengmittels. " 22

c) Orientierende Versuche, um einiges über die Preßbarkeit der phlegmatisierten Sprengstoffe zu erfahren. " 23

d) Beschußversuche auf Panzerplatten. " 25

Zusammenfassung. " 26

II. Die fabrikmäßige Gewinnung der Phlegmatisiermittel und ihre Rohstoffgrundlage.

(Dieser Teil ist aus verständlichen Gründen in einigen Ausfertigungen des Berichtes unvollständig verblieben oder teilweise auch ganz fortgelassen worden.)

A. Der Fabrikationsgang in der Montanwachsfabrik Völpke der Riebeck Montanwerke A.G.

B. Die Herstellungsmöglichkeiten für Phlegmatisiermittel in der Wachsfabrik und in dem Werk für Paraffinoxydation der I.G.-Farbenindustrie A.G. in Ludwigshafen-Oppau.

C. Beschreibung der Anlagen zur Herstellung von Phlegmatisiermitteln bei den Lüneburger Wachswerken A.G. in Lüneburg.

D. Die Möglichkeiten bei der Firma Kast & Ehinger GmbH. in Stuttgart-Feuerbach, aus vorhandenen Rohstoffen Phlegmatisiermittel zusammen zu stellen.

E. Die Herstellungsmöglichkeiten von Phlegmatisiermitteln bei der Firma J. Schlickum & Co. in Hamburg-Barmstedt.

F. Die Herstellung von Ruhrbenzin-Hartparaffin im Zusammenhang mit der Treibstoffsynthese bei der Ruhrchemie A.G. Oberhausen-Holten.

Geheim! 033736 2/3

Ueber die Phlegmatisierung von empfindlichen Sprengstoffen

Die Verminderung der Empfindlichkeit von Sprengstoffen gegenüber mechanischer Beanspruchung oder einer anderen eigenen Detonationseinleitung (Initialimpuls) durch innige Vermischung mit einem nicht sprengfähigen Material geht auf K. Beyer zurück.[1] Der vor drei Jahrhunderten betrieb die Abstufung der Detonationsempfindlichkeit von Sprengstoffen mit Baumwollsamenöl zur Beurteilung der Zündwirkung von Sprengkapseln vorgeschlagen hatte. Diese Erfindung ist der im Jahre 1906 im alten Gasturmhaus eingeführten detonierenden Zündschnur zu Grunde gelegt, der Knallzündschnur M 03, die eine Ladung von Knallquecksilber enthielt mit 20 Gewichtsteilen von festem Paraffin.

Im Verlaufe des ersten Weltkrieges hatte man auch, besonders bei der deutschen Marine, sehr gute Erfahrungen mit Ladungen aus phlegmatisiertem Sprengstoff in den mechanisch stark beanspruchten großkalibrigen Panzergranaten gemacht. Das Sprengmittel bestand aus Trinitrotoluol, das mit wechselnden Mengen Bienenwachs innig vermischt war.[2]

Mit der großtechnischen Gewinnung von Methylalkohol und Formaldehyd ergaben sich auch die Möglichkeiten einer technischen Herstellung von Pentaerythrittetranitrat, kurz Nitropenta genannt, und Hexogen, zwei seit langer Zeit bekannte Sprengstoffe von beachtlicher Sprengwirkung, zu deren Anwendung es bis dahin wegen ihrer Sensibilität nicht gekommen war.

Weil die aromatischen Nitrokörper rohstoffmäßig eng an das Vorkommen der Steinkohle gebunden waren und diese wieder vornehmlich in der Peripherie des Reiches geschürft wird, war man mit Rücksicht auf die damals zahlenmäßig kleine Wehrmacht bestrebt, die Sprengstoffe Nitropenta und Hexogen wegen einer in dieser Hinsicht günstigeren Beschaffung der Ausgangsstoffe für ihre Fertigung in größerem Umfang militärisch dienstbar zu machen. Das gelang mit der Einführung ihrer Phlegmatisierung durch innige Vermischung mit wachsartigen Stoffen.

1) Mittlg.Gegenst. Art u. Geniewesen 30, 644/1899

2) vergl. Geh.Patent der Wasag W. 47 914 IV geh.vom 16.6.1916

003537 204

Als im Jahre 1927 beim Nitropenta mit der Einmischung wachsartiger Stoffe begonnen wurde, setzte man ihm zuerst festes Paraffin vom Schmelzbereich 50 bis 52° C zu. Doch damit hergestellte Preßkörper hielten schon verhältnismäßig geringen Ansprüchen bei der Warmlagerung nicht stand, bei 40° C wurden sie nach zwei Tagen rissig, bei 50° C begann schon das Paraffin auszufließen.

Die mit dieser Munition gemachten Erfahrungen berechtigten zu der Forderung, daß die aus dem phlegmatisierten Sprengstoff gepreßten Ladungen eine Temperatur von 60° C unverändert überstehen müßten, ohne den wachsartigen Bestandteil austreten zu lassen. Aus diesem Grunde wurde 1929 empfohlen, an Stelle von Paraffin Montanwachs zu verwenden. Obgleich nun außerdem verschiedene andere Stoffe vorgeschlagen worden waren, wie Cumaronharz, Tetrachlornaphthalin (Nibrenwachs), Kampher u.ä., hätte sich das Montanwachs am besten bewährt.

Durch den Kriegseinsatz hat sich die Rohstofflage für Phlegmatisiermittel etwas verschoben. Das Montanwachs ist einmal mengenmäßig schon für den vorliegenden Zweck nicht mehr ausreichend vorhanden und soll überdies nach Möglichkeit zur Herstellung von Schmierstoffen für Industrie und Wehrmacht freigemacht werden, weil man auf diese Weise größere Mengen an glyzerinverseiften Fetten für die Volksernährung frei bekommen könnte. Es handelt sich dabei jährlich um 9 000 Tonnen Rohmontanwachs, die zum Austausch von Schmiermitteln zur Verfügung gestellt werden könnten, wenn es gelingt, die Phlegmatisierung der Sprengstoffe auf andere Produkte umzustellen.

Hierzu sind von der R e i c h s s t e l l e f ü r M i n e r a l ö l zwei Anregungen ausgegangen:

1) Ersatz des doppeltgebleichten Montanwachs' „St" der Riebeck-Montanwerke A.-G., Fabrik Völpke, durch die handelsüblichen I.G.-Wachse, die mit etwas größerer Ausbeute aus dem gleichen Rohprodukt gewonnen werden, um so einen geringeren Verbrauch an Rohmontanwachs zu erzielen.

2) Prüfung der Frage, wie weit die festen Paraffine der Treibstoffsynthese aus Kohlenoxyd und Wasserstoff für den vorliegenden Zweck geeignet sind, um auf diese Weise eine Entlastung der Montanwachsbasis zu erreichen.

Die Bestrebungen, dieser Anregung der Reichsstelle für Mineralöle zu folgen, kann nunmehr als im wesentlichen abgeschlos-

003538 205

sen angesehen werden, nachdem verschiedene Produkte gefunden worden sind, die sich gut für die Phlegmatisierung von Sprengstoffen eignen und deren Beschaffung verhältnismäßig günstig sein dürfte.

Bei diesem angestrebten Austausch der wachsartigen Stoffe galt nicht nur die Vorbedingung, daß nichts an der Fabrikation der phlegmatisierten Sprengstoffe geändert werden sollte, sondern es waren noch zusätzliche Forderungen und Wünsche zu erfüllen. Die sprengstofferzeugende Industrie nahm dieses Ereignis zum Anlaß, die Fertigung durch Umstellung auf kontinuierliche Verfahren so zu vereinfachen, wie es bisher wegen der sauren Eigenschaften des Montanwachses nicht möglich gewesen war. Nach der siegreichen Beendigung des Feldzuges im Westen stellte auch die Wehrmacht von sich aus die zusätzliche Forderung auf, daß Preßkörper aus phlegmatisiertem Sprengstoff, die nach der ursprünglichen Bedingung während einer fünftägigen Farmlagerung bei 60° C ausseigerungsfrei bleiben mußten, nunmehr das Phlegmatisiermittel bei 80° C nicht mehr austreten lassen dürfen.

Diesen erweiterten Forderungen genügten die als I.G.-Wachse bezeichneten Handelsmarken wachsähnlicher Stoffe nicht. Sie haben außerdem wegen ihrer meist größeren Sprödigkeit geringere phlegmatisierende Eigenschaften als Montanwachs.

Zur Lösung der gestellten Aufgabe waren mehrere Fragen zu überprüfen, über die das Wesentliche anschließend in großen Zügen mitgeteilt werden soll. Diese betreffen:

I) die Technik der Phlegmatisierung von Sprengstoffen,

II) die fabrikmäßige Gewinnung der Phlegmatisiermittel und ihre Rohstoffgrundlage.

Von den nach diesen Voraussetzungen eingehend hier durchgeprüften Phlegmatisiermitteln hat sich das I.G.-Produkt 41a der I.G.-Farbenindustrie, Werk Oppau, als bisher am besten geeignet erwiesen. Es kann monatlich mit 250 Tonnen hergestellt werden und wird gegenwärtig zur Phlegmatisierung von Hexogen und Nitropenta angewendet.[3] Die Wasag verwendet es unverschnitten. Die Fabriken der Dynamit A.-G. verarbeiten es in den einzelnen Werken etwas unterschiedlich im Gemisch mit 25 bis 50 % Montanwachs.

[3] Verfügung des OKH (Chef H Rüst u BdE) Az. 74 k 10-4a Wa Prüf 7/VIIIa Bb.Nr. 8191/43 g vom 19.5.1943

Die Begründung dafür soll in dem engen Schmelzbereich dieses Produktes zu suchen sein, der eine geringe Erschwerung für die gleichmäßige Fabrikation bei wechselnder Dampflieferung mit sich bringen soll. Dieses enge Schmelzintervall ist indessen erforderlich

1) wegen der Fertigungsbedingungen, nach denen das Produkt in siedendem Wasser bei Atmosphärendruck mit dem Sprengstoff zu vermischen sein muß und

2) wegen der Forderung der Wehrmacht, wonach der wachsartige Stoff bei 80° C aus den Sprengmittelpreßlingen nicht ausseigern darf.

Darüber hinaus darf nicht unbeachtet bleiben, daß die Sicherheitsspanne von etwa 17°, die das Montanwachs mit seinem Steigschmelzpunkt von 76 bis 78° C bietet, oberhalb der geltenden Bedingungen einer Ausseigerungsbeständigkeit der Sprengkörper für die technischen Fertigungsmöglichkeiten der Sprengstoffwerke sehr viel günstiger ist als eine Spanne von nur 4°, mit der das I.G.-Produkt 41a vom Steigschmelzpunkt 84 bis 86° C über der neu geforderten aber noch nicht verfügten Grenze von 80° C für die Vermeidung von Ausschwitzungen liegt.

Hierzu wird mitgeteilt, daß eine laufende Beobachtung der gesamten in den letzten fünf Monaten zur Abnahme hier vorgestellten Sprengkörper mit solchen Mischungen gezeigt hat, daß meistens selbst noch nach Zusatz von 33 % Montanwachs zu 67 % I.G.-Produkt 41a an den vorgestellten Preßlingen während der Lagerung bei 80° C keine Ausseigerungen festzustellen waren. Bei 70° C blieben derartige Sprengladungen ohne Ausnahme frei von Ausschwitzungen, während im Mischungsverhältnis 50 : 50 innerhalb der Phlegmatisiermittelkomponente bei dieser Temperatur mitunter Ausseigerungen an den Preßkörpern auftraten.

Weitere geeignete Produkte, die den gestellten Anforderungen genügen, sind in den Polymerisaten Nr. 6 bis 9 der Montanwachsfabrik Völpke mit einem monatlichen Mindestanfall von 60 bis 70 Tonnen vorhanden. Von diesen Stoffen, die bisher einer Bewirtschaftung durch die Reichsstellen nicht unterstanden, kann entweder nur der eine oder der andere hergestellt werden. Voraussichtlich wird das Produkt Nr. 6 vornehmlich den Bedürfnissen der Fliegerbordmunition vorbehalten bleiben, weil es selbst aus Sprengmittelpreßlingen nicht mehr ausseigert, die im Einschluß und unter einem sehr hohen Druck stehen. Es wird sich

-5-

nach den vorliegenden Erfahrungen vornehmlich in den Werken der Wasag ohne möglicherweise auftretende Schwierigkeiten mit den hochempfindlichen Sprengstoffen vermischen lassen.

Im Falle, daß die Werke der Dynamit A.-G. eine Zumischung von tieferschmelzenden wachsartigen Zusätzen zum I.G.-Produkt 41a nicht entbehren können, gibt es noch eine große Anzahl anderer Produkte, die als Austausch für Montanwachs vorgeschlagen werden:

1) bei der Auswahl des I.G.-Produktes 41a wurden eine große Anzahl wachsartiger Stoffe geprüft, die dem Montanwachs zum mindesten gleichwertig sind, jedoch wegen der Forderung nach der 80°-Grenze für die Vermeidung von Ausschwitzungen der damit hergestellten Sprengstoffpreßkörper damals keine weitere Berücksichtigung fanden.[4]

2) die Produkte:

   4 c (nicht emulgierend in Carbonatlösung)
   11 c (emulgierend in Carbonatlösung)
   12 c (" " "),

   der Fabrik für Paraffinoxydation bei der I.G.-Farbenindustrie A.-G., Ludwigshafen/Oppau, von denen das Produkt 4 c bei 80°C stets ausseigerungsfrei in phlegmatisierten Nitropents verblieben ist.[5]

3) Produkt LC 3786 (nicht emulgierend in Carbonatlösung), der Lüneburger Wachswerke, Lüneburg.

   Die Fertigung wird mit 150 Tonnen monatlich angegeben.[6]

4) Produkt 169/74 (emulgierend in Carbonatlösung) der Firma Kast & Ehinger, Stuttgart-Feuerbach, von dem jedoch die technische Erprobung noch aussteht. Die Monatsleistung hängt hier von der Zuteilung an Schaffgotsch'Hartparaffin ab, da die Firma das Zusammenschmelzen dieser Rohstoffkomponente mit einem geringen Teil an gehärteter Nachlauffettsäure in kurzer Zeit vornehmen kann und andere herstellungstechnische Prozesse nicht durchgeführt werden.[7]

---

4) vergl. Tgb.-Nr. 386/42 g S vom 16.3.1943
5) " " " 1487/42 g S " 29.3.1943 u.
   290/43 g S " 27.5.1943
6) " " " 1442/42 g S " 4.12.1942
7) " " " 539/43 g S " 3. 6.1943

5) Produkt 434 (nicht emulgierend in Carbonatlösung) der Firma J. Schlickum, Hamburg, das technisch noch nicht erprobt ist. Die Firma kann durch Vakuumdestillation von Synthese-Hartparaffinen davon gegenwärtig 40 Tonnen im Monat erzeugen.

6) Von der Firma Ruhrchemie A.-G., Oberhausen-Holten, wurden mehrere Produkte vorgestellt, die technisch hergestellt werden könnten, von denen das eine, das sog. Laborprodukt A (emulgierend in Carbonatlösung), geeignet wäre, unter den genannten Umständen Montanwachs zu ersetzen.[8]

7) Wie weit die Firma Schütz in Weißkirchen bei Frankfurt/Main in der Lage ist, ihr sog. Schützwachs „P" herzustellen, ist hier nicht bekannt. Dieser wachsartige Stoff hat etwas geringere phlegmatisierende Eigenschaften als das Montanwachs „St".[9]

Demnach dürften die als sicher anzusehenden Fertigungsmöglichkeiten für Phlegmatisiermittel erheblich größer sein als der monatliche Bedarf, der sich höchstens auf 250 Tonnen belaufen wird. Wachsartige Stoffe, die für den gleichen Zweck bei Einsatz von Nebelstoffen zusätzlich gebraucht werden - etwa 200 bis 220 t monatlich - brauchen nicht so hohen Ansprüchen unterworfen zu werden. Hierfür können mit Vorteil die Ruhrchemie- und Schaffgotsch-Hartwachse direkt verwendet werden.

I. Technik der Phlegmatisierung von Sprengstoffen.

Die Technik kennt zwei verschiedene Wege, Sprengstoffe mit wachsartigen Produkten zu vermischen. Im Anfang wurde das Phlegmatisiermittel in einem organischen Solvens gelöst und, nach der innigen Vermischung mit dem Sprengstoff in vollkommen abgeschlossenen Gefäßen, das Lösungsmittel über ein Kühlersystem wieder abgetrieben. Eine derartige Anlage besteht nur in Troisdorf. Darin werden gegenwärtig monatlich 50 Tonnen phlegmatisiertes Nitropenta hergestellt.

Das großtechnisch in Anwendung befindliche Verfahren ist die Vermischung von Sprengstoff und wachsartiger Komponente in großen Rührbottichen unter siedendem Wasser. Dieses Verfahren

8) vergl. Tgb.-Nr. 1192/42 g S vom 8.12.1942
9) " " " 345/41 g S " 9. 7.1941

003512 209

wird in verschiedenen Variationen durchgeführt. Während in den Werken der Wasag das geschmolzene Phlegmatisiermittel mit Luftdruck von drei Atmosphären durch eine Düse in die stark gerührte Aufschlämmung gepreßt wird, läßt man in den Werken der Dynamit A.-G., bereits die Phlegmatisierung von Nitropenta betreiben, dem geschmolzenen [illegible] Stoff aus offenen Gefäßen durch eine etwa 15 bis [illegible] Höhe in die etwas weniger heftig bewegte wässrige Aufschlämmung einlaufen.

In denjenigen Werken der Dynamit A.-G., die sich mit der Phlegmatisierung von Nitropenta befassen, wird der mit Wasser abgefeuchtete wachsartige Stoff in Phlegmatisierkessel geschmolzen vorgelegt, und der Sprengstoff fällt alsdann durch einen etwa 300 bis 400 mm breiten runden Einlauf gemeinsam mit dem Kühlwasser in den Kessel hinein, in welchem der Rührer bereits mit voller Umdrehungszahl läuft.

Gleichzeitig mit dem Austausch von Montanwachs durch andere Phlegmatisiermittel machte sich in den Werken der Dynamit A.-G. das Bestreben geltend, die Herstellung von Nitropenta nach Möglichkeit mit seiner Phlegmatisierung zu vereinigen und damit zugleich das Verfahren kontinuierlich zu gestalten. Aus diesem Grunde erscheint es notwendig, die einzelnen Verfahrensweisen der Phlegmatisierung von Sprengstoffen etwas eingehender zu schildern.

A. Herstellung von Nitropenta mit 10 % Phlegmatisiermittel in den Werken der Dynamit A.-G.

a) Kontinuierliche Fabrikation des Pentaerythrittetranitrates (Nitropenta) in Werk Geisecke [10]

Pentaerythrit, das Kernöl oder Paraffol des Handels, und 98 bis 99 %-ige Salpetersäure werden im Verhältnis 1 : 5 automatisch dosiert und bei Kühlung mit Sole in die sogenannten „Rührerkessel" zur Veresterung gegeben, wobei die Veresterungstemperatur von 15° C eingehalten wird. Von diesen Kesseln, die alle Rührwerke haben, sind drei hintereinander geschaltet. Der Transport des Reaktionsgutes ist durch einen Überlauf gegeben. In dem dritten dieser Kessel wird Wasser eingebracht und dadurch auch in

10) vergl. Tgb.-Nr. 1648/41 g. S vom 18.10.1941

der Säure teilweise gelöstes Nitropenta ausgefällt. Die Konzentration an Salpetersäure beträgt hernach etwa 30 %.

Das entstandene Nitrat gelangt durch einen weiteren Überlauf auf die Filternutsche. Diese ist ein trichterartiges Gerät, in dem nach dem Absaugen der verdünnten Säure eine Öffnung im tiefsten Teil des Konus freigelegt wird. In diese wird alsdann der entstandene Ester hineingespült, der nach mehrmaligem Abdecken mit Wasser gegenwärtig noch in Gummisäcke verpackt, als Nitropenta „roh" zur Acetonumlösung gelangt.

Diese Säcke werden in einen Trichter entleert, der über eine automatisch bewegte Dosiertrommel nach Art der Rotationspumpen mit dem Rührkessel in Verbindung steht. Hier hinein fließt ebenso kontinuierlich das Aceton, nachdem es einen Schwimmerregler passiert hat. Durch ein Rührwerk wird der Lösevorgang unterstützt, und innerhalb einer Rohrleitung, die im oberen Teil des Kessels abzweigt, läuft die klare Lösung über einen Filter an einem Zulauf vorbei in den Fällkessel. Durch diesen Zulauf wird 8 %ige Sodalösung eingelassen, um die in die Kristalle zuvor eingeschlossenen Veresterungssäuren zu neutralisieren.

Im Fällkessel wird das Verhältnis von Aceton zum Wasser so eingestellt, daß bei 78 bis 80° C etwa 60 % Aceton enthalten ist. Je größer die Acetonkonzentration und je höher die Temperatur ist, desto gröber wachsen die sich bildenden Nitropentakristalle aus, deren Keimbildung und Kristallisationsgeschwindigkeit Funktionen der Konzentrationsübersättigung des auszufällenden Stoffes sind. Hierbei dampft das Aceton bereits ab, ein Vorgang, der sich in zwei folgenden Kesseln vervollständigt. - Die Rektifikationskolonne für die Acetonrückgewinnung ist durch ein Ansatzrohr direkt mit der Haube des jeweiligen Kessels verbunden. - Im vierten Kessel wird nunmehr in der Form gekühlt, daß durch die in den vorangehenden Behältern zur Dampfheizung verwendeten Gefäßmäntel Kühlwasser geschickt wird. Die mit Rührwerken versehenen Aggregate sind durch Überläufe verbunden und daher treppenartig angelegt. Die Acetonkonzentration im zweiten Gefäß geht in Malchow schon auf 12 % zurück. Der Fällvorgang wird in allen Fabriken der Dynamit A.-G., die eine solche Anlage wie Malchow besitzen, nicht gleichartig geführt. In Krümmel sind an dieser Stelle sechs Kessel hintereinander geschaltet, so daß die Acetonkonzentration in zweien sich noch auf 60 % beläuft.

003544 211

Das so ausgefällte Produkt wird gegenwärtig noch durch ein Sieb von 9,6 mm Maschendurchmesser hindurch auf das Filter gebracht und trägt dann die Bezeichnung Nitropenta „technisch rein".

b) Die fabrikmäßige Phlegmatisierung im Werk Malchow.

Nitropenta „technisch rein" kommt im feuchten Zustand nunmehr zur chargenweisen Vermischung mit dem wachsartigen Stoff in einen Kessel mit Plattenrührer. Diese Art des Rührers ist durch eine aufrecht stehende rechteckige Eisenplatte gekennzeichnet, die Umlaufgeschwindigkeit ist 60 bis 65 Umdr./Min.

Dazu werden 350 bis 500 kg in 500 bis 600 l Wasser von etwa 80° C eingebracht und, nachdem der Deckel geschlossen worden ist, Sattdampf eingeleitet. Inzwischen ist auf einer oberhalb des Kessels angeordneten Bühne die auf die Charge berechnete Menge des Phlegmatisiermittels in einem dampfbeheizten Gefäß aufgeschmolzen worden und wird, wenn die Temperatur im Kessel auf 97 bis 99° C gestiegen ist, durch ein Fallrohr von 15 bis 20 mm Durchmesser in die gerührte Aufschlämmung eingelassen. Nach einer Zeit von etwa 20 Minuten beendet man die Dampfzuführung und läßt bei stetem Rühren unter Einschaltung einer Mantelkühlung auf 65 bis 67° C abkühlen. Alsdann fließt das phlegmatisierte Gut durch eine Schieber-Öffnung im unteren Teil des Gefäßes auf die Filter ab.

Es wird angestrebt, den Phlegmatisiervorgang so hinter den Arbeitsgang des Ausfällens einzuordnen, daß man auf das Filtrieren des Nitropenta „technisch rein" verzichten kann. Voraussetzung dazu ist, daß

1) das Wachs in der sodahaltigen Lösung nicht verseift wird und emulgiert, weil sich dann der phlegmatisierte Sprengstoff nicht filtrieren läßt,

2) bei der Ausfällung des umgelösten Esters durch sichere Führung der Vorgänge ein grobes Kristallkorn nicht mehr auftreten kann.

Aus dem unter Punkt 1) aufgeführten Grunde wird angestrebt, gegen Seifenbildung inerte Phlegmatisiermittel zu verwenden. Das Montanwachs besteht nahezu ausschließlich aus lang-

kettigen Ästen der Reihen O_{27} bis O_{31} und bildet schon, wenn man es auch den jetzt noch gebräuchlichen diskontinuierlichen Verfahren unter Wasser einträgt, starke Gärung, die auf die geringe Menge Carbonat, die an den Kristallen des technisch reinen Produktes haftet, zurückgeführt werden. Deshalb wird bei Verwendung von Montanwachs zur Phlegmatisierung weiterhin Soda zugegeben. Die Höhe des Sodazusatzes hängt auch von der Art des verwendeten Wassers ab. Die Werke Krummel und Wolfratshausen kommen mit sehr wenig Sodazusatz aus und können ihn gegebenenfalls sogar darauf verzichten.

c) Die fabrikmäßige Phlegmatisierung im Werk Geesthacht

Zur Vermischung des Nitropenta „technisch rein" mit dem Phlegmatisiermittel bedient man sich in Geesthacht des Lösungsmittels Butanol als Überträger und Benetzungshilfsmittel. Dieses bleibt in der Apparatur in stetem Umlauf. Aus der Destillationsvorlage fließt es in den Nachschlußkessel und von dort gemeinsam mit dem gelösten Wachs in den eigentlichen Phlegmatisierkessel, wo auf etwa 250 l Wasser und 150 kg Nitropenta ungefähr 100 l Butanol-Wachslösung kommen. Alsdann wird unter Rührung 20 Minuten lang Dampf eingeblasen. Dieser entweicht aus den Düsen einer am Boden des Gefäßes ringförmig geführten Dampfschlange und bewirkt gemeinsam mit den übereinander doppelt angeordneten Zweifachflügeln des schnellaufenden Rührwerks eine sehr gute Durchmischung der Aufschlämmung. Dabei dampft Butanol ab und destilliert durch eine schräg darüber liegende Fraktionierkolonne hindurch wieder in das Vorratsgefäß hinein, von wo aus der Kreislauf von neuem beginnt. Der Vermischungsvorgang dauert 20 Minuten, alsdann wird der Inhalt durch ein Tellerventil am Boden des Bottichs abgelassen, filtriert und hernach in Trockenschranken getrocknet. Bei Verwendung von Montanwachs als Phlegmatisiermittel kommen vor dem Ablassen auf 50 kg Nitropenta noch 20 l 20 %-ige Sodalösung hinzu, um die Aufschlämmung besser filtrierbar zu machen.

In dieser Anlage werden im Monat durchschnittlich 50 Tonnen Nitropenta mit 10 % Phlegmatisiermitteln hergestellt.

Zur Zeit ist eine neue Anlage im Bau und kurz vor der Fertigstellung. Diese noch nicht in Betrieb genommene Apparatur

003546

entspricht derjenigen von Malchow weitgehend. Zum Unterschied von der in Malchow mitgeteilten Arbeitsvorschrift soll hier später die Phlegmatisierung bei kontinuierlichem Betrieb nicht in Wirbeln sondern bereits im ersten Kessel der Acetonmischung also während des Ausfallens des Nitropents „techn. rein" vorgenommen werden. Dadurch erhöht sich die Verweilzeit des Phlegmatisiermittels in der karbonatalkalischen Aufschlämmung auf etwa 2 Stunden, wobei sämtliche verseifbaren Anteile zum Emulgieren kommen würden, auch wenn sie nur noch in geringen Mengen vorhanden sind. In der Frage, ob Wechselbetrieb auch in diesem Falle das Filtrieren nach beendeter Phlegmatisierung erleichtern würde, gehen die Ansichten der Betriebschemiker von der Dynamit A.G. auseinander. Erfahrungen darüber liegen bis jetzt noch nicht vor.

B. Herstellung von Nitropents mit 10 % Phlegmatisiermittel im Werk Reinsdorf der Wasag.[1])

a) Erzeugung von Pentaerythrittetranitrat-Nitropents „techn. stabil".

Über eine mechanische Dosiervorrichtung wird das Pentaerythrit kontinuierlich in die zwei parallel geschalteten Nitriergefäße gegeben. Ebenso kontinuierlich läuft Salpetersäure von 98 % hinzu. Die Nitriergefäße haben einen innenen und einen diesen Mantel umgebenden äußeren Raum, wobei das Nitriergut durch einen Rührer stetig vom inneren Gefäßraum in den äußeren gelangt, in den Überfluß eintritt. Die Temperatur liegt während der Nitrierung zwischen 15° und 22° C. Durch einen Überlauf gelangt es durch den 3-fachen Nachnitrierungsgang hindurch auf eine Filtermaschine, die in Trommelform ausgebildet ist. Das Filtrat enthält 80 % Salpetersäure und kann zur Nachnitrierung wieder auf die Trommel gegeben werden. Das so gewonnene Pentaerythrittetranitrat wird mit Wasser gewaschen und über Nacht filtriert.

In Zeugstoken vorgetrocknet gelangt der Nitropent in die Phlegmatisieranlage, wo er vom Band in Mischkessel eingetragen wird. Zu [illegible] 150 - 200 kg Nitropent in 300 l Aceton unter Zugabe von

[illegible] 615/42 g.Kdos vom 2.4.1942

300 g Natriumbicarbonat gelöst; hernach läuft die Lösung über stoffüberspannte Drahtfiltereinsätze durch einen Etagenfall in den Fällkessel, wobei 460 l Wasser von Zimmertemperatur dazuzukommen. Nach dem Ausfällen werden noch 200 g Soda hinzugegeben.

Nitropenta, „techn. rein" oder „techn. stabil" genannt, wird abgesaugt und in gummierte Säcke gefüllt, um später in der Phlegmatisierung weiter verarbeitet zu werden.

Das abfiltrierte Aceton-Wassergemisch gelangt in hohe Fraktionierkolonnen, wie sie für die Alkoholgewinnung üblich sind. Die in Anwendung gebrachte Gegenstromdampfheizung arbeitet bei 105° C (120° C) und ermöglicht so die vollkommene Ausnutzung der Kondensationswärme des Wassers zur Rückgewinnung des Acetons.

b) <u>Die Phlegmatisierung von Nitropenta „techn. stabil".</u>

Das Haus mit den beiden Mischkesseln hat zwei übereinander liegende Bühnen, von denen die obere den Zugang zu den 5 Schmelztöpfen für Phlegmatisierstoffe bildet. Von diesen dampfbeheizten geschweißten Aluminiumkesseln fassen vier etwa 35 l und einer etwa 50 l Wachs. Ist das Phlegmatisiermittel geschmolzen, so wird es in eines der beiden von der unteren Bühne zu beobachtenden Mensurgefäße abgelassen, die je 9,5 kg - also etwa 10 l - davon fassen können.

In die Mischkessel, die für etwa 1500 l Wasser Raum haben, wurden bei den Versuchen, anläßlich der Einführung neuer Phlegmatisiermittel, nun zuerst immer 200 l Wasser eingefüllt, darauf 100 bis 150 kg Nitropenta „techn. stabil", feucht, hinzugetan, der Dreiflügelrührer (250 Umdr./Min.) angestellt und nun durch ein Einleiten von direktem Dampf auf ungefähr 70° C erwärmt. Sodann wurde die zuvor gewogene, mit Sudanrot angefärbte und bereits in flüssigem Zustand in die Mensur eingelassene Wachsmenge mittels Druckluft durch eine Düse von 1,5 mm Durchmesser in die gerührte Aufschlämmung eingepreßt. Unter stetem Rühren wurde nun immer weiter Sattdampf eingeblasen, bis nach etwa 10 Minuten die für das jeweilige Wachs notwendige Höchsttemperatur erreicht war. Beim Montanwachs liegt diese Temperatur zwischen 78 und 80° C. Die Beendigung des Mischvorganges erkennt der Werkmeister durch eine entsprechende Probenahme mit einem sehr langen Holzspatel. Es wird in Reinsdorf behauptet, daß Wachs und Sprengstoff bei zu

großer Temperatursteigerung wieder auseinander fallen.

C. Herstellung von Hexogen mit 5 % Phlegmatisiermittel im Werk Christianstadt der Dynamit A.-G.[12)]

In Christianstadt wird die Vermischung des Sprengstoffes mit dem Phlegmatisiermittel auf eine etwas andere Weise durchgeführt, als sie bisher der Reichsanstalt und dem Waffenamt geläufig war. Dort wird nicht der wachsartige Stoff dem Sprengstoff zugegeben, sondern umgekehrt verfahren.

Das nach dem S.H.-Verfahren hergestellte Hexogen enthält noch geringe Mengen an nitrosen Gasen, die in einem Druckkochgefäß aus V_2A-Stahl bei ungefähr 3 Atm. Überdruck und einer Temperatur von 140° C zum großen Teil durch Wasser entfernt werden. Im Anschluß an diesen Vorgang des Stabilkochens fällt nach Öffnung eines Schiebers unterhalb des Druckkochgefäßes die gesamte Masse durch einen etwa 30 bis 40 cm breiten runden Einlaß gemeinsam mit dem Schlämmwasser in den darunter angeordneten Phlegmatisierkessel hinein, in welchem der wachsartige Stoff bereits mit Wasser angefeuchtet im geschmolzenen Zustand gerührt wird. An den Wänden dieses Gefäßes sind Brecher vorhanden; der dazugehörige Rührer leistet etwa 60 Umdr./Min. Die vorhandene Manteiheizung sorgt für eine Temperatur von etwa 98 bis 99° C während des Vermischungsvorganges, wobei bemerkenswert ist, daß das Schlämmwasser mit dem Sprengstoff bereits siedend heiß einfällt. Nach einer Vermischungsdauer von etwa 6 bis 8 Minuten wird die Temperatur mittels Mantelkühlung bis auf etwa 30° C gesenkt, was eine Zeit von ungefähr 20 Minuten in Anspruch nimmt. Der Kessel faßt bei einer vollen Charge 1 650 kg des phlegmatisierten Gutes. Die Filtriertemperatur ist deshalb so niedrig gewählt, weil das Filtermaterial eine höhere Temperaturbeanspruchung nicht überdauern würde. Zum Abnutschen wird das phlegmatisierte Material in Christianstadt besonderen Filtrierhäusern zugepumpt.

D. Das Pressen der phlegmatisierten Sprengmittel in den Industriewerken.

Das Pressen der phlegmatisierten Sprengstoffe wird in

12) vergl. Tgb.-Nr. 5462/43 S vom 20.4.1943

den einzelnen Industrieunternehmen unterschiedlich durchgeführt.

In den Wasag-Werken

werden Öldruckpressen mit stufenweiser Verdichtung benutzt, die von Hand zu bedienen sind und 1 500 bis 1 800 $\frac{kg}{cm^2}$ Druck ausüben können. Das Einpressen und Ausstoßen der Sprengstoffkörper geschieht im gleichen Arbeitsgang mit den gleichen Geräten. Das Preßgut wird durch Arbeiterinnen zuvor von Hand eingewogen.

In den Werken der Dynamit A.-G.

sind für jede Form zwei verschiedene Preßgeräte vorgesehen, eines zum Einpressen des Sprengstoffes, um die Körper daraus herzustellen, und ein zweites zum Ausstoßen der fertigen Preßlinge aus der Form. Von diesen Pressen vermag die erste etwa 1 500 bis 1 800 $\frac{kg}{cm^2}$, die zweite jedoch nur 300 $\frac{kg}{cm^2}$ Druck aufzubringen. Diese Geräte arbeiten zudem vollkommen automatisch, so daß nur ein Griffhebel zu ihrem Einsatz bedient zu werden braucht. In entsprechender Weise ist hier auch das Einfüllen des Preßgutes in die Form automatisiert worden.

Der Verlauf des Vorganges ist dann in seinen Einzelheiten folgender:

Das sogenannte Laden der Preßformen geschieht mit einer Dosiermaschine aus Kunstharz, die so eingerichtet ist, daß durch Verziehen eines Schiebers jeweils eine größere Anzahl, etwa 12, Meßräume freigelegt werden, in die das Material hineinfällt, wobei sich die darüber angeordneten Trichter leeren. Nachdem der Überschuß an Preßgut durch Zurückziehen desselben Schiebers entfernt worden ist, wird ein darunter angebrachter zweiter Schieber bewegt, der dem Preßgut den Einlauf in die nicht aufgeteilten Preßformen aus poliertem Stahl freigibt.

Durch eine Wandöffnung werden diese „Formbatterien" unter die erste Öldruckpresse gebracht, die während der ganzen Arbeitszeit unter dem zur Anwendung kommenden Druck steht. Erst nachdem jetzt die für zu der Wandöffnung vor dem Preßgerät durch einen Hebel geschlossen worden ist, kann durch einen weiteren He-

 003550 217

bei der Preßvorgang ausgelöst werden. Diese elektrisch betriebene Öldruckpresse wirktalso in der Weise, daß nur ein Schieber der Ölleitung geöffnet zu werden braucht, um einen allmählichen Druckanstieg freizugeben. Formen und Stempel sind aus poliertem Stahl.

Durch Vorziehen des genannten zweiten Hebels öffnet sich nunmehr die Tür in der Wand wieder und der Wagen kommt herausgefahren. Er wird um 90° gedreht, wozu eine Scheibe vorgesehen ist, die an eine zweite Schienenbahn anschließt. Hieran knüpft sich ein gleicher Vorgang, wie er bereits oben für das Einpressen des Sprengstoffs in die Formen geschildert worden ist, um die fertigen Körper wieder auszustoßen. Zu bemerken ist, daß die Stempel der Ausstoßpresse Messing- oder Kupferunterteile haben.

Man erkennt daraus, daß der Preßvorgang im letztgenannten Falle auf ein spezifisches Produkt eingestellt ist und bei geringen Abwandlungen in den Eigenschaften des Preßgutes leicht Schwierigkeiten auftreten können, so daß sich daraus eine Verminderung in der Fertigungsleistung ergeben kann. Da die Erzeugung mit den vorhandenen Produktionsmitteln nicht beeinträchtigt werden darf, mußte bei dem Austausch von Montanwachs durch ein anderes Phlegmatisiermittel auch diesen Fragen Aufmerksamkeit zugewandt werden.

E. Über die Beurteilung des phlegmatisierten Gutes.

Um die Eigenschaften der für den Austausch von Montanwachs als geeignet vorgeschlagenen und von vielen Produkten zur Auswahl gestellten wachsähnlichen Stoffe selbst erkennen zu können, sind die Untersuchungen mit einem Nitropenta, aus einem Gemisch zweier ausgesiebter Korngrößen einer einheitlichen Fertigung der Fabrik Troisdorf durchgeführt werden. Die Erfahrung hatte ergeben, daß mit einem solchen Sprengstoff sich eine stets reproduzierbare Modellsubstanz erhalten ließ, die den technischen Gegebenheiten weitgehend entsprach. Dieser Sprengstoff wurde in einer Apparatur mit Rührwerk, die den großtechnischen Geräten weitgehend entsprach und von der Dynamit A.-G. zur Verfügung gestellt worden war, in einer wässerigen Aufschlämmung mit 10 % und 15 % des geschmolzenen wachsartigen Stoffes vermischt.

Durch die Prüfung der Detonationsempfindlichkeit des auf diese Weise gewonnenen Sprengmittels erhält man eine Aussage

Chemisch-Technische Reichsanstalt
Abteilung für explosive Stoffe
zu Tgb.Nr.: 1009/43 g 9

Berlin, den 12. Aug. 1943

003551

218

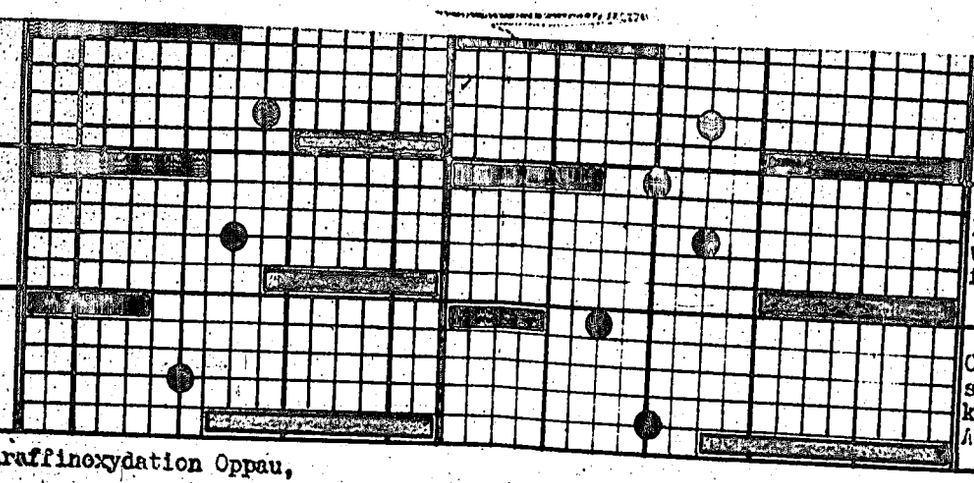
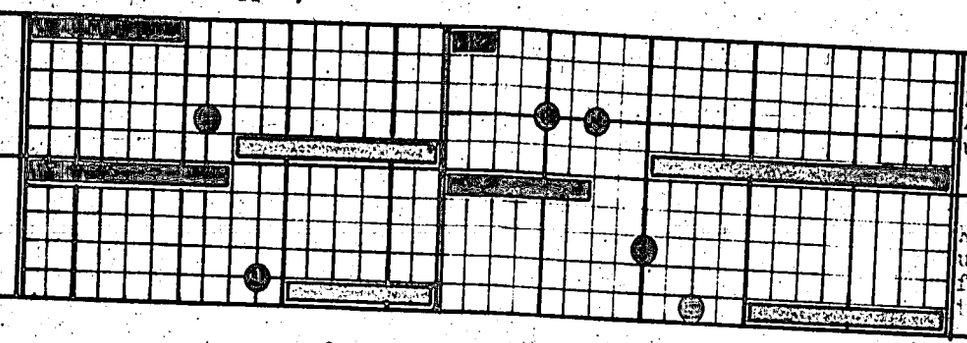
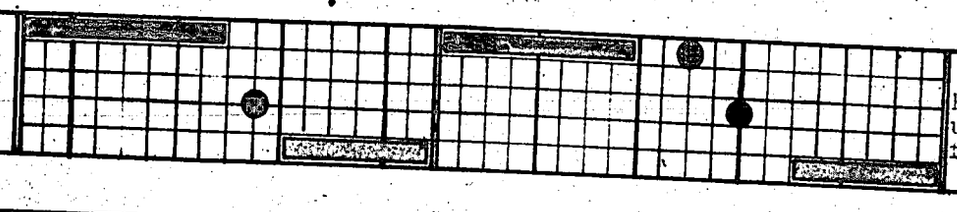
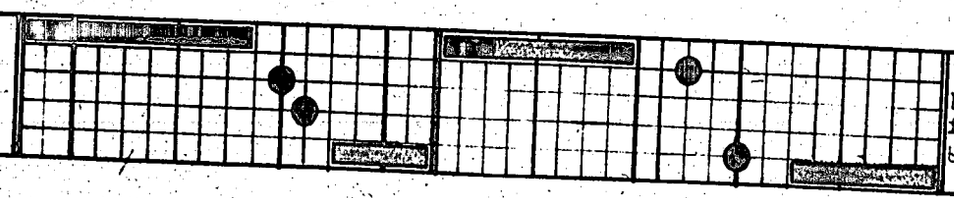
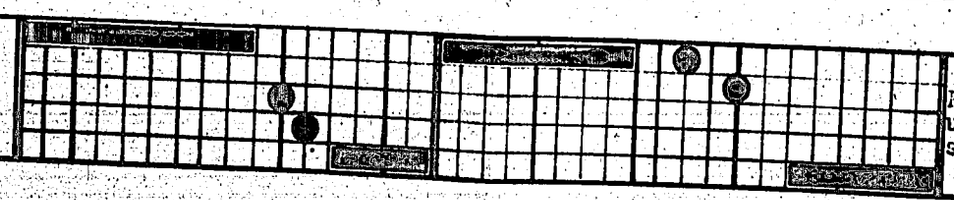
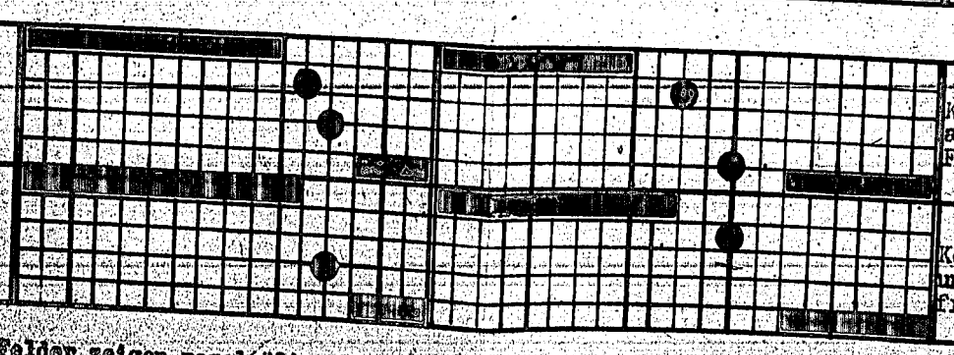
218

Tabelle 1

Detonationsempfindlichkeit und Einfluß der Warmlagerung

von Nitropenta aus gleichen Teilen zweier Produkte der Korngrößen von 0,1 - 0,25 und 0,005 - 0,05 mm Durchmesser, phlegmatisiert mit 10 % wachsartiger Stoffe verschiedenen Ursprungs, die als Austausch für Montanwachs vorgesehen sind, ermittelt an Preßkörpern von 21 mm Durchmesser, 40 mm Höhe und der kubischen Dichte Δ : 1,55 für die Detonationsprüfung bzw. der höchsten anwendbaren Dichte für die Warmlagerung.

Nitropenta mit 10 % der folgenden wachsartigen Stoffe	1) Steigschmelzpunkt 2) Schmelzpunkt an rot. Thermometer	Neutralisationszahl mg KoH/g Wachs	Hundertsatz der Detonstionen x) ermittelt a) nach der Übertragungsmethode, Abstand in mm: 30 50 70 90	b) mit Meßkapseln, Sprengkapseln abgestufter Zündwirkung von der Zündstärke 30 25 20 16	Veränderung der mit 3000 kg/cm² gepreßten Körper nach 144 stündiger Lagerung bei 60° C	80° C
Riebeck - Montanwerke A.G., Fabrik Völpke,						
Montanwachs „St"	1) 76,6°	67,9			Körper unverändert und frei von Ausseigerungen	bei 70° sehr geringe bei 80° wenig stärkere Ausseigerungen
Polymerisat Nr. 6	2) 100°	8,4			Körper unverändert und frei von Ausseigerungen	Körper unverändert frei von Ausseigerungen, Färbung vertieft
Polymerisat Nr. 8b	1) 80-85° 2) 87°	1,1			Körper unverändert und frei von Ausseigerungen	Körper unverändert, schwaches Anhaften auf der Glasunterlage
I.G.-Farbenindustrie A.G., Wachsfabrik Oppau,						
I.G. Produkt 41 a Lief. 1537	1) 84,0°	3,4			Körper blank und fest, keine Ausseigerungen	Körper wenig matter auf der Oberfläche, keine Ausseigerungen
I.G. Produkt 41 a mit 0,15 % CaO-Zusatz	2) 84,0°	2,1			Körper blank und fest, keine Ausseigerungen	Körper wenig matter auf der Oberfläche, keine Ausseigerungen
I.G.-Farbenindustrie A.G., Paraffinoxydation und Wachsfabrik Oppau, zum Austausch von Montanwachs geeignete Stoffe:						
Keton aus Emulgierwachs F.H. S. 1410 I	1) 81°	4,0			Körper unverändert keine Ausseigerungen Farbe wenig wenig dunkler	geringe Ausseigerung, Anhaften des Sprengmittels auf der Glasunterlage
Keton aus Emulgierwachs F.H.H. S. 1411 I	1) 65°	7,0			Körper unverändert und ausseigerungen frei	Anhaften des Sprengmittels auf der Glasunterlage, sonst keine sichtbaren Veränderungen
Kohlenwasserstoff aus Emulgierwachs F.K.H. S. 1411 II	1) 68°	0,7			Oberfläche wenig stumpfer, sonst keine sichtbaren Ausseigerungen	Oberfläche stumpf geworden, sonst keine sichtbaren Ausseigerungen
I.G.-Farbenindustrie A.G., Paraffinoxydation und Wachsfabrik Oppau,						
[illegible]		0,8			[illegible]rper frei von [illegible]sseigerungen [illegible]d unverändert	[illegible]elgerung [illegible]rhandene [illegible] ver- [illegible]ch der
[illegible]					[illegible]rper unverände[illegible] [illegible]sseigerungen	

Keton aus Emulgierwachs F.H. S. 1410 I	1) 81°	4,0		Körper unverändert keine Ausseigerungen Farbe wenig wenig dunkler	geringe Ausseigerung, Anhaften des Sprengmittels auf der Glasunterlage
Keton aus Emulgierwachs F.H.H. S. 1411 I	1) 65°	7,0		Körper unverändert und ausseigerungsfrei	Anhaften des Sprengmittels auf der Glasunterlage, sonst keine sichtbaren Veränderungen
Kohlenwasserstoff aus Emulgierwachs F.H.H. S. 1411 II	1) 68°	0,7		Oberfläche wenig stumpfer, sonst keine sichtbaren Ausseigerungen	Oberfläche stumpf geworden, sonst keine sichtbaren Ausseigerungen
I.G.-Farbenindustrie A.G., Werk für Paraffinoxydation Oppau,					
Produkt 4 c	1) 70°	0,8		Körper frei von Ausseigerungen und unverändert	Keine Ausseigerung anfangs vorhandene Rißbildung verschwand nach der Lagerung
Produkt 11 c	1) 90° 2) 91°	2,5		Körper unverändert und ausseigerungsfrei, Farbe intensiver	Ausschwitzung
Lüneburger Wachswerke, Lüneburg,					
L C 3786	1) 84,0	0,6		Körper unverändert und ausseigerungsfrei	bei 70° sehr geringe, bei 80° nur wenig mehr Ausseigerung.
Kast und Ehinger, Stuttgart - Feuerbach,					
K 169/74	1) 84-86 2) 91-92	8,2		Körper unverändert frei von Ausseigerungen	bei 70° keine, bei 80° geringe Ausseigerungen, Oberfläche stumpf geworden
I. Schlickum, Hamburg,					
Muster 434	1) 78°	0		Körper unverändert und frei von Ausseigerungen	bei 70° keine, bei 80° schwache Ausseigerungen
Ruhrchemie A.G. Oberhausen - Holten,					
Laborprodukt A	1) 81,0°	67,3		Körper unverändert ausseigerungsfrei, Färbung verblaßt	Färbung stark verblaßt vereinzelt sehr geringe Ausseigerungen
Laborprodukt B	1) 72-76	26,4		Körper unverändert und ausseigerungsfrei	Färbung verblaßt, sonst ausseigerungsfrei

3551 A

218

218

x) Die blauen Balken im unteren Teil der Felder zeigen regelmäßige Versager an, die roten im oberen Teil regelmäßige Detonationen bei je 10 Versuchen. Aus dem Abstand des roten Punktes von blau nach rot ist der Hundertsatz der Detonationen im Streugebiet zu entnehmen.

T. 27/43.

219

über die gegenseitige Benetzungsfähigkeit unter den vorherrschenden Bedingungen und damit die Möglichkeit zu einer Beurteilung der Umhüllung des einzelnen Sprengstoffteilchens in Abhängigkeit von den spezifischen Eigenschaften des wachsartigen Stoffes oder auch, wenn diese schon bekannt sind, eine Kritik des technischen Vermischungsverfahrens.

Die zwei zur Anwendung gelangten Methoden zur Bestimmung der Detonationsempfindlichkeit bestehen in folgendem:

1) Es wird die zur Zündung noch eben ausreichende weiteste Entfernung bestimmt bei Initialeinwirkung des Detonationsstoßes eines zerfallenden Sprengstoffkörpers auf den zu untersuchenden Sprengmittelpreßling durch einen trennenden Luftraum hindurch.

2) Eine größere Anzahl von Preßkörpern werden auf ihr Verhalten bei der Detonationseinleitung mit Sprengkapseln abgestufter Zündwirkung, sogenannten Meßkapseln, beobachtet, wobei für jede Zündstärkeneinheit 10 Versuche vorgesehen sind.

Bei dieser Prüfung erscheint es für die Innigkeit der Vermischung von Wachs und Sprengstoff günstig, wenn das Streugebiet zwischen regelmäßig auftretenden Detonationen und regelmäßigen Versagern eng begrenzt ist. Eine Auswahl aus den Ergebnissen derartiger Versuche ist für die oben genannten wachsähnlichen Produkte im Vergleich zum auszutauschenden Montanwachs in der Tabelle 1 enthalten. In dieser Aufstellung ist auch das Verhalten bei der Warmlagerung von Preßlingen eingetragen, die aus dem mit dem jeweiligen Phlegmatisiermittel vermischten Sprengstoff mit einem Druck von 3 000 $\frac{kg}{cm^2}$ hergestellt worden waren. Zugleich erkennt man aus der Höhe der Neutralisationszahl, die in $\frac{mg\ KOH}{1\ g\ Wachs}$ angegeben wird, die Bereitschaft des wachsartigen Produktes zur Seifenbildung in karbonatalkalischer Umgebung und damit zur Erzeugung von Schäumen und Emulsionen. Diese kann für Werte unterhalb 2 vernachlässigt werden. So hat das Werk Oppau das geringe Vorhandensein von Säuren im Produkt 41a durch Zufügung einer verschwindend kleinen Menge von Kalziumoxyd geschickt abgestumpft. Die phlegmatisierenden Eigenschaften des Stoffes verblieben dadurch unverändert. Anderenfalls müssen im technischen Verfahren solche Schäume, die bei starkem Säuregehalt des Phlegmatisiermittels das Filtrieren des fertigen Sprengmittels erschweren, durch

Chemisch-Technische Reichsanstalt
Abteilung für explosive Stoffe
zu Tgb.-Nr. 1009/43 g

Berlin-Plötzensee, den 12. Aug. 1943

Tabelle 2.

Detonationsempfindlichkeit
von Hexogen mit 5 % verschiedener Phlegmatisiermittel,
ermittelt durch Zündung mit Meßkapseln an Preßkörpern
von zwei untereinander verschiedenen Raumabmessungen.

Hexogen mit 5 % verschiedener Phlegmatisiermittel	Verhältnis von Detonationen zu Versagern bei je 10 durchgeführten Versuchen,*) ermittelt mit Meßkapseln, Sprengkapseln abgestufter Zündwirkung von der Zündstärke 80 60 40 30 25 20 16
S.H.-Salz, Christianstadt, phlegmatisiert im Werk Christianstadt mit 5 % Montanwachs	
lfg. 384 Preßkörper: 40 mm Höhe 20,8 mm Durchmesser Δ: 1,60	
lfg. 384 Preßkörper: 40 mm Höhe 29,8 mm Durchmesser Δ: 1,60	
S.H.-Salz, Christianstadt, phlegmatisiert im Werk Christianstadt mit 5 % Montanwachs	
Versuchsfertigung: 15.1.43 Preßkörper: 40 mm Höhe 20,8 mm Durchmesser Δ: 1,60	
Versuchsfertigung: 15.1.43 Preßkörper: 40 mm Höhe 29,8 mm Durchmesser Δ: 1,60	
S.H.-Salz, Christianstadt, phlegmatisiert im Werk Christianstadt mit 5 % Produkt 41a	
Versuchsfertigung: 15.1.43 Preßkörper: 40 mm Höhe 20,8 mm Durchmesser Δ: 1,60	
Versuchsfertigung: 15.1.43 Preßkörper: 40 mm Höhe 29,8 mm Durchmesser Δ: 1,60	
E-Salz, Bobingen, phlegmatisiert im Werk Christianstadt mit 5 % Montanwachs	
Versuchsfertigung: 15.1.43 Preßkörper: 40 mm Höhe 20,8 mm Durchmesser Δ: 1,60	
Versuchsfertigung: 15.1.43 Preßkörper: 40 mm Höhe 29,8 mm Durchmesser Δ: 1,60	
E-Salz, Bobingen, phlegmatisiert im Werk Christianstadt mit 5 % Produkt 41a	
Versuchsfertigung: 15.1.43 Preßkörper: 40 mm Höhe 20,8 mm Durchmesser Δ: 1,60	
Versuchsfertigung: 15.1.43 Preßkörper: 40 mm Höhe 29,8 mm Durchmesser Δ: 1,60	
K-Salz, Elsnig, phlegmatisiert im Werk Elsnig mit 5 % Produkt 41a	
Versuchsfertigung: 17.6.42 Preßkörper: 40 mm Höhe 20,8 mm Durchmesser Δ: 1,60	
Versuchsfertigung: 17.6.42 Preßkörper: 40 mm Höhe 29,8 mm Durchmesser Δ: 1,60	

*) Die blauen Balken im unteren Teil der Felder zeigen regelmäßige Versager an, die roten im oberen Teil regelmäßige Detonationen. Aus dem Abstand des roten Punktes von blau nach rot ist der Hundertsatz der Detonationen im Streugebiet zu entnehmen.

220

T 9143

T 9143

00354221

Zugabe von Ladungsträgern wie Salzen ein- oder mehrwertiger Elektrolyte zerstört werden.

Beim Hexogen liegen die Bedingungen der Phlegmatisierung etwas anders als beim Nitropenta. Während beim Nitropenta die mehr oder weniger weiche Beschaffenheit des wachsartigen Stoffes zur Hemmung der von Kristall zu Kristall übergehenden Detonationsimpulse von beachtlichem Einfluß ist, genügt oft beim Hexogen eine Trennung der Teilchen voneinander unter Bildung von Zwischenräumen und Wänden. Es kommt alsdann darauf an, daß diese Trennung die einzelnen Teilchen auch weitgehend erfaßt, was also auch wieder auf eine hinreichende Benetzung durch das Phlegmatisiermittel hinausläuft. Wenn die wachsartigen Stoffe als für Nitropenta geeignet erkannt worden sind, steht ihrer Anwendung für Hexogen gewöhnlich nichts mehr im Wege. Weil hier indessen die in den genannten Bereichen wirksam werdenden Impulse stärker sein müssen als beim Nitropenta, werden die Unregelmäßigkeiten in der Verteilung zwischen Wachs und Sprengstoff bei der sehr schwachen Detonationseinleitung mit Sprengkapseln geringer Zündwirkung mehr augenfällig. Diese Unregelmäßigkeiten lassen sich aber mit Versuchssprengkörpern größeren Durchmessers ausgleichen.

An nebeneinander durchgeführten Versuchen mit Sprengkörpern größeren und kleineren Durchmessers kann bei vergleichsweiser Betrachtung des Gebietes zwischen regelmäßigen Detonationen und regelmäßigen Versagern, dem sogenannten Streugebiet, dann auf ein einheitlich phlegmatisiertes Produkt geschlossen werden, wenn die Unterschiede in der Variationsbreite der zu vergleichenden Versuchsreihen verhältnismäßig gering sind. Es kann dabei nicht verwundern, daß die dickeren Versuchskörper gegenüber einer Detonationseinleitung mit Meßkapseln für gewöhnlich etwas empfindlicher erscheinen als die dünneren, denn die Vergrößerung des Durchmessers wirkt wie ein verstärkter Einschluß (vergl. Tabelle 2).

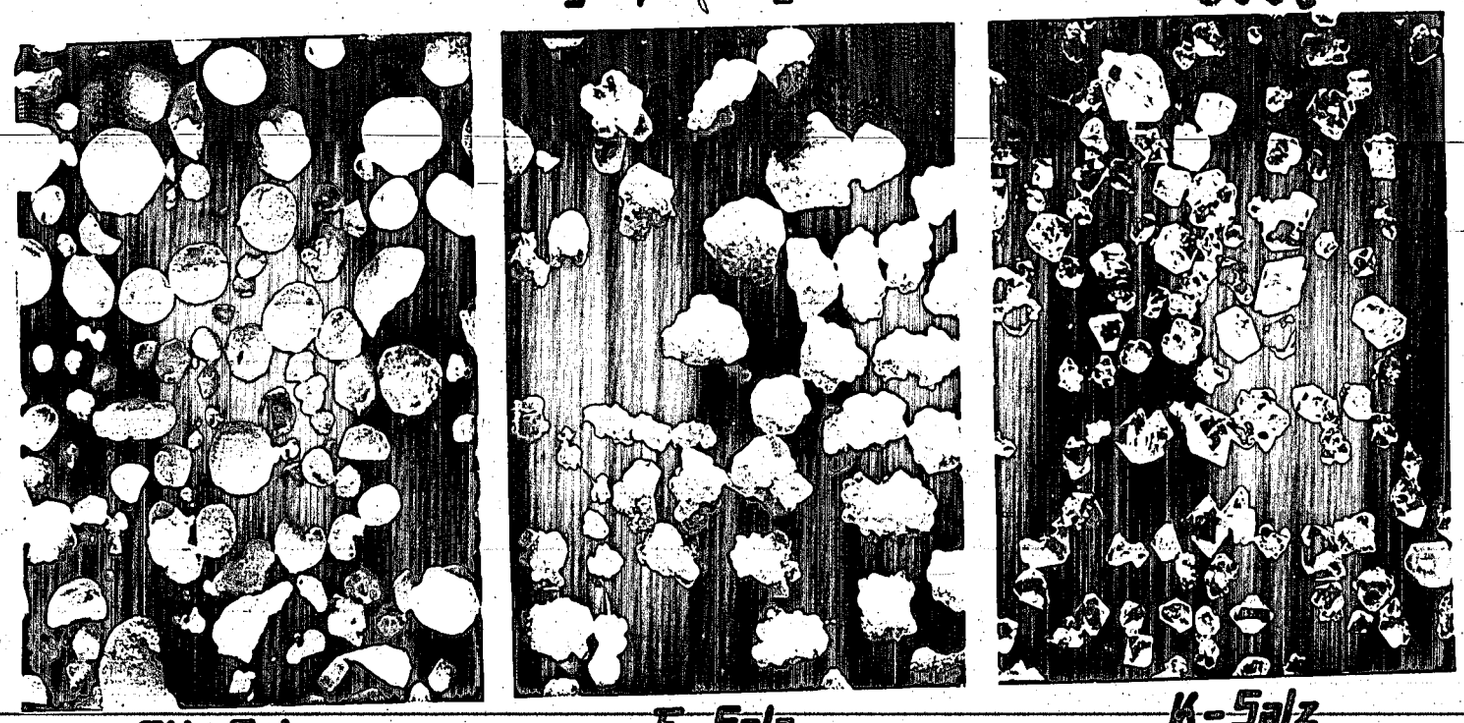
a) Über den Einfluß der Benetzung.

1) Abhängigkeit der Benetzung von der Teilchenform des Sprengstoffs

Wie man aus der Tabelle 2 erkennt, wurden trotz einer

Hexogen verschiedener Herstellungsarten,
vom Phlegmatisierungsmittel befreit,
aus der Korngröße 0,4-0,6 mm des phlegmatisierten Produktes.
Vergrößerung 25 X.

3555-22?



SH-Salz | E-Salz | K-Salz

S 62/43

003556

223

gleichen Arbeitsweise und der Anwendung des gleichen Phlegmatisiermittels für E-Salz und S.H-Salz mit dem letztgenannten die weniger einheitlichen Sprengmittel erhalten.[13] Die Ursache hierfür kann nur noch in dem Erscheinungsbild der Teilchen zu suchen sein, denn die anteilige Verteilung der Korngrößen des unphlegmatisierten Hexogens ist bei beiden Produkten annähernd gleich.

Die beigelegte Bildtafel mit den unterschiedlichen Kornformen der einzelnen Hexogenfertigungen zeigt, daß gerade das E-Salz eine stark gebuchtete Oberfläche ausweist mit vielen kleinen Ecken und Kanten, den Stellen, die nicht nur für ein Kristallwachstum[14] sondern auch für die Adsorbtion besonders begünstigt sind.

Einer anderen Möglichkeit, um weiteren Einblick in die Innigkeit einer Vermischung der Komponenten eines phlegmatisierten Sprengstoffes zu erlangen, folgend, sind die technischen Produkte einer Siebung unterworfen worden. Alsdann wurde der Gehalt an Phlegmatisiermittel bei den einzelnen Siebfraktionen bestimmt. Gewöhnlich zeigten die Ergebnisse wenig Besonderheiten. Die gröbsten Anteile enthielten fast immer auch das meiste an wachsartigem Phlegmatisierstoff, dessen Gehalt nach kleineren Teilchen hin immer mehr abnahm.

Diese Verteilung wird durch den mechanischen Einfluß des technischen Vermischungsvorganges bestimmt, denn es ist zu erwarten, daß in einer gerührten wässerigen Aufschlämmung die Phlegmatisiermitteltröpfchen von den gröberen Sprengstoffteilchen, der größeren Masse entsprechend, mit stärkerem Impuls getroffen werden als von den kleineren, denen deshalb ein Eindringen in die Wachströpfchen bei gegebener Oberflächenspannung erschwert sein müßte. Wenn die Oberflächenspannung in ihrem Wert geringer wird, ist es für kleinere Teilchen leichter, zu einem guten Wachspelz zu kommen. Das ist dann zu erwarten, wenn der wachsartige Stoff durch erhöhte Energiezufuhr sehr fein zerteilt wird, wie es bei Anwendung einer Düse oder einer sehr starken Rührung der Fall ist. Da aber die Oberflächenspannung für gewöhnliche Verhältnisse eine konstante Größe ist, liegt für sehr kleine Tröpfchen die Not-

13) vergl. Tgb.-Nr. 5462/43 S vom 20. 4.1943

14) I.N. Stranski, Zeitschrift f.phys.Chemie 11 (B) 342.1930
W. Kossel, Nachr. Götting.Ges. phys. Kl. 1927, 135

Chemisch-Technische Reichsanstalt
Abteilung für explosive Stoffe
SU Teb.-Nr. 1049/43 g.

224

Tabelle 3a

Gehalt an Phlegmatisiermittel
der verschiedenen Siebanteile von phlegmatisiertem Hexogen unterschiedlicher Herstellungsweise.

a) Anteil der Siebfraktionen des phlegmatisierten Hexogens im Hundertteil zur Gesamtmenge.

Werte im oberen Teil der Felder.

b) Gehalt an Phlegmatisiermittel bei den einzelnen Siebfraktionen im Hundertteil zur Gesamtmenge.

Werte im unteren Teil der Felder.

1) Korngröße des phlegmatisierten Sprengstoffs	K.-Salz	S.H.-Salz Fertigung Döberitz	S.H.-Salz	E.-Salz Fertigung Bobingen
2) Art des Phlegmatisiermittels	Elsnig Ifg. 7/43	Krümmel Ifg.2131/42	Christianstadt Ifg.588/42	Christianstadt Ifg. 21/43
>0,75	2 6,1	2 5,4	5 7,2	1 6,0
0,6 - 0,75	8 3,9	3 5,6	11 6,5	- -
0,43 - 0,6	23 5,5	13 5,6	21 5,4	7 3,5
0,3 - 0,43	36 5,0	35 5,2	33 5,4	44 3,4
0,1 - 0,3	29 4,8	44 3,6	28 4,5	43 5,8
<0,1	2 4,5	3 2,6	2 3,5	5 7,7
Errechneter Wachsgehalt aus den Anteilen der Siebfraktionen.	5,4	4,5	5,1	4,7
Wachsgehalt des ungesiebten Gutes	5,5	4,4	5,1	4,7
Art des Phlegmatisiermittels	Montanwachs	Montanwachs	Montanwachs	Montanwachs

Berlin, den 12. Aug. 1943.

003557

224

Tabelle 3b

Abhängigkeit des Gehaltes an Phlegmatisiermittel bei den Feinanteilen 0,1 mm von der Herstellungsart des Hexogens im Vergleich mit dem Gesamtgehalt an wachsartigem Stoff.

Herstellerwerk des phlegmatisierten Hexogens und Lieferungsnummer		Art des Hexogens	Phlegmatisiermittelgehalt im Hundertteil	
			des ungesiebten Produktes	der Feinanteile <0,1 mm
Krümmel	2092/42	S.H.-Salz	4,5	3,8
grün gefärbt	2131/42		4,4	2,6
	2132/42		4,4	2,8
grün gefärbt	581/42		5,4	3,6
	582/42		5,0	3,6
	588/42		5,1	3,5
Christianstadt	592/42		4,7	3,0
gelb gefärbt	1/43		5,3	3,8
	8/43		5,4	3,7
	9/43		5,7	3,8
	10/43	E.-Salz	5,0	9,1
	21/43		4,7	7,7
	25/43		5,2	9,2
Elsnig	177/42	K.-Salz	5,2	-
blau gefärbt	186/42		4,5	3,6
	198/42		4,8	-
	7/43		5,5	4,5
	23/43		4,4	4,0
Malchow	1/43	W.-Salz	4,6	3,0

033558

wendigkeit vor, sich zu vergrößern bis der entsprechende Kapillaritätswert erreicht ist. Die im geschmolzenen Zustand stark zerrissenen Phlegmatisiermittelteilchen werden sich während einer langen Verweilzeit vor dem Festwerden zu großen Tropfen zu vereinigen trachten, so daß eine zu lange Vermischungsdauer bei hoher Temperatur für die gegenseitige Verteilung der Komponenten - im Einklang mit der Bemerkung aus der Erfahrung des Reinsdorfer Betriebsmeisters - ungünstig sein muß.

Diese Betrachtung findet ihre zahlenmäßige Bestätigung in der Tabelle 3a, wobei der erhöhte Gehalt an wachsartigem Stoff bei den Feinanteilen des E-Salzes auffällt. Die physikalisch-chemische Benetzungsenergie hat hier eine Größe angenommen, die die oben berücksichtigten mechanischen Energiebeträge bei weitem überdeckt. In der Tabelle 3b sind nun einmal die Feinanteile der verschiedensten Hexogenfertigungen mit ihrem Phlegmatisiermittelgehalt einander gegenüber gestellt. Man erkennt, daß die sehr starke Oberflächenaufteilung der kleinsten Anteile des E-Salzes die Aufnahme von wachsähnlichem Stoff sehr begünstigt.

Die Erscheinung, nach der beim E-Salz die günstigen Benetzungsverhältnisse auf die eigenartige Oberflächenform der Kristallite zurückzuführen ist, läßt sich auch durch andere Beobachtungen bestätigen, so ist hierbei die Aussaigerung des jeweils gleichen Phlegmatisierstoffes aus den Sprengmittelpreßlingen bei erhöhter Temperatur in allen beobachteten Fällen geringer gewesen als z.B. beim S.H-Salz, das wegen der glatten Oberfläche seiner Teilchen eine viel geringere Anzahl von adsorbtiv wirksamen Plätzen besitzt.

2) <u>Abhängigkeit der Benetzung von der Eigenart des Phlegmatisiermittels.</u>

Während des Bemühens, unter Berücksichtigung aller vorliegenden Forderungen einen geeigneten Austauschstoff für das Montanwachs zu finden, war aufgefallen, daß der Grad des Rückganges der Empfindlichkeit wesentlich abhängt von der Art der Vermischung des Sprengstoffes mit der wachsartigen Komponente. Es war einleuchtend, daß die Vermischung unter Anwendung eines Lösungsmittels für das Phlegmatisiermittel zu einer innigeren gegenseitigen Verteilung führen mußte als bei der Eintragung in

Chemisch-Technische Reichsanstalt
Abteilung für explosive Stoffe
zu Tgb.Nr.: 1000/439

Berlin, den 12. Aug.

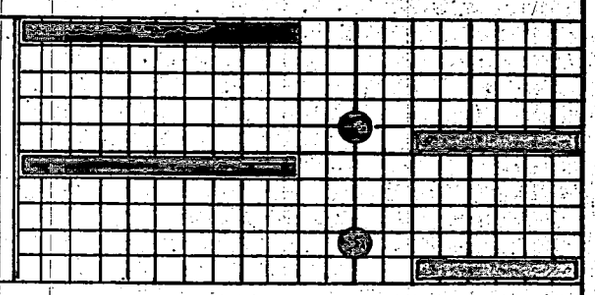
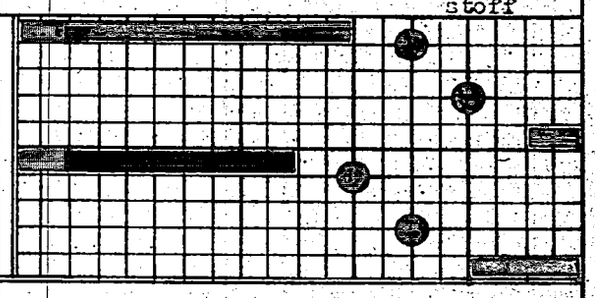
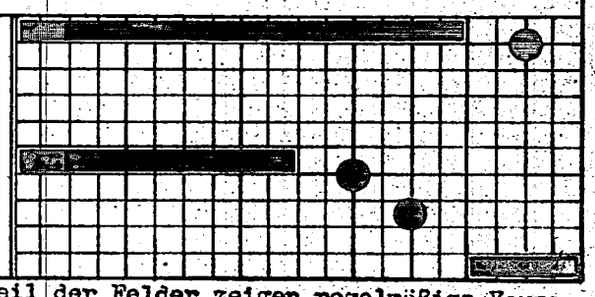
Tabelle 4

22 c

Abhängigkeit der Detonationsempfindlichkeit von der Vermischungsmethode von Sprengstoff und Phlegmatisiermittel

1) Eintragung unter Wasser
2) Eintragung mit Hilfe eines Lösungsmittels.

3559

Art der Phlegmatisierung	Steigschmelzpunkt des Phlegmatisiermittels	Hundertsatz der Detonationen ermittelt mit Meßkapseln aller Art von der Zündstärke 30 27,5 25 22,5 20 18 16 14 12
A. Nitropenta mit 10 % Montanwachs „St" Riebeck, vorwiegend Säuren		
1) Eintragung unter Wasser	77°C	
2) Eintragung mit Benzol als Lösungsmittel		
Nitropenta mit 10 % Schutzwachs Mittelfraktion „M", Kohlenwasserstoff		
1) Eintragung unter Wasser	76°C	
2) Eintragung mit Benzol als Lösungsmittel		
B. Hexogen mit 5 % Niorenwachs (Tetrachlornaphthalin).		
1) Eintragung unter Wasser	D 88 88°C	
2) Eintragung mit Benzol als Lösungsmittel		

Die blauen Balken im unteren Teil der Felder zeigen regelmäßige Versager an, die roten im oberen Teil regelmäßige Detonationen. Aus dem Abstand des roten Punktes von blau nach rot ist der Hundertsatz der Detonationen im Streugebiet zu entnehmen.

t 11/43.

003560

227

einer geführten heißen wässerigen Aufschlämmung.

Bei der Durchführung vergleichender Versuche konnte festgestellt werden, daß hierbei auch die Eigenschaften des wachsartigen Stoffes eine nicht unwichtige Rolle spielen. Wie man aus der Tabelle 4 ersehen kann, sind die Unterschiede im Verhalten gegenüber der Detonationsfortleitung mit Meßkapseln des auf beide Arten hergestellten phlegmatisierten Nitropenta beim Montanwachs „St", das sich von dem Schutzwachs „H", einem Kohlenwasserstoff, nur chemisch durch seine sauren Eigenschaften unterscheidet, entgegen dem Verhalten des mit dem Kohlenwasserstoff phlegmatisierten Nitropenta gar nicht feststellbar, obwohl sich beide Stoffe in ihren physikalischen Eigenschaften wie Schmelztemperatur, Aussehen und Beschaffenheit nahezu vollkommen gleichen.

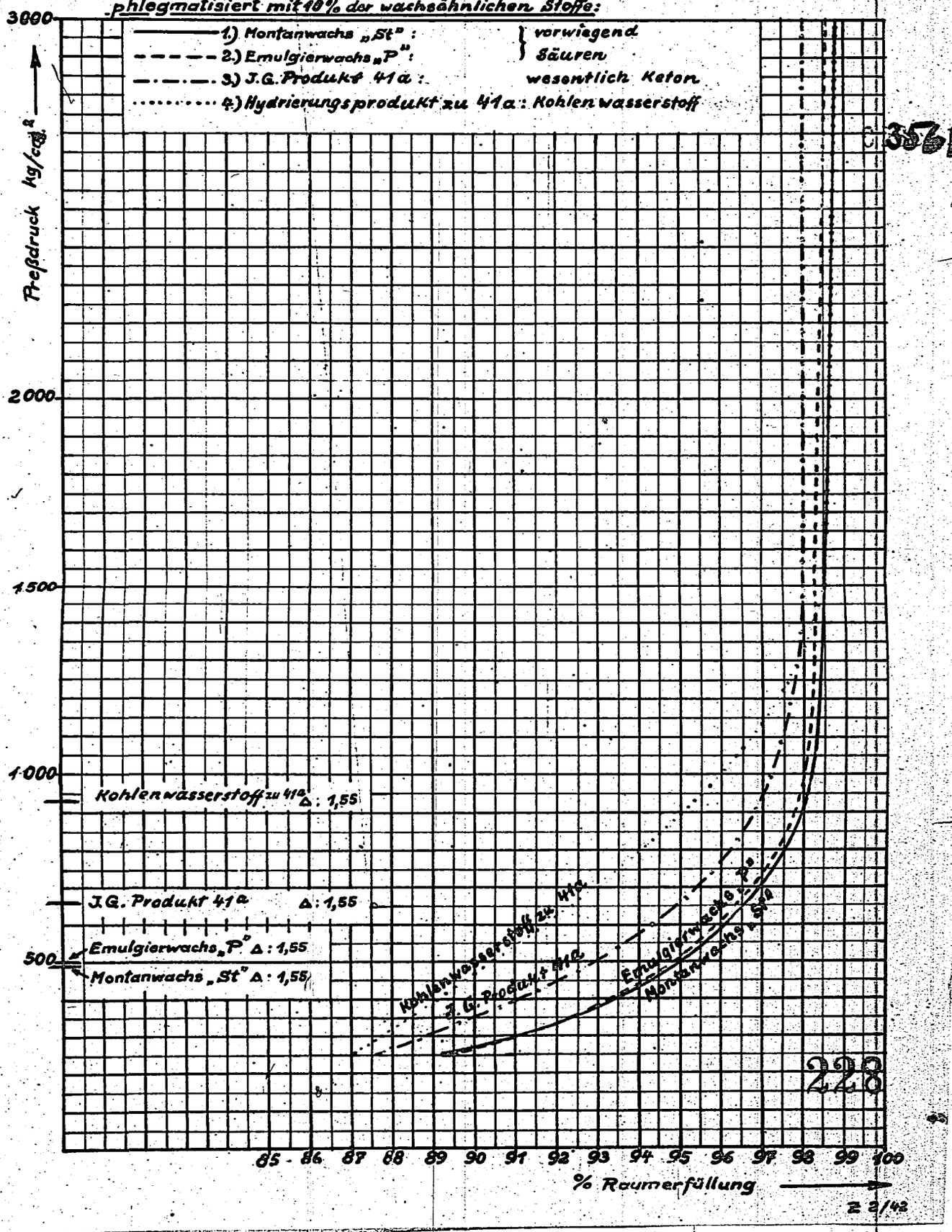
Eine entsprechende Beobachtung ist für das als Einzelne bekannte chlorierte Naphthalin mit eingetreten. Allerdings ist die phlegmatisierende Wirkung dieses Stoffes bei der Anwendung auf Nitropenta so gering, daß in diesem Falle nur das wandempfindliche Hexogen als Beispiel herangezogen werden konnte.

Die Erklärung für ein derartig unterschiedliches Verhalten ist in der chemischen Eigenart der wachsartigen Stoffe zu suchen. Demnach sollten solche wachsartigen Produkte die Sprengstoffteilchen dann gut benetzen, wenn Wechselwirkungen vorhanden sind zwischen der Oberfläche der Kristallteilchen und den bestimmenden chemischen Gruppen der wachsähnlichen Komponente, die kennzeichnend sind für ihre chemischen Eigenarten als Säuren, Säureamide, Ester, Ketone, Alkohole usw. Wo diese Gruppen fehlen, wie bei Kohlenwasserstoffen, können elektrostatische Kraftwirkungen nicht auftreten. Alle polaren Gruppen wirken auch nicht gleichmäßig benetzend. Mit solchen wachsähnlichen Erzeugnissen, die vornehmlich den genannten Stoffklassen entsprachen und vom Werk Ludwigshafen-Oppau der I.G.-Farbenindustrie zur Verfügung gestellt wurden, konnten eingehende Versuche durchgeführt werden.

Neben dem Verhalten der Sprengmittelgroßkörper von einem ausgezählten mit derartigen unterschiedlichen Produkten phlegmatisierten Sprengstoff bei der Warmlagerung ließ eindeutig auf das Vorhandensein solcher Wechselwirkungen schließen, die auf Oberflächenkräften beruhen. Demnach waren alkoholische Oxygruppen ebenso wirksam wie die vollhydrierten Kohlenwasserstoffe.

Raumerfüllung

von Nitropentagemischen aus gleichen Teilen zweier Produkte der Korngrößen von 0,1 ÷ 0,25 und 0,005 ÷ 0,05 mm Durchmesser, phlegmatisiert mit 10% der wachsähnlichen Stoffe:



3561

003562 220

Anders verhielt es sich mit den Ketonen, die bei der Synthese in der Anfangsfabrik als Zwischenprodukte entstehen. Diese zeigten aus den Preßlingen während der Normallagerung viel weniger leicht aus als die zugehörigen Kohlenwasserstoffgemische, obwohl sie wegen ihres Zwischenmolekulargewichtes etwas weniger flüchtig sind als diese. Sie sind auch in der Beschaffenheit des Wachses geringer löslich als die zugehörigen Kohlenwasserstoffe, was sich in ihrer Neigung der Phlegmatisierung beim Hitzepunktschen bemerkbar machte.

Die Eigenart einer wirksamen Phlegmatisierung ist abhängig von der Eigenart der Stoffklasse, der ein Phlegmatisierungsmittel chemisch in verwandtschaftlichen Beziehungen steht. Die Beziehung zwischen Raumerfüllung und angewandtem Preßdruck bei der Herstellung von Körpern aus dem phlegmatisierten Sprengstoff veranschaulicht die beigelegte graphische Darstellung dieser Beziehungen zeigt, steht die Raumerfüllung des phlegmatisierten Hitzepunkts bei niederen Preßdrucken im Falle der Verwendung eines Kohlenwasserstoffes in linearer Proportion zum angewandten Druck, im Falle des ganzen Normalwachses „So" ist in diesem Gebiet eine bessere Raumerfüllung vorhanden.

Zuletzt ist zum Bemerkenswert, daß bei aus der Synthese eng Kohlenoxyd und Wasserstoff und anschließend einem gestaltlichen Oxydationsgemisch hergestellte ebenfalls vorwiegend saure Reaktionsprodukte mit einer der Kettenzahl entsprechenden Kettenlängenzahl sich mit Hitzepunkt ergaben in dieser Beziehung genau ebenso wertvoll wie diejenigen, die aus [illegible] Kohlenwasserstoffen, nämlich denjenigen aus dem untersuchten Paraffingemisch, gewonnen wurden.

Das vorgenannte zum Patente angemeldete Phlegmatisierungsmittel, das aus der Gruppe der gesamten Reihe entsprechenden Kohlenwasserstoffe entsprechend, zeigt mit Hitzepunkt gemischt ebenso gute Eigenschaften, die denjenigen der beiden [illegible] zu mischen parallel verlaufen, jedoch in Verbindung mit einem [illegible] Raumerfüllung. Infolge von der bekannten [illegible] nach der angewandte [illegible] deshalb dieses Verfahren einen [illegible] zu [illegible] Verwendung, daß die neuen Phlegmatisierungsmittel [illegible] Hitzepunkt [illegible] so gut nach dem vorliegenden [illegible] angewendet werden, daß es [illegible] die in [illegible] [illegible] [illegible]

Wechselwirkung mit den Nitratresten bzw. Nitrogruppen des Sprengstoffs eingeht.

Diese Beobachtung deckt sich auch mit der Erfahrung, daß Stoffe, die an kurzen Radikalketten Carbonylgruppen tragen, wie Aceton, [illegible] Anhydrid und ihre Ester oder andere [illegible] Stoffe, die Sprengstoffe Nitropenta und Hexogen gut zu lösen vermögen, während andere typisch organische Lösungsmittel wie Benzin, Benzol, Xylol und Ähnliche das fast garnicht oder nur sehr schlecht vermögen. Es liegt nahe zu folgern, daß dort, wo wegen der langen organischen Radikalketten an der Carbonylgruppe eine Lösungsfähigkeit nicht mehr möglich ist, noch eine gute Benetzung bewirkt wird.

So ließen sich aus der Nickel'schen Theorie noch weitere [illegible] Erklärungsmöglichkeiten finden, die jedoch nicht mehr in diesen Rahmen hinein gehören dürften.

b) Verminderung der Phlegmatisierwirkung nach längerer Lagerung des gepreßten Sprengstoffes.

Bei der Untersuchung der Fähigkeit verschiedener Stoffe, [illegible] zu phlegmatisieren, [illegible] mit Hilfe der [illegible] [illegible] auf, daß sich diese [illegible] Verminderung der Phlegmatisierwirkung [illegible] [illegible] nach der Art und [illegible] [illegible] Es hatte sich gezeigt, daß [illegible] [illegible] [illegible] [illegible]

[illegible]

Chemisch-Technische Reichsanstalt
Abteilung für explosive Stoffe
zu Tgb.Nr.: 1009/43 g

Berlin, den 12. August 1943

Tabelle 5

231

Veränderung der Detonationsfähigkeit von Preßkörpern aus phlegmatisiertem Nitropenta nach einer längeren Lagerung bei erhöhter und erniedrigter Temperatur

Die Preßkörper hatten einen Durchmesser von 21 mm und eine Höhe von 40mm. Die kubische Dichte betrug: 1,55. Sie bestanden aus Nitropenta zweier Produkte der Korngrößen von 0,1-0,25 und 0,005-0,05 mm Durchmesser, phlegmatisiert mit 10 % verschiedener wachsartiger Stoffe von sehr unterschiedlicher Beschaffenheit.

Die Lagerung der Preßlinge wurde teilweise mit der Aussparung für die Sprengkapsel nach oben, zum Teil mit der Aussparung nach unten durchgeführt.

033564

Nitropenta mit 10 % verschiedener wachsartiger Stoffe.	Steigschmelzpunkt und Beschaffenheit des Phlegmatisiermittels	Hundertsatz der Detonationen x) ermittelt mit Meßkapseln, Sprengkapseln abgestufter Zündwirkung, von der Zündstärke: 50 40 30 25 20 12
I.G. Produkt 41 a, unter Wasser mit dem Sprengstoff vermischt.		
Preßkörper ungelagert	84,0° hart und fest.	
Preßkörper, 5 Tage bei 80° C gelagert, Aussparung nach oben.		
I.G. Produkt 4 c, unter Wasser mit dem Sprengstoff vermischt.		
Preßkörper ungelagert	70° fest, aber nicht hart.	
Preßkörper, 6 Tage bei 80° C gelagert, Aussparung nach unten		
Preßkörper 6 Tage bei 80° C gelagert Aussparung nach oben		
I.G. Kohlenwasserstoff aus der Nachlauffettsäure, unter Wasser mit dem Sprengstoff vermischt.		
Preßkörper ungelagert	55° schmierig fast wie Vaseline	
Preßkörper, 6 Tage bei 80° C gelagert Aussparung nach unten		
Preßkörper, 6 Tage bei 80° C gelagert Aussparung nach oben		
Montanwachs „St", mit Benzol als Lösungsmittel in den Sprengstoff eingetragen.		
Preßkörper ungelagert	76° hart und fest.	
Preßkörper, 7 Tage bei 65° C gelagert, Aussparung nach oben, bei 15° C zur Detonation gebracht		
Preßkörper, 7 Tage bei 65° C gelagert, Aussparung nach oben, bei -65° C zur Detonation gebracht.		
Preßkörper, 24 Stunden bei 60° C gelagert, Aussparung nach oben, bei -60° C zur Detonation gebracht		

x) Die blauen Balken im unteren Teil der Felder zeigen regelmäßige Versager an, die roten im oberen Teil regelmäßige Detonationen bei je 10 Versuchen. Aus dem Abstand des roten Punktes von blau nach rot ist der Hundertsatz der Detonationen im Streugebiet zu entnehmen.

T.28/43.

0025592

matisiermittels überschritten, so ist allein das Kräfteverhältnis zwischen der inneren Oberfläche des Nitropenta und der Wärmeenergie des Phlegmatisiermittels maßgebend für einen weiteren Platzwechsel und - je nach der Art des wachsartigen Anteils - auch das damit im Zusammenhang stehende Ausscheiden der Sprengmittelpreßlinge.

Bei dem gegenwärtig in Anwendung befindlichen Phlegmatisierstoffen, Montanwachs „St" und I.G.-Produkt 614, wird eine Abnahme der Detonationsempfindlichkeit während der Raumlagerung beobachtet bis nach Möglichkeit alle Oberflächenplätze der vorhandenen Nitropentateilchen weitgehend besetzt worden sind. Die Sensibilitätsverminderung nähert sich also asymptotisch einem bestimmten Grenzzustand, der dann nicht mehr überschritten werden kann. Dieser Vorgang ist je nach dem Umlagerungsintervall des wachsartigen Stoffes und der jeweiligen Lagertemperatur bald als rückläufig beobachtet worden, weil dann wegen des zunehmenden Wärmeinhaltes des Phlegmatisiermittels die Mengenverhältnisse zwischen diesem und dem Nitropenta innerhalb eines Preßkörpers während der Lagerung bei erhöhter Temperatur verschoben werden. So ändert sich unter den dargestellten Verhältnissen die Detonationsempfindlichkeit ganz verschieden je nachdem, ob der die Sprengkapsel umschließende Teil des zu prüfenden Sprengkörpers oder der entgegengesetzte Teil während der Lagerung nach unten gestanden hatte.

Um diese Erscheinung darzutun, sind in der Tabelle 5 die Ergebnisse der Detonationsprüfung mit Kapseln an verschieden gelagerten Sprengmittelpreßlingen denjenigen gegenüber gestellt worden die mit ungelagerten Preßkörpern erhalten worden waren.

a) Orientierende Versuche, um einiges über die Preßbarkeit der phlegmatisierten Sprengstoffe zu erfahren.

Um einige Kenntnisse über die Verhältnisse während der Pressung zu erlangen, wurden laboratoriumsmäßige Versuche durchgeführt, bei denen sowohl der Druck registriert wurde, der von dem entstehenden Sprengstoffkörper mit der dem Preßstempel entgegengesetzten Seite wieder auf das Gerät übertragen wird, als auch der aufzuwendende Höchstdruck für das Abstoßen des Preßlings aus der Form. Eine Anzahl dieser Untersuchungen mit Preßdrucken

-24-

Chemisch-Technische Reichsanstalt
Abteilung für explosive Stoffe
zu Tgb.Nr. 1009/1929

Berlin, den 12. Aug. 1943

3566
233

Tabelle 6

Beobachtungen beim Pressen

eines Körpers von 22 mm Durchmesser und etwa 70 mm Länge aus Nitropenta mit 10 % Phlegmatisiermittel im Vergleich zu Hexogen mit 5 % Phlegmatisiermittel aus laufenden Werksfertigungen bei Anwendung eines Preßdruckes von 3000 $\frac{kg}{cm^2}$.

Art des Sprengmittels Fertigungswerk und Lieferung	Erreichter Höchstdruck am Boden des Körpers während des Preßvorganges in $\frac{kg}{cm^2}$	Aufzuwendender Höchstdruck beim Ausstoßen des Körpers aus der Preßform in $\frac{kg}{cm^2}$	Bemerkung über die vorliegende Korngröße des Preßgutes (vergleiche Tabelle 7)	Verarbeitetes Phlegmatisiermittel
I) Nitropenta mit 10 % Phlegmatisiermittel				
Troisdorf 916/42	980	760	feinkörnig	I.G.Produkt 41a 1 Montanwachs 1
Krümmel 1518/42	1 700	300	grobkörnig mit wenig feinen Anteilen	I.G.Produkt 41a 1 Montanwachs 1
Wolfratshausen 1352/42	1 230	760	vorwiegend feinkörnig	R.B.Hartwachs 25 Montanwachs 75
Malchow 437/42	1 040	1 100	feinkörnige und gröbere Anteile gemischt	I.G.Produkt 41a
Reinsdorf 1800/42	1 200	850	feinkörnige und gröbere Anteile gemischt	I.G.Produkt 41a
II) Hexogen mit 5 % Phlegmatisiermittel				
K-Salz Elsnig 155/42	1 130	1 100	feinkörnig	Montanwachs
S.H.-Salz Krümmel Fertigung Döberitz 1934/42	940	1 150	vorwiegend feinkörnig	Montanwachs
S.H.-Salz Christianstadt 395/42	190	2 300	sehr feinkörnig	Montanwachs

Chemisch-Technische Reichsanstalt
Abteilung für explosive Stoffe
zu Trb.-Nr. 1102/42

234

Berlin, den 12. Aug. 1943

003567

231

Tabelle 7

Gehalt an Phlegmatisiermittel
bei verschiedenen Siebfraktionen von Nitropenta mit 10 % und Hexogen mit 5 % Phlegmatisiermitteln
aus der laufenden Fertigung verschiedener Werke.

1) Korngröße des phlegmatisierten Sprengstoffs	a) Anteil der Siebfraktionen des phlegm. Sprengstoffs im Hundertteil zur Gesamtmenge — Werte im oberen Teil der Felder b) Gehalt an Phlegmatisiermittel bei den einzelnen Siebfraktionen im Hundertteil — Werte im unteren Teil der Felder							
	I. Nitropenta mit 10 % Phlegmatisiermittel der Werke:					II. Hexogen mit 5 % Phlegmatisiermittel der Werke:		
2) Art des Phlegmatisiermittels	Troisdorf, 916/42	Krümmel, 1518/42	Wolfratshausen, 1352/42	Malchow, 437/42	Reinsdorf, 1800/42	Elsnig, K.-Salz, 155/42	Krümmel, S.H.-Salz, Fertigung Döberitz, 1934/42	Christianstadt, S.H.-Salz, 395/42
1) >0,75	3 15,7	26 15,1	5 14,7	26 15,8	17 12,6	— —	1 7,1	1 8,4
0,6 - 0,75	4 12,6	14 12,6	7 12,5	9 13,4	18 11,0	— —	5 5,9	6 7,0
0,43 - 0,6	8 12,0	23 10,3	35 9,6	16 11,7	24 8,9	17 6,5	22 5,3	9 6,8
0,25 - 0,43	70 9,5	28 8,8	40 10,6	28 10,7	31 7,9	50 5,4	42 4,5	22 5,6
<0,25	15 7,7	9 7,3	13 9,0	21 9,0	10 7,4	33 4,3	30 3,1	62 3,7
Errechneter Wachsgehalt aus den Anteilen der Siebfraktionen	9,7	11,2	10,4	12,0	9,5	5,2	5,0	4,7
Wachsgehalt des ungesiebten Gutes	9,6	11,3	10,3	11,9	9,6	5,5	4,8	4,7
2) Art des Phlegmatisiermittels	I.G.Produkt 41a 1 / Montanwachs 1	I.G.Produkt 41a 1 / Montanwachs 1	R.B.Hartwachs 25 / Montanwachs 75	I.G.Produkt 41a	I.G.Produkt 41a	Montanwachs	Montanwachs	Montanwachs

aus der laufenden Sprengstofferzeugung ist in der Tabelle 6 enthalten. Man erkennt z.B., daß sich ein feinteiliges phlegmatisiertes Produkt durch bestimmte, leicht zu überschauende Zahlenverhältnisse auszeichnet, nämlich durch eine geringe, wieder auf das Gerät zurückgegebene Druckwirkung, entsprechend einer großen inneren Reibung der kleinen Teilchen. Da diese sich viel enger an die Wandung der Preßform andrücken lassen als diejenigen eines grobkörnigen Produktes, so ist unschwer einzusehen, daß der aufzuwendende Ausstoßdruck naturgemäß auch etwas höher sein muß. Die Verhältnisse liegen beim phlegmatisierten Nitropenta im Prinzip nicht anders als beim Hexogen mit 5 % Phlegmatisiermittel. Über die Verteilung der Korngrößen der zu den mitgeteilten Preßversuchen herangezogenen Sprengmittel gibt Tabelle 7 näheren Aufschluß.

Gewöhnlich ist schon das unphlegmatisierte Gut für die Verteilung der Korngrößen beim phlegmatisierten Sprengstoff maßgebend. Dennoch läßt sich die Korngröße der wachshaltigen Sprengmittel sowohl durch die Art und Beschaffenheit der wachsartigen Komponente sowie durch die Führung der technischen Vermischung etwas beeinflussen.

Je größer der Erstarrungsbereich des wachsähnlichen Stoffes aufgeweitet ist, umso größer werden bei der technischen Phlegmatisierung die Teilchen. Bei Phlegmatisiermitteln, die aus Gründen der Tropeneignung des damit vermischten Nitropenta bei 80° C aus den Sprengstoffpreßkörpern nicht ausseigern sollen und damit schon oberhalb dieser Temperatur vollkommen erstarrt sein müssen, andererseits wegen der Durchführung einer technischen Vermischung unter Wasser oberhalb 90° C schon wieder ebenso vollkommen geschmolzen sein sollen, ist eine kleinere mittlere Teilchengröße des phlegmatisierten Sprengstoffs zu erwarten, wenn bei der fabrikmäßigen Phlegmatisierung die gleichen Arbeitsbedingungen zur Anwendung gelangen wie mit niedriger schmelzenden Stoffen.

Dennoch spielt auch hierbei die Oberflächenbeschaffenheit des ursprünglichen Sprengstoffs eine wichtige Rolle.[15] So ist das phlegmatisierte B-Salz trotz seiner Feinteiligkeit ausgezeichnet verpreßbar und zwar ganz gleichgültig, ob es mit Wachsersatz „St" oder mit dem Produkt 41a vermischt worden ist. In

[15] Nargi, Tgb.-Nr. 5462/43 S vom 20.4.1943.

0075 9230

Solchen Fall lagen die Versuchsergebnisse Sögel noch günstiger. Es sind anzunehmen, daß besonders die feinen Partikeln - gegenüber ihrem verhältnismäßig hohen Phlegmatisierungsgehalt wenig beteiligt und weitere Stellen aufreißen, wobei die wachsartige Komponente wirkt, als an anderen Brisanzlichen Festmassen, und daß die gröberen Teilchen, die sich ohnehin besser in den Prozess verarbeiten lassen, eine für ihre Geschmeidigkeit ausreichende Phlegmatisierstoffmenge besitzen.

d) Beschußversuche auf Panzerplatten.

Die mitgeteilten Erfahrungen von der Penetrierung der Stahlpanzerplatten durch die wachsartigen Phlegmatisiermittel stimmen mit den Beschußergebnissen überein, die von der Arbeitsgruppe für Fliegerentwicklung auf dem Schießplatz Kummersdorf durchgeführt wurden. Dort waren 3,7 cm Panzergeschosse ohne Zünder, deren Sprengladungen aus Nitropenta mit 15 % Phlegmatisiermittel bestanden, vor und nach einer 30 tägigen verschärften Tropenlagerung bei 30° C mit erhöhter Abschußgeschwindigkeit aus einer Entfernung von 300 m auf kaliberstarke Panzerplatten geschossen werden. Das Forderung war, daß die Geschosse sowohl vor wie nach der Tropenlagerung trotz der starken mechanischen Beanspruchung beim Aufreißen auf das Ziel dermaßen nicht zur Detonation kommen durften.

Ein einwandfrei günstiges Ergebnis war besonders nach der Tropenlagerung ausschließlich nur dann erhalten worden, wo die obengenannten polaren chemischen Gruppen für eine Verbindung von Sprengstoff und Phlegmatisiermittel sorgen, so auch bei den vorwiegend aus Ketonen bestehenden i.d. Praxis eine Verbindung der derzugehörigen vollhydrierten Kohlenwasserstoffe als Phlegmatisiermittel in Nitropenta waren in wenigen Fällen trotz der Imprägnierung einwandfreie Plattendurchschläger beobachtet worden. In anderen Fällen war das Ergebnis nicht ganz einwandfrei.

Die Fragen über die Phlegmatisierung von Sprengstoffen dürften damit - soweit sie für den technischen Bedarf einer Lösung bedürfen - zu einem vollkommenen Abschluß gebracht worden sein.

---

1) Versuchsergebnis L.Flak 1/VIIe Nr.Kr.6119/42 g. Vos. vom 10.10.1942
Versuchsergebnis L.Flak 1/VIIe
Versuchsergebnis L.Flak 1/VIIe Nr.Nr.6724/42 g. vom 27. 8.1942

0035702

In Anschluß wird noch über die Herstellungsverfahren und die Leistungsparameter der zum Austausch von Kontaktmuffen für die Fabrikation von hochempfindlichen Sprengstoffen geeigneten wasserfreien Produkten berichtet.

Zusammenfassung

Sollen noch einmal die Erfordernisse genannt werden, denen ein Phlegmatisiermittel entsprechen soll:

1) Es soll im heißen, nassen Gleichstrom Wasser in den Sprengstoff eindringen, aber unter 90° C schmelzen, aber bei 80° C nach Möglichkeit nicht mehr aus dem gepreßten Sprengmittel ausgeschieden.

2) Es soll bei den vorgegebenen Arbeitsbedingungen den Sprengstoff gut benetzen. Jedoch darf die Klebefähigkeit nicht zu stark sein, damit beim Verpressen des Sprengguttisches nicht zu viel Ausschuß entsteht.

3) Es soll in schwach alkalischer Lösung nicht emulgieren - die Neutralisationszahl muß mindestens niedrig sein.

4) Es darf auf den Sprengstoff oder das umhüllende Material chemisch nicht einwirken.

5) Die Entsorgungsmöglichkeit muß gewährt sein.

Ein solches Phlegmatisiermittel liegt für alle genannten, die nicht für die Sonderanwendung der Flugzeugbomben bestimmt sind, in dem I.G.-Produkt [illegible], dessen Herstellungsmöglichkeiten bei den vorhandenen Anlagen ohne Schwierigkeiten sofort auf 200 - 250 Tonnen gesteigert werden kann. Für den Sonderfall der Flugzeugbombenfüllung wird das Polyäthylenglykol 6 000 weiter empfohlen, dessen Produktion sich ohne Rücksicht auf Kapazitätsgrenzen [illegible] monatlich auf 60 bis 70 Tonnen beläuft.

In den Fällen, wo die Werte der Hygroskopizität, aus fertigungstechnischen Gründen, die von vorgeschriebenen Stellen durch Verfügung noch niedriger zu halten sind, nicht mehr realisiert werden können, weil, auf eine Emulgierung niedrig schmelzender Produkte nicht verzichtet werden kann, werden die Anstrengungen, die vorhandenen einsatzfähigen Stoffe zur Verwendung [illegible].

-7-

003570

Im Anschluß wird noch über die Herstellungsverfahren und die Leistungskapazitäten der zum Austausch von Kontaktmehl für die Phlegmatisierung von beschußempfindlichen Sprengstoffen geeigneten wachsartigen Produkte berichtet.

Zusammenfassung

Sollen noch einmal die Erfordernisse genannt werden, denen ein Phlegmatisiermittel entsprechen soll:

1) Es soll in heißem, nahezu siedendem Wasser in den Sprengstoff einzutragen sein, also unter 98° C schmelzen, aber bei 60° C nach Möglichkeit nicht mehr aus dem gepreßten Sprengmittel ausgelagert.

2) es soll bei den vorgegebenen Arbeitsbedingungen den Sprengstoff gut benetzen. Jedoch darf die Klebefähigkeit nicht zu stark sein, damit beim Verpressen des Sprenggemisches nicht zu viel Ausschuß entsteht.

3) es soll in schwach alkalischer Lösung nicht emulgieren - die Neutralisationszahl muß mithin niedrig sein.

4) es darf auf den Sprengstoff oder das umhüllende Material chemisch nicht einwirken.

5) Die Beschaffungsmöglichkeit muß gesichert sein.

Ein solches Phlegmatisiermittel liegt für alle Munitionsarten, die nicht für die Sondergeschosse der Fliegerbombenwaffen bestimmt sind, in dem I.G.-Produkt 41a vor, dessen Großproduktion bei den vorhandenen Anlagen ohne Schwierigkeit auf 220 - 250 Tonnen gesteigert werden kann. Für den Sonderfall der Fliegerbombenmunition wird das Polymerisat Nr. 6 des Werks Völpke empfohlen, dessen Produktion sich ohne Rücksicht auf zugemischten Ruhrbenzin-Kerzenparaffin monatlich auf 60 bis 70 Tonnen beläuft.

In dem Falle, wo die Werke der Dynamit A.G. aus verkehrsgeographischen Gründen, die von außenstehenden Stellen durch Vorschlag noch anderer paraffiniger Stoffe nicht mehr beeinflußt werden können, weiter auf eine Zumischung niedrig schmelzender Produkte nicht verzichten zu können, werden als Austausch für Montanwachs die verschiedenen eingangs genannten Stoffe zur Verwendung angeboten.

-27-

0035 1238

Aus Gründen einer guten Benetzung und Verteilung des Phlegmatisiermittels im Sprengstoff wird angeraten, esterartige oder ketonhaltige Produkte als eine der Mischungskomponenten zu verwenden, wo man aus den verschiedenen aufgezeigten Gründen stärker saure Stoffe vermeiden möchte. Nach den vorliegenden Erfahrungen sollten bei einem Mischungsverhältnis mit einem Gehalt bis herunter zu 70 % des I.G. Produktes 41a die Preßkörper aus phlegmatisiertem Sprengstoff in den meisten Fällen während einer Lagerung bei 80° C, stets aber bei 70° C von Ausseigerungen frei bleiben.

W. Keller

Die Herstellung von Ruhrbenzin-Hartparaffin im Zusammenhang mit der Treibstoffsynthese bei der Ruhrchemie A.G., Oberhausen-Holten.

Die synthetische Erzeugung der Treibstoffe wird auf zwei verschiedenen Wegen durchgeführt. Die Werke der I.G.-Farbenindustrie betreiben die Hochdruck-Hydrierung von feinverteilter Kohle, die gemeinsam mit dem Katalysator in Paraffinöl aufgeschlämmt ist. Das Reaktionsprodukt ist ausschließlich flüssiger Treibstoff. Das Verfahren nach Fischer und Tropsch geht vom Wassergas aus, das mit einem geringen Überdruck über fest angeordnete Katalysatoren geleitet wird. Hierbei werden in geringer Menge feste paraffinartige Anteile gewonnen. Um diese festen Anteile zu vergrößern, ist die Synthese von Fischer und Pichler in der Weise abgewandelt worden, daß bei einem mittleren Druck von etwa 10 Atm. gearbeitet wird.

Die Durchführung dieser Synthese liegt vornehmlich bei der Ruhrchemie A.G. in Oberhausen-Holten. Es ist nicht verwunderlich, daß in diesem Werk die Treibstoffsynthese parallel geht mit der Herstellung von Ammoniak und Salpetersäure, denn es ist in beiden Fällen die großtechnische Durchführung der Chemie des Wasserstoffs und der damit im Zusammenhang stehenden Gasreaktionen.

Für die Gewinnung von Treibstoffen geht man sowohl bei der Niederdruck- wie auch bei der Mitteldruck- Synthese vom Wassergas aus, das auf die verschiedenste Weise hergestellt werden kann. Dieses wird in Oberhausen-Holten durch Überleiten von Wasserdampf über glühende Koks hergestellt, wobei etwa 40 % Kohlenoxyd neben 50 % Wasserstoff entstehen. Da das für die Reaktion der Kohlenwasserstoffsynthese erforderliche Verhältnis von Kohlenoxyd zu Wasserstoff wie 1 : 2 liegt, so wird durch Zugabe von überschüssigem Wasserdampf in besonderen Geräten, den sog. Konvertern, das Wassergasgleichgewicht zu dem gewünschten Verhältnis verschoben.

Das Synthesegas enthält neben Kohlendioxyd noch geringe Mengen schwefelhaltiger Anteile, die zur Schonung der Kontakte entfernt werden müssen. Der in anorganischer Bindung vor-

003573 240

liegende Schwefel wird mit Luxmasse und Raseneisenerz heraus genommen. Die organischen Schwefelverbindungen werden mit Luxmasse und 30 %-iger Sodalösung bei einer Temperatur von 200 bis 250° C gemeinsam mit dem zyklischen Thiophen abgetrennt. Für das Synthesegas besteht die Forderung, daß nicht mehr als 0,2 g Schwefel in 100 cbm darin enthalten sein dürfen. Das Kohlendioxyd läuft als Inertstoff mit durch die Apparatur.

Von hier ab erfolgt die Aufspaltung in die beiden Verfahrensweisen der Normaldruck- und der Mitteldrucksynthese. Die Reaktionsgefäße der Normaldrucksynthese sind große viereckige Kästen mit Wasserröhren, die einen mittleren Abstand von 3 cm haben. Dazwischen ist der kobalthaltige Katalysator fest angeordnet, sodaß dem Gas ein Durchgangsraum von nur 1,5 cm bleibt. Die wasserführenden Rohre sind zur Ableitung der Umsetzungswärme erforderlich, denn die Reaktionsfolge verläuft stark exotherm. Der Unterschied in den Reaktionsgefäßen für die beiden Synthesewege besteht darin, daß für den bei 7 bis 10 Atm. Überdruck verlaufenden Vorgang nicht kastenartige sondern kesselförmige sogenannte „Öfen" vorgesehen sind, die den Druckbedingungen Rechnung tragen. Die Wasserrohre zur Abführung der Reaktionswärme sind hierbei auch nicht wagerecht sondern vertikal angeordnet. Die konstant gehaltene Temperatur beläuft sich in beiden Fällen auf etwa 180 bis 200° C.

Bei der Mitteldrucksynthese fällt schon gleich flüssiges Paraffin an, das feste Anteile gelöst enthält. Bei der Normaldrucksynthese können die flüssigen Anteile erst durch Kühlung gewonnen werden. Das in den beiden Verfahrensweisen anfallende Kondensatöl wird durch eine nachfolgende Destillation in hohen Fraktionierkolonnen aufgetrennt. Dabei ergeben sich folgende Produkte:

Leichtbenzin,

Schwerbenzin und Gasöl, die beide als Treibstoffe für Dieselmotoren gelten, der Rückstand kommt zur Paraffinfabrik.

Die gasartigen Anteile aus beiden Syntheseverfahren gehen durch die Aktivkohleanlage, wo Benzin und Gasöl adsorbtiv abgetrennt werden. Diese werden alsdann durch Erwärmung der Kohle abgetrieben und dem Leichtbenzin zugeschlagen. Die übrig bleiben-

den gasartigen Bestandteile, das sogenannte Endgas, wird zum Heizen verwendet.

Das „Ofenparaffin" der Mitteldrucksynthese, derjenige Anteil, der sich ohne besondere Kühlung beim Austritt aus den Reaktionsgefäßen abscheidet, wird in der sogenannten Topanlage einer Destillation unterworfen, wobei die übergehenden Anteile dem Dieseltreibstoff zugeschlagen werden, während der feste Rückstand zur Paraffinfabrik gelangt. Dort wird abermals eine Aufteilung der bisher gewonnenen festen Rückstände vorgenommen. Die Trennungsgrenze liegt unter Atmosphärendruck bei 450° C. Um die Stoffe zu schonen, findet die Fraktionierung bei etwa 300° C statt, wozu ein Vakuum von etwa 6 bis 8 mm Quecksilbersäule erforderlich ist. Die übergehenden Anteile ergeben ein Weichparaffin, das als „Tafelparaffin" in den Handel kommt, während als Rückstand das Ruhrbenzin-Hartparaffin verbleibt.

Die bei der Synthese entstehenden paraffinartigen Anteile, die an den Katalysatoren haften bleiben, werden von Zeit zu Zeit mit Schwerbenzin abgelöst und ergeben nach der Vakuumdestillation das sog. Kontaktparaffin.

Die auf diese Weise besonders nach der Mitteldrucksynthese gewonnenen festen Paraffinanteile werden auch in Oberhausen-Holten z.T. in einer kleineren Versuchsanlage zu sauerstoffhaltigen Produkten oxydiert. Diese Oxydation wird nicht wie in Witten, Ludwigshafen und Lüneburg mit Luft, sondern mit nitrosen Gasen, wie sie im Werk als Verbrennungsprodukte des Ammoniaks bei der Salpetersäuregewinnung anfallen, durchgeführt. Wie von der Ruhrchemie A.G. mitgeteilt wurde, sind bei einer in dieser Weise vorgenommenen Oxydation Aufspaltungen der bei der Synthese anfallenden langkettigen Moleküle weniger häufig als bei der Reaktion mit Luftsauerstoff.

Diese Apparatur ist zur Zeit noch nicht in der Lage für die Phlegmatisierung von Sprengstoffen ausreichende Mengen oxydierter wachsartiger Stoffe zu produzieren. Es wird angestrebt, in absehbarer Zeit geeignete Spezialerzeugnisse vorzustellen.

Ruhrbenzin Aktiengesellschaft
Oberbaum-Hafen
Betriebslabor II Schb.

, den 11. Febr. 1938.

V

242

003575

Herrn Prof. Dr. Martin!

Betr.: Bericht über die Raffinationsversuche IV - VIII.

In Folgenden wird über 5 Versuche berichtet, die in der Zeit vom 22. 12. 37 bis zum 24. 1. 38 durchgeführt wurden, und die insbesondere den Zweck verfolgten, die bei dem ersten Raffinationsversuchen festgestellten Oktanzahlerhöhungen der Raffinate einer weiteren Nachprüfung zu unterziehen. Während bei den Versuchen IV - VI die gleiche, durch Auskochen mit 10%iger HCl aktivierte Bleicherde - Grancsil - diente, die bereits bei den Versuchen I.-III verwandt wurde, (Benzindurchsatz etwa 1300 Litr.) kam bei den Versuchen VII u. VIII unbehandeltes Grancsil, bzw. Floridin zur Anwendung. Über das aktivierte Grancsil wurde A.K.-Benzin, T.V.P.-Spaltbenzin und das zur Schmierölfabrikation dienende Spaltbenzin der R.C.H., über das unbehandelte Grancsil und Floridin, lediglich T.V.P.-Spaltbenzin geleitet. Bei den Versuchen IV , V und VI weist das A.K.-Benzin bei einmaligem Durchsatz die geringste Erhöhung der O.Z. von 55 auf 60,5 Einheiten auf. (Bei zwei- bzw. dreifachem Durchsatz desselben Benzins wurde jedoch die Oktanzahl weiter auf 63,5 und 65 Punkte erhöht.) Es folgt dann das T.V.P.-Benzin mit einer Erhöhung von 61 auf 69,5 O.Z., und als günstigsten das Spaltbenzin der Ruhrchemie mit einer Oktanzahlerhöhung um etwa 20 Einheiten von ca. 50 auf Geht man hierbei nicht von dem bis etwa 225° siedenden Original-benzin, sondern von seiner Fraktion bis 195°, die infolge Fehlens der Gasolbestandteile nur eine O.Z. von 46 aufweist, aus, so beträgt die Oktanzahlerhöhung, die das Raffinat erlitten hat, sogar 24 Punkte.

Bei dem Versuch VII mit unbehandelten Grancsil wurde die Oktanzahl des aus der neuen Produktion stammenden T.V.P.- Spaltbenzin anfänglich von 69 auf 77 Einheiten erhöht. Jedoch sinkt der Oktanwert nach dem Durchsatz von 400 Ltr. bereits auf 75 ab, um schliesslich nach dem Durchsatz des 5. Females - also nach ca. 1000 Ltr. - weiter auf 70,5 herunterzugehen.

000 XII 37

Durchschrift

- 2 -

Ruhrbenzin Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holten

003576 243

Damit ist also praktisch die oktanzahlerhöhende Wirkung des nicht aktivierten Granosils erschöpft. Berücksichtigt man, dass bei dem aktivierten Granosil (14,5 kg) nach dem Versuch VI, also nach einem Gesamtdurchsatz von etwa 1,9 cbm Benzin (d.h. pro t. Bleicherde = 131 cbm) die Oktanzahlerhöhung beim T.V.P. Benzin noch etwa 9 Einheiten betrug, so ist seine Überlegenheit gegenüber der nicht aktivierten Bleicherde ganz erheblich.

Die Floridinerde, die beim Versuch VIII zur Anwendung kam, lieferte ein Raffinat mit der geringsten Oktanzahlerhöhung. Sie betrug nach Durchsatz von 200 Ltr. Benzin nur etwa 2,5 Punkte, nach weiteren 200 Ltr. kaum noch 1 Einheit. Dass infolge des geringen Schüttgewichtes des Floridin nur 12,1 kg (gegenüber 14,5 kg Granosil) in die Apparatur eingefüllt werden konnten, dürfte auf das Versuchsergebnis von untergeordneter Bedeutung sein. Um auch die Wirksamkeit von aktiviertem Floridin kennen zu lernen, wird hiermit nach Herstellung der erforderlichen Erde ein Vergleichsversuch durchgeführt werden. — Es sei noch bemerkt, dass die Anwendung von Druck bei der Raffination bisher keinen Einfluss auf die Ausbeuten etc. erkennen liess.

Da bis zum Abschluss des Versuches VI keine Waage zur Verfügung stand, sind die entsprechenden Ausbeuten (s. Tabelle I) lediglich durch Messung ermittelt worden und demzufolge nur als Annäherungswerte zu behandeln. Aus den Ausbeutezahlen der Versuche VII und VIII, deren Raffinationsprodukte so genau als möglich erfasst wurden, geht hervor, dass das Benzin bis zu 98,6 % wieder zurückgewonnen werden konnte. Die wesentlich niedrigeren Benzinausbeuten von 88,1 und 89,3 % beim jedesmaligen ersten Abschnitt beider Versuche sind darauf zurückzuführen, dass eine grössere Benzinmenge im Filter bzw. in der Apparatur verbleibt und somit als Verlust in Erscheinung tritt. Die nach Versuchsabschluss aus der Bleicherdemasse mit Benzol extrahierten Kohlenwasserstoffe betrugen bei den Versuchen I - VI 17,2 %, beim Versuch VII 36,1 % und beim Versuch VIII 27,6 %. Sie wurden beim ersten Abschnitt mit verrechnet und erniedrigen dementsprechend dessen Raffinationsausbeute. Im Durchschnitt wurden bei den Versuchen VII und VIII Raffinationsausbeuten von 94,7 bzw. 94,0 % erhalten. Es ist aber hierbei zu berücksichtigen, dass sie bei weiterer Ver-

003577 244

suchsausdehnung wesentlich günstiger ausfallen werden, sobald sich die vom Filter zurückbehaltenen Benzinmengen auf einen grösseren Einsatz verteilen. Während die Gasbildung im Durchschnitt nur ca. 0,4 % ausmacht, ist die durch Polymerisation erfolgte Neubildung über 200° siedender, öliger Produkte sehr unterschiedlich. Beim Grancail schwankt sie zwischen0,2 % beim A.K.-Benzin und ca. 3,5 % beim Spaltbenzin-Ruhrchemie. Für das T.V.P. Spaltbenzin dürfte der Ölanfall eeben bei etwa 2 % liegen, eine geringe Ölmenge wurde bei Anwendung von Floridin - etwa 0,5 % - festgestellt. Ob bei den einzelnen Erden ein Zusammenhang zwischen Oktanzahlerhöhung und Ölanfall bzw. Verlust besteht, bedarf noch weiterer Nachprüfung.

Zur Aufklärung des Reaktionsmechanismus beim Raffinationsprozesses wurden sowohl das Ausgangsmaterial, als auch das Raffinat des Versuches VI, die infolge Abwesenheit aromatischer Kohlenwasserstoffe und der hohen Oktanzahl des Raffinates als besonders geeignet erschienen, eingehend untersucht. Zu diesem Zweck wurden beide Produkte unter gleichen Bedingungen der fraktionierten Destillation (Tabelle 5) und der Feinfraktionierung (Tabelle 6) unterworfen, um die chemischen und physikalischen Eigenschaften ihrer Einzelfraktionen miteinander vergleichen zu können. Wie aus den beiliegenden Kurvenblättern hervorgeht, weisen die Refraktionen, Olefine und Jodzahlen, so gut wie keinen Unterschied auf. Da auch die spez.Gewichte im Raffinat nur um 2-3/1000 höher, als im Ausgangsbenzin liegen, kann als sicher angenommen werden, dass die Oktanzahlerhöhung weder durch Polymerisation, noch durch Aromatisierung oder Naphtenbildung hervorgerufen ist. Vielmehr deutet die - wenn auch nur äusserst geringe - Erhöhung des spez. Gewichtes einzelner Fraktionen, sowie insbesondere die allgemein festgestellte Erhöhung des Anilinpunktes beim Raffinat darauf hin, dass Isomerisation in gewissem Umfang eingetreten sein kann. Erhärtet wird diese Annahme dadurch, dass, wie aus der Literatur hervorgeht (The principles of motor fuel preparation and application) im allgemeinen die isomeren Kohlenwasserstoffe einen um mehrere Grade höheren Anilinpunkt ausweisen, als die normalen Kohlenwasserstoffe.

Ruhrbenzin Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holten

245

003578

z.B. n - Pentan 72° - 2 - Methylbutan 77°
n - Hexan 69° - 2 - Methylpentan 73,8°
n - Heptan 68° - 2 - Methylhexan 72,8°
n - Oktan 72° - 2 - Methylheptan 74°

Eine andere Erklärung für die Oktanzahlerhöhung lassen auch die im gleichen Werk angeführten Oktanzahlen der ungesättigten Kohlenwasserstoffe zu. Hiernach tritt mit Verschiebung der Doppelbindung von links nach rechts eine erhebliche Oktanzahlerhöhung ein, z.B.

1 Penten	c = c - c - c - c	28,5 O.Z.
2 Penten	c - c = c - c - c	125.0 O.Z.
1 Hexen	c = c - c - c - c - c	65,0 O.Z.
2 Hexen	c - c = c - c - c - c	100,0 O.Z.
1 Hepten	c = c - c - c - c - c - c - c	55,0 O.Z.
3 Hepten	c - c - c = c - c - c - c	95,0 O.Z.
1 Okten	c = c - c - c - c - c - c - c	25,0 O.Z.
3 Okten	c - c - c = c - c - c - c - c	73,0 O.Z.

Hiernach wäre es also auch denkbar, dass die erzielte Oktanzahlerhöhung durch eine Umlagerung hervorgerufen ist.

Dass die Siedekurve des Raffinates etwas oberhalb derjenigen des Ausgangsmaterials liegt, wird jedoch im wesentlichen durch das Fehlen der im Rohbenzin noch in geringer Menge vorhandenen, im Raffinat jedoch nicht mehr enthaltenen hochsiedenden Kohlenwasserstoffe bewirkt.

Schubert

Dir. H. Dir. Dr. Hagemann
H. Dir. Alberts
H. Dipl.Ing. Wilke
H. Dr. Velde.

Durchschrift

Tabelle 1

Raffinationsversuch IV - VIII.
Versuchsbedingungen und Ausbeuten.

	IV	V	VI	VII				VIII			
Versuchs-Nr.											
Datum	22.12.-30.12.	30.-31.12.37	5.-6.1.38	10. - 20. 1. 38				21.- 24. 1. 38			
Bleicherde	Granosil-akt. v.Vers. 1-3	dasselbe	dasselbe	Granosil unbehandelt				Floridin			
Eingesetzt:	14,5 kg			14,0 kg				12,1 kg			
Benzinart:	A.K. Benzin	Spaltbenzin T.V.P.	Spaltbenzin R.Öl. Schmieröl-A. Vers. Anl.	Spaltbenzin T.V.P.				Spaltbenzin T.V.P.			
Verf. Bedingungen											
Druck atü	2,5	2,5	2,5	0				0			
Gesamt-Durchsatz l	ca.200 l	ca.200 l	ca.200 l	ca. 1000 Ltr.				ca. 400 Ltr.			
Durchsatz .... fach	3-fach	1-fach	1-fach	1 - fach				1 - fach			
Abschnitt zu 200 l				1	2/3	4/5	ø1-5	1	2	ø1u.2	
Durchsatz Ltr./Std.	5,9	6,1	5,7	5,6	5,8	5,8	5,7	5,5	5,4	5,4	
ø Temp. i. Verdampfer	174	175	180	173	174	175	174	176	177	176	°C
ø Temp. i. Filter	172	172	172	180	178	176	178	176	175	175	°C
Ausbeuten: +)											
Raffinat Gew.%	94,8	97,0	90,0	88,1	95,2	97,3	94,7	89,3	98,6	94,0	
Öl über 200° Gew.%	0,2	3,0	5,4	2,3	2,1	1,4	1,8	0,3	0,8	0,6	
Benzollösliche Anteile im Filter:	—	—	—	9,9	—	—	1,2	2,9	—	1,5	
Gas:	—	—	—	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	
Verlust:	5,0	—	4,6	3,3	2,3	0,7	1,9	6,7	0,4	5,5	

+) Erst von Versuch VII ab sind die Ausbeuten durch Wägung quantitativ ermittelt.

Ruhrchemie Aktiengesellschaft Oberhausen-Holten

00375

3476

Tabelle 2

Ruhrbenzin Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holten

003580

247

Raffinationsversuch XV. (Analysen)

Ausgangsmaterial: A.K.Benzin stabil.; Bleicherde: von Vers. I - XIII.

	A.M.	Raffinat 1.Durchg.	2.Durchg.	3.Durchg.	Cement - Öle 1.Durchg.	2.D.	3.D.	Fraktion 180°
Farbe:	w'hell	w'hell	w'hell	w'hell	dunkelgrün			
D/15	0,679	0,679	0,678	0,679	0,731	0,728	0,734	0,717
Olefine:	33,5	34	37	35				25,5 Vol.%
Abbl.T.	0,4	5	3	4 mg/100				
Anilin P.	54,6	54,5	54,2	-				62,4°C
Dampfdr.	0,74	0,68	0,64	0,67				0,23 at.
O.Z.	55	60,5	63,5	64,5				19 Kon.
Siedebeg.	35	37	37	39	64	57	67	57°C
40°	0,5	1,0	0,5					Vol.%
5o	11,0	7,0	7,0	7,5				
6o	25,0	22,5	22,5	22,0		0,5	0,5	
8o	46,0	46,0	50,0	47,0	2,5	3,5	3,5	3,0
1oo	63,0	63,0	68,0	67,5	1o,5	9,0	8,5	8,5
12o	78,0	78,0	83,5	84,0	24,0	19,5	21,5	22,5
14o	91,0	9o,0	94,5	95,0	43,5	41,0	41,5	46,0
15o	93,0	94,0	96,5	97,0	56,5	58,5	66,0	65,0
16o	96,0	96,0	97,0		71,5	78,5	74,0	85,0
18o					88,5	91,0	88,5	96,0
2oo					92,0	93,5	91,5	
22o					93,5	94,5	93,5	
24o					94,5		94,5	
26o					95,0		95,0	
Siedeende:	174/97	159/96	172/97,5	155/97,5	260/95	230/95	260/96	19o/97,5°C
K.Z.	9o	9o	87,5	85,5				139°C

Prakt. Daten

Prakt.-180°	67,2 Gew.%
Rückst. ü.16o	12,6 "
Verlust	0,2 "

A/S 50000 XII 37

Durchschrift

Ruhrbenzin Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holten

Tabelle 3

003581 248

Raffinationsversuch V / Analysen

Ausgangsmaterial: Spaltbenzin R.V.P. ; Bleicherde: von Vers. I-VII.

	Ausgangs-material.	Raffinat	Gesamtgl.
Farbe:	gelb	hell	dunkel
D/15	0,715	0,711	0,774
Olefine:	57 Vol.%	59 Vol.%	
Abbl.Test:	88 mg/100ccm	5 mg/100 ccm	
Anilinpunkt:	39,3 °C	41,3 °C	
Dampfdruck:	0,62 at.	0,60 at.	
Oktanzahl:	61 n.Res.	69,5 n.Res.	
Siedebeginn:	35°C	36°C	57°C
40°C			
50	4,5 %	4,0 %	
60	11,0	11,5	
80	29,5	31,0	
100	44,0	48,0	1,0
120	58,0	63,5	3,5
140	74,0	79,0	10,0
150	79,0	85,0	
160	85,0	91,0	32,5
180	96,0	96,5	56,0
200			78,5
220			83,5
240			86,5
260			88,5
280			90,0
300			91,0
320			92,5
340			93,5
360			
Siede-Ende	192/97,5	192/97	347/94
K.Z.	111	106	—
Punkt.-Destl.			
Prakt.-200°			80,6 %
Rückst. u.200°			19,2 %
Verlust			0,2 %

A/S 20000 XII 37

Durchschrift

Tabelle 4

Ruhrbenzin Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holten

249

Raffinationsversuch VI. 003582

Ausgangsmaterial: Spaltbenzin der RCH; Bleicherde: vom Versuch I - V.

	Ausgangsmaterial		Raffinat		Gesamt - Öl	
	Orig.	Frakt-195	Orig.	+0115° -1956°	Orig.	Frakt. -195°
Farbe:	gelb	w'hell	w'hell	w'hell	dunkel	hellgelb
D/15:	0,717	0,712	0,709		0,763	0,747
Olefine:	68		84,5			Vol.%
Abbl.f.	75		1,8			mg/100 cm³
Anilin.P.	41		36,5			°C
Dampfdr.	0,92		0,61			at
Okt.Z.	51	46	1) 72 2) 73	70		42 Roz.
Siedebeg.	28	43	33		119	85 °C
°C	1,5		0,5			Vol.%
60	8,0	5,5	13,5			
80	18,0	17,5	28,0			
100	30,0	31,5	42,0			8,0
120	41,0	43,5	56,0		2,0	6,5
140	51,0	55,5	69,0		6,0	16,5
150	56,0	63,0	74,5		9,0	23,5
160	62,0	71,5	80,0		14,0	34,5
180	76,0	86,5	89,5		30,0	65,0
200	88,5				59,5	92,5
220	93,0				82,0	
240					89,0	
[illegible]0					92,0	
280					93,0	
300					94,0	
320					95,5	
340						
360						
Siedeende:	226/94	197/96,5	197/95		331/96,5	213/97,5
K.Z.	127	129	115		199	

Frakt. Dest.	
Frakt.-195°	90,0
Rückst.ü.195	10,0
Verlust	—

60,7 Gew.%
38,8 "
0,5 "

A/S 1930 XII 27

Durchschrift

Ruhrbenzin Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holten

Tabelle 5

250

003583

Raffinationsversuch VI.

Fraktionierte Destillation des Ausgangsmaterials und des Raffinates vermischt mit dem Öl im Verhältnis des Anfalles.

Nr.	Fraktion °C	Ausgangsbenzin Gew.%	D/15	Vol.% Olefine	Anilin °C	O.Z.	Raffinate Gew.%	D/15	Vol.% Olefine	Anilin °C	O.Z.
1	23- 40	1,1	0,659	85	25	—	3,0	0,659	89	24	—
2	40- 60	10,2	0,660	88	25	88,5	9,0	0,664	87	27	92
3	60- 80	9,5	0,678	93	25	82,0	13,0	0,682	88	29	89
4	80-100	10,1	0,697	89	27	72,0	13,9	0,700	88	31	82,5
5	100-120	10,3	0,721	88	31	61,0	8,5	0,725	86	35	72
6	120-140	7,1	0,731	83	36	44,0	12,2	0,734	83	41	58
7	140-160	8,8	0,740	83	38	26,0	11,3	0,744	80	46	44
8	160-180	12,5	0,750	77	44	8,0	9,2	0,754	75	51	25
9	180-200	14,1	0,757	66	58	2,5	9,4	0,761	69	62	9
10	200-220	8,8	0,763	51	68	—	3,8	0,768	54	67	—
11	220-232	—					0,7	0,771	49	72	—
	Rückstand	1,2					1,2	0,877	—	—	—
	Verlust	6,3					4,8				

A/S 80000 XII 57

Durchschrift

Ruhrbenzin Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holten

Tabelle 6

251

Raffinationsversuch VI. 093584

Feinfraktionierung des Ausgangsmaterials und des Raffinates, verglichen im Verhältnis des Anfalles mit dem Öl.

Nr.	Fraktion °C	Öl	Ausgangsmaterial Gew.%	D/15	Anilin P./°C	J.Z.	n d/20	Raffinate Gew.%	D/15	Anilin P./°C	J.Z.	n d/20
1	Beg.-0°	O_3	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
2	0-20°	O_4	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
3	20-46,2	O_5	7,3	0,646	27,3	267	1,374	7,6	0,647	27,4	273	1,374
4	52-74	O_6	12,4	0,680	25,1	263	1,389	15,4	0,685	28,9	271	1,392
5	78-104	O_7	13,2	0,712	26,8	237	1,404	15,6	0,713	31,4	243	1,406
6	107-136,6	O_8	13,1	0,732	33,0	207	1,414	13,4	0,732	37,4	200	1,414
7	135-154	O_9	10,9	0,742	41,9	174	1,418	11,8	0,744	45,1	170	1,420
8	155-167	O_9	6,2	0,751	48,6	169	1,422	6,9	0,752	50,8	160	1,424
9	Rückst.	—	24,3	0,760	62,4	92	1,426	16,4	0,759	61,6	103	1,426
	Verlust da Gesole nicht erfasst.		12,4					12,9				

Durchschrift

Ruhrbenzin Aktiengesellschaft
Eberhausen-Holten

Tabelle 7

003585 252

Raffinationsversuch VII. (Benzin-Analysen)

Ausgangsmaterial: T.V.P. Spaltbenzin. Bleicherde: Grancsiln unbeh.

	Ausgange-Material	Raffinat 1	Raffinat 2	Raffinat 3	Raffinat 4	Raffinat 5
Farbe:	gelb	w'hell	w'hell	w'hell	w'hell	w'hell
D/15	0,723	0,721	0,723	0,724	0,723	0,725
Olefine	62	54	6o	6o,5	59,5	59,5 Vol%
Abbl.T.	28		1 mg/100ccm			
A.P.	34	42	38	39,8	38,2	36,4°C
Dampfdr.	0,66	0,64	0,58	0,63	0,57	0,6o atü
O.Z. +)	69	a) 77 b) 76	a)75 b)73	a)72,7 b)71,5	a)71,5 b)72,0	a)70,5 b)70,0
Bombenteste unter Zus.v. 0,02 g Kresol/ 100 ccm.						
a)bei 70° Ind.Z.		240	240	240	240	240 Min.
Abbl.Test		3	3	3	8	6 mg/100ccm
b)bei 100° I.Z.		240	240	15o	14o	14o
Abbl.Test		22	6o	1461	1965	167o
Siedebeginn:	35	33	41	38	31	39°C
40°	1,o	1,o		1,o	1,o	1,o Vol.%
6o	13,o	11,5	8,o	1o,5	12,o	11,o
8o	28,o	27,o	24,o	27,5	26,5	25,5
1oo	42,o	41,5	4o,o	42,5	4o,5	38,5
12o	55,o	54,o	53,o	54,5	55,o	53,o
14o	69,5	68,o	67,5	69,o	69,o	67,o
15o	75,5	75,o	74,5	76,o	75,o	73,5
16o	83,o	82,o	82,o	82,5	81,5	8o,5
18o	94,5	94,o	94,o	94,o	93,5	91,5
Siedeende:	96,5	96,o	96,5	96,5	96,o	96,5
K.Z.	194/96,5 113	198/97 115	197/97 117	193/97,5 115	197/97 115	2o3/97 117

Gasanalyse:

CO_2	1,2 %	0,0%
C_nH_m	12,5 %	8,4%
C_2H_4	2,8 %	0,0%
O_2	11,8 %	15,8%
CO	0,3 %	0,2%
H_2	1,2 %	0,1%
C_nH_{2n+2}	10,2 %	5,1%
N_2	6o,o %	7o,4%
C.Z.	3,76	3,86

+) a) Original
b) Original + Ölfraktion bis 195

A/B 20000 XII 37

Durchschrift

Ruhrbenzin Aktiengesellschaft
Eberhausen-Holten

Tabelle 8

003586 253

Raffinationsversuch VII. (Öl-Analysen.)

	Abschnitt I		Abschnitt II & III		Abschnitt IV + V	
	Ges.Öl	Frakt.-195°	Ges.-Öl	Frakt.195°	Ges.Öl	Frakt.1[illegible]
D/15	0,822	0,7[illegible]	0,833	0,755	0,843	0,749
O.Z.		48,5		51		40
Siede-Beg. °C		70°		61	8o	6e
40°C Vol%						
60						
8o		2,0		4,0		3,5
1oo		6,0		11,5	2,0	12,e
12o		12,5		22,e	5,e	22,5
14o		23,5		34,e	9,e	37,e
16o		43,5		6o,5	14,e	59,e
18o		81,o		88,e	23,e	9o,e
2oo		97,o		97,5	33,5	97,e
22o					39,e	
24o					42,e	
26o					46,e	
28o					53,5	
3oo					64,e	
32o					72,e	
34o					79,e	
36o					ca.87,0	
Siedeende:		2o8/98,5		2o4/93		2o6/9[illegible]
K.Z.		157		147		146

Frakt.Destn.			
Frakt.-195	43,e	46,3	45,4 Gew.%
Rückst.ü-195	56,4	53,6	53,8 Gew.%
Verlust	0,6	0,1	0,8 Gew.%

Durchschrift

Ruhrbenzin Aktiengesellschaft
Oberhausen-Holten

Tabelle 9

Raffinationsversuch VIII

003587 254

Ausgangsmaterial: T.V.P.-Spaltbenzin. Bleicherde: Floridin.

	Ausgangsmaterial 1	Ausgangsmaterial 2	Raffinat 1	Raffinat 2	Gesamt-Original	Gesamt-Ol Frakt.-195°
Farbe:	gelb	gelb	w'hell	w'hell		h'gelb
D/15	0,729	0,730	0,727	0,728	0,819	0,742
Olefine:	65	65	65	67		
Anilin P.:	35	35	37	36		
Dampfdruck:	0,69	0,65	0,62	0,67		
O.Z. *)	64	65,5	a) 67,5	65,5		
Peroxdgeh.	0		b) 67,0	65,5		35
				0		
Siedebeg.	39	38	38	39	80	72
50°	2,5	2,0	3,0	3,5		
60	8,0	8,0	8,5	8,5		
80	23,0	22,0	23,0	22,0		
100	35,0	36,5	37,0	37,0	1,5	2,5
120	47,5	48,0	49,0	49,5	4,5	16,5
140	61,5	60,5	62,0	62,0	10,5	31,5
160	73,0	73,5	75,0	76,0	18,5	48,5
180	89,0	89,0	91,5	90,5	32,5	61,0
200	96,0	97,5			50,0	81,5
220					61,0	
240					67,0	
f)					71,5	
280					75,0	
300					79,0	
320					81,5	
340					85,0	
360					89,0	
Siedeende:	200/96	200/97,5	197/90	197/97,5		199/97,5
K.Z.	124	124	122	120		
Frakt. Dest.						
Frakt.-195°					50,4 %	
Rückst. ü. 195°					48,3 %	
Verlust					1,3 %	

*) a) Original
b) Original + Ölfraktion bis 195°

A/S 50000 XII 37

Durchschrift

A/S 5000 XII 38

Tabelle 10.

Oktanzahlen der Produkte der Raffinationsversuche IV - VIII.

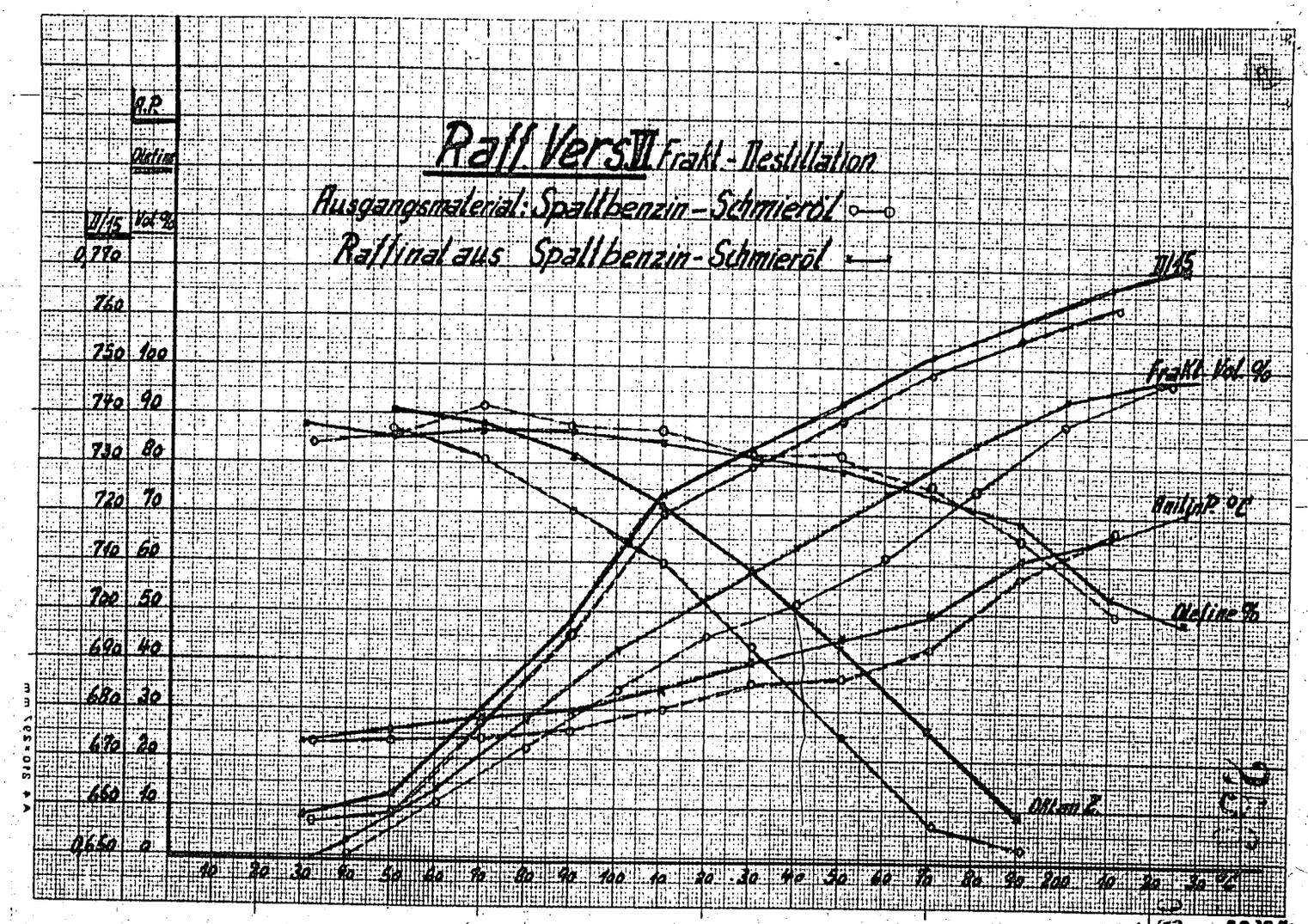
Versuch-Nr.		IV		V		VI		VII		VIII	
Bleicherde:		Granosil -akt. der Versuche I - III.						Granosil unbeh.		Floridin unbeh.	
Benzinart:		A.K.		Spalt-Bi T.V.P.		Spalt-Bi. R.Ch.		Spalt-Bi. T.V.P		Spalt-Bi. T.V.P.	
Ausgangsmaterial Original:		55,0		61,0		ca 50,0		69,0		64,8	
Raffinat	Abschnitt *)	a	b	a	b	a	b	a	b	a	b
a) Original	1	60,5	—	69,5	—	72,5	70,0	77,0	ca.76	67,5	67,0
b) Original+Ölfrakt. - 195° i.Ver. d. Anf.	2	63,5	—								
	3	65,0	64,0					75,0	73,0	69,5	65,5
	4							72,7	71,5		
	5							71,5	72,0		
								70,5	70,0		
Gesamt-Öl		—		—		—		—		—	
Gesamt-Öl Frakt. - 155°		19		—		42		1) 48,5 2/3/ 51,0 4/5/ 49,0		—	

*) Beim Versuch IV stellen die beim Raffinat unter 1-3 angeführten Werte, die nach dem 1.B. bzw. 3. Durchsatz erhaltenen O.Z. dar.

Ruhrbenzin Aktiengesellschaft Eberhausen-Holten

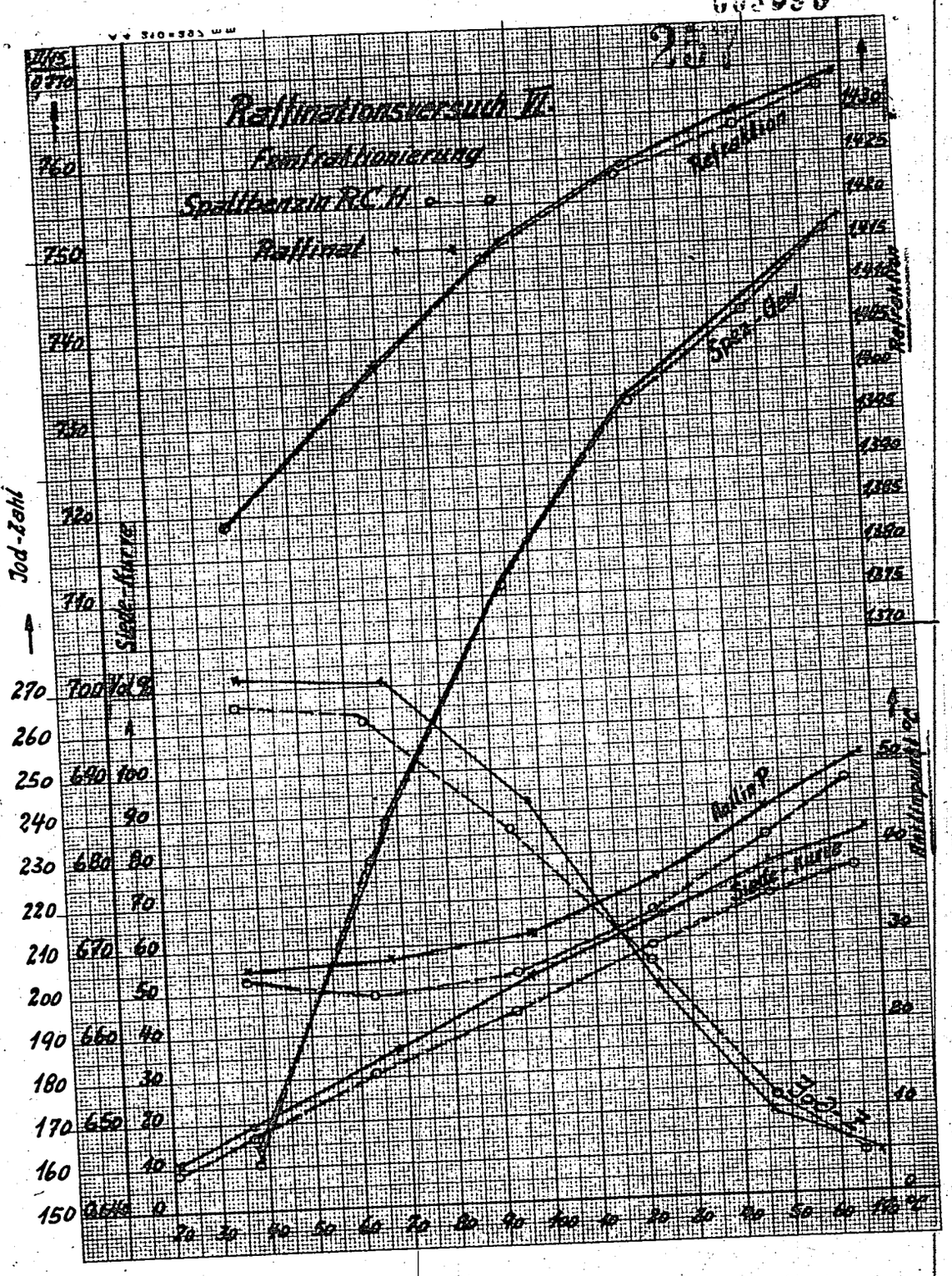
003380

255

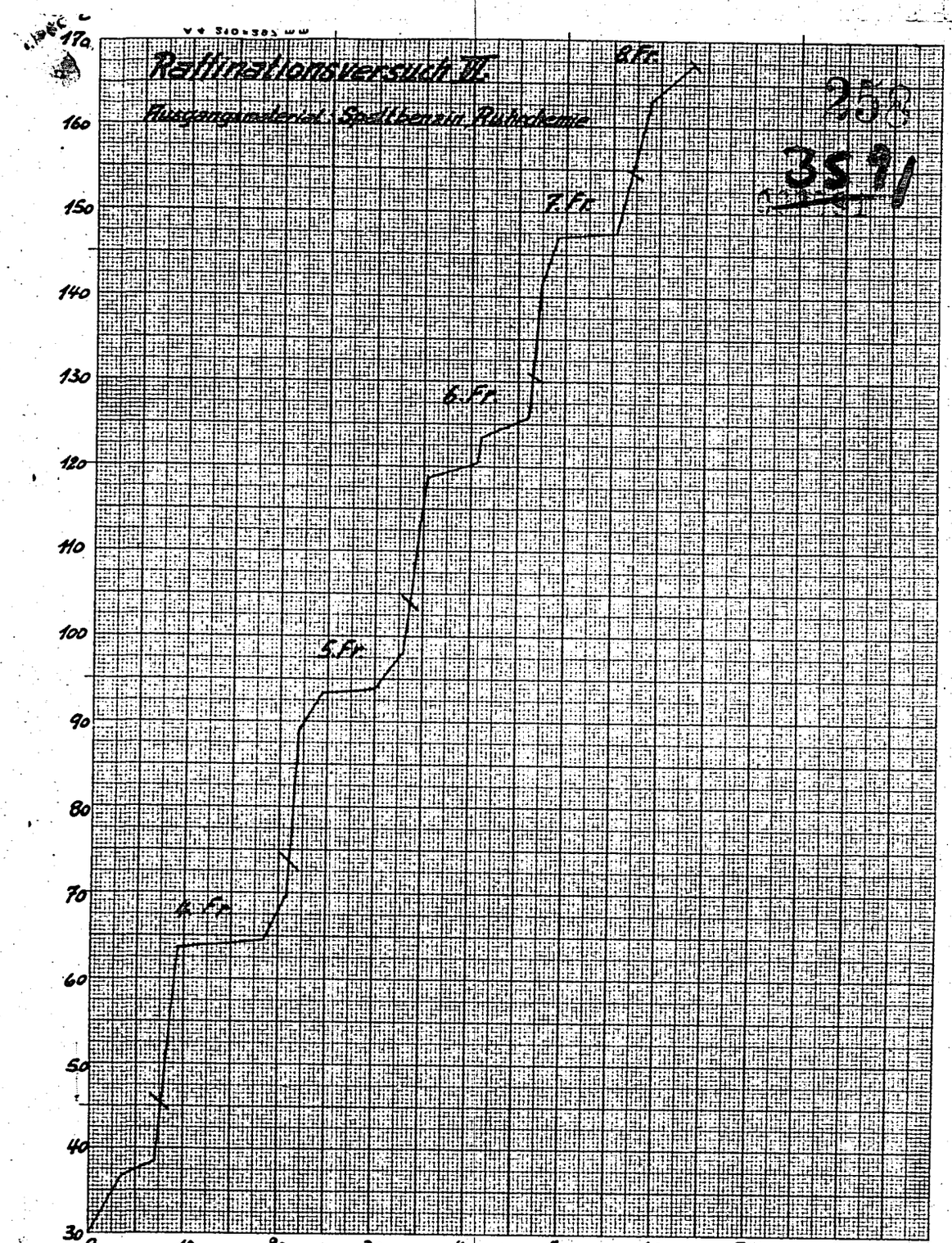

Raff. Vers. VII Frakt - Destillation
Ausgangsmaterial: Spaltbenzin - Schmieröl
Raffinat aus Spaltbenzin - Schmieröl
A.P.
Oktine
D/15 Vol %
mm Ges. Ols
Frakt. Vol. %
Anilin P °C
Oktine %
Oktan Z.
R 2.38 Kb.

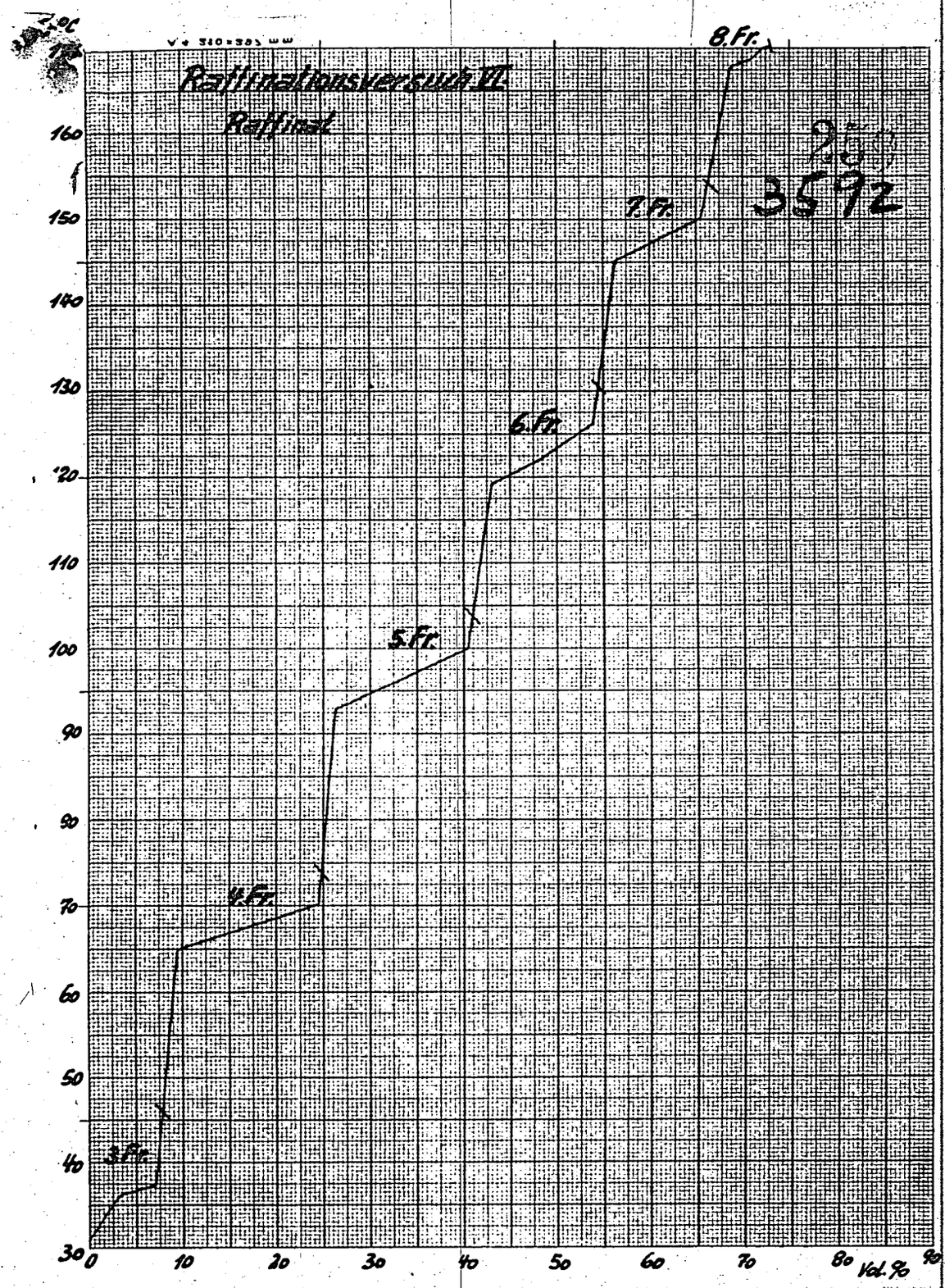
3568

003580


Raffinationsversuch II.
Fraktionierung
Spaltbenzin RC II
Raffinat
Raffinat
Spalt-Kurve
Jod-Zahl
Siede-Kurve
Raffinat
Raffinat
Siede-Kurve

17a

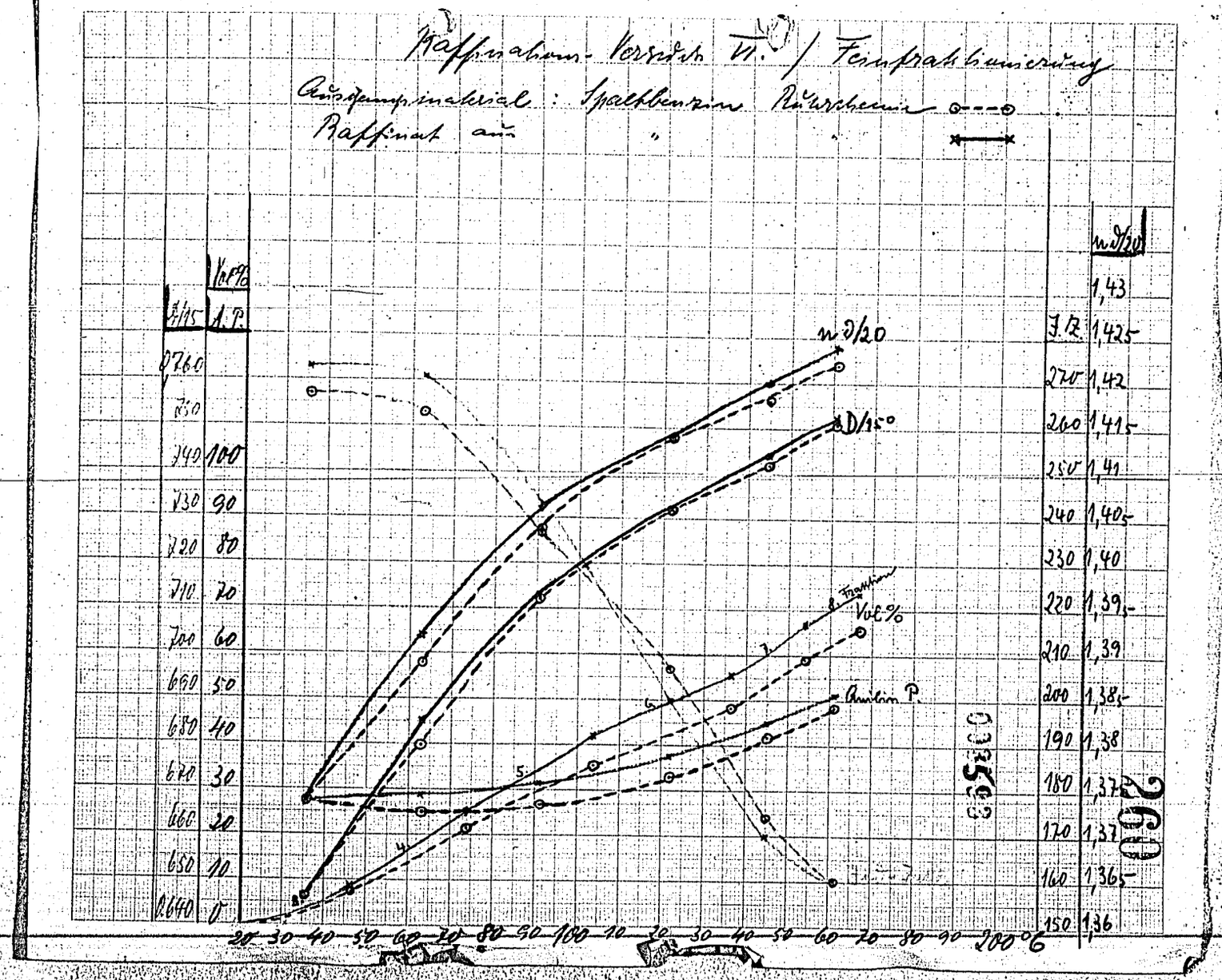

Rektifikationsversuch II.
Ausgangsmaterial: Spritlösung mit Rotschaum
8 Fr.
7 Fr.
6 Fr.
5 Fr.
4 Fr.
160
150
140
130
120
110
100
90
80
70
60
50
40
30
0
10
20
30
40
50
60
70
80
90
Vol.%


Raffinationsversuch II.
Raffinat
160
150
140
130
120
110
100
90
80
70
60
50
40
30
0
10
20
30
40
50
60
70
80
90
Vol.%
3.Fr.
4.Fr.
5.Fr.
6.Fr.
7.Fr.
8.Fr.
3592

Raffinations-Versuch VI. / Temperaturkurven

Ausgangsmaterial: Spaltbenzin Rückstand

Raffinat aus "



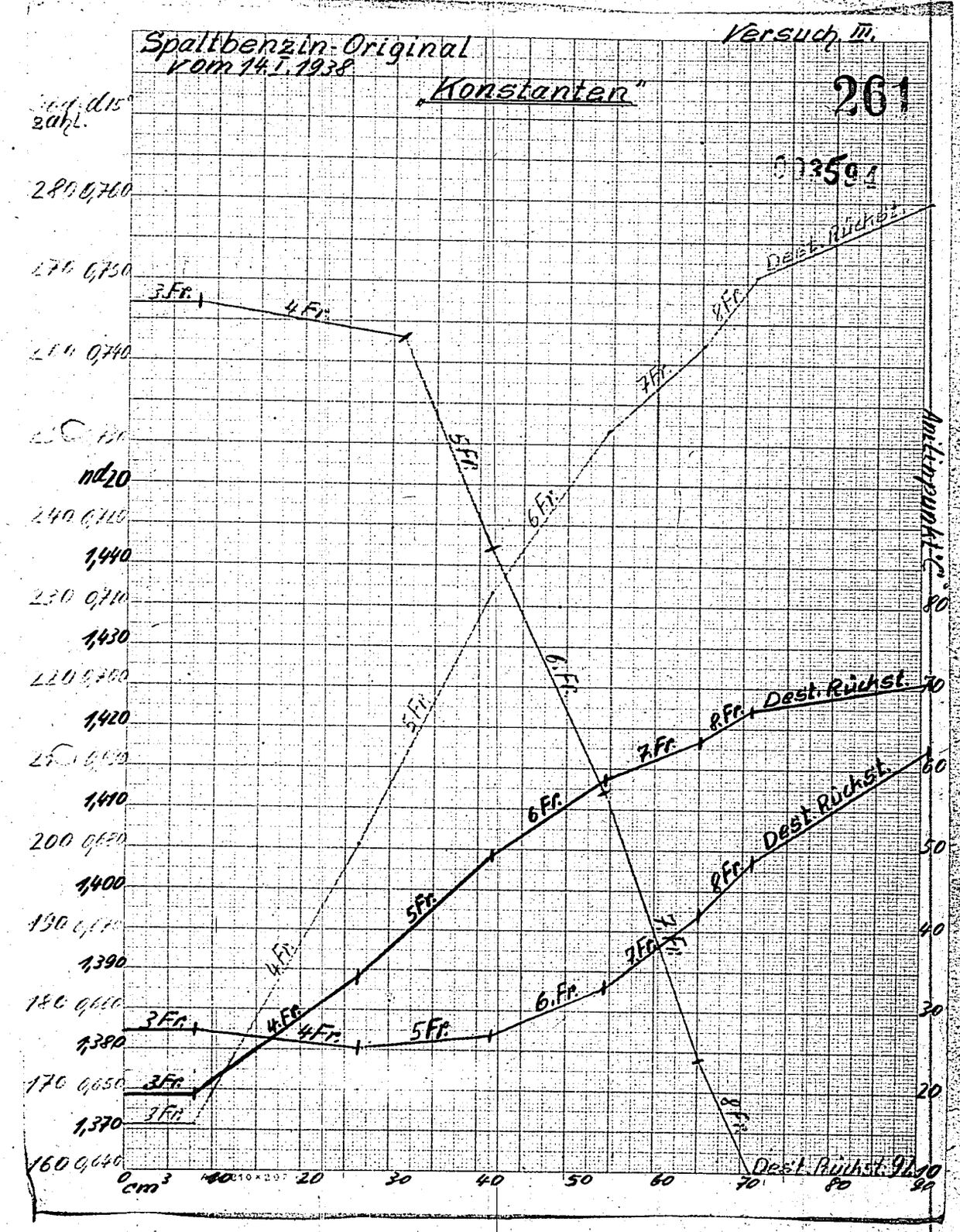
0356 2900

Spaltbenzin-Original
vom 14.1.1938

„Konstanten"

Versuch III.

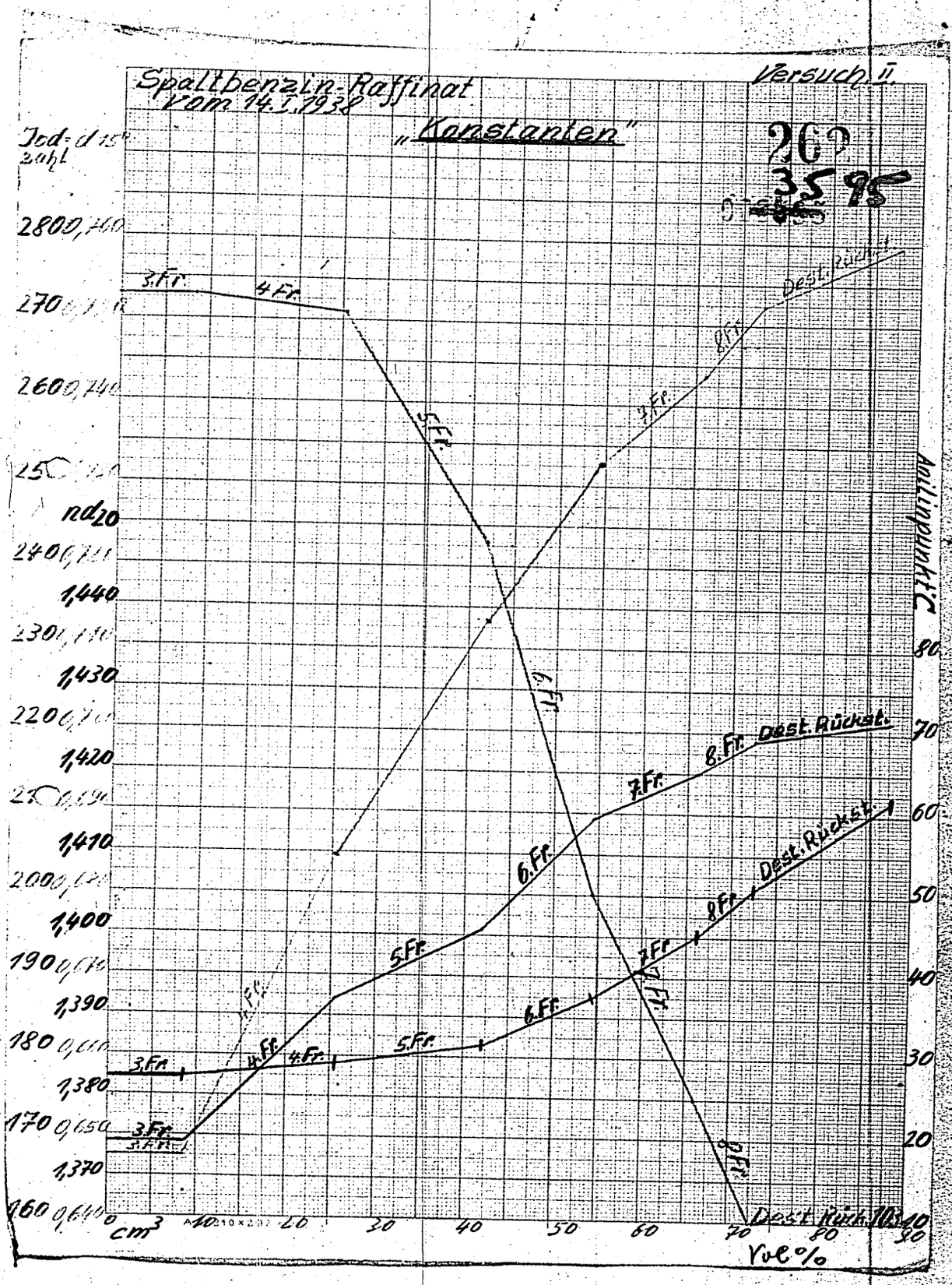
261



Spaltbenzin-Raffinat vom 14.1.1932

Versuch II

„Konstanten"



Raffinationsversuch VI. Einfluß der Temperatur

+ Ausgangsprodukt
o Raffinat

Kältemischung (Festpunkt)

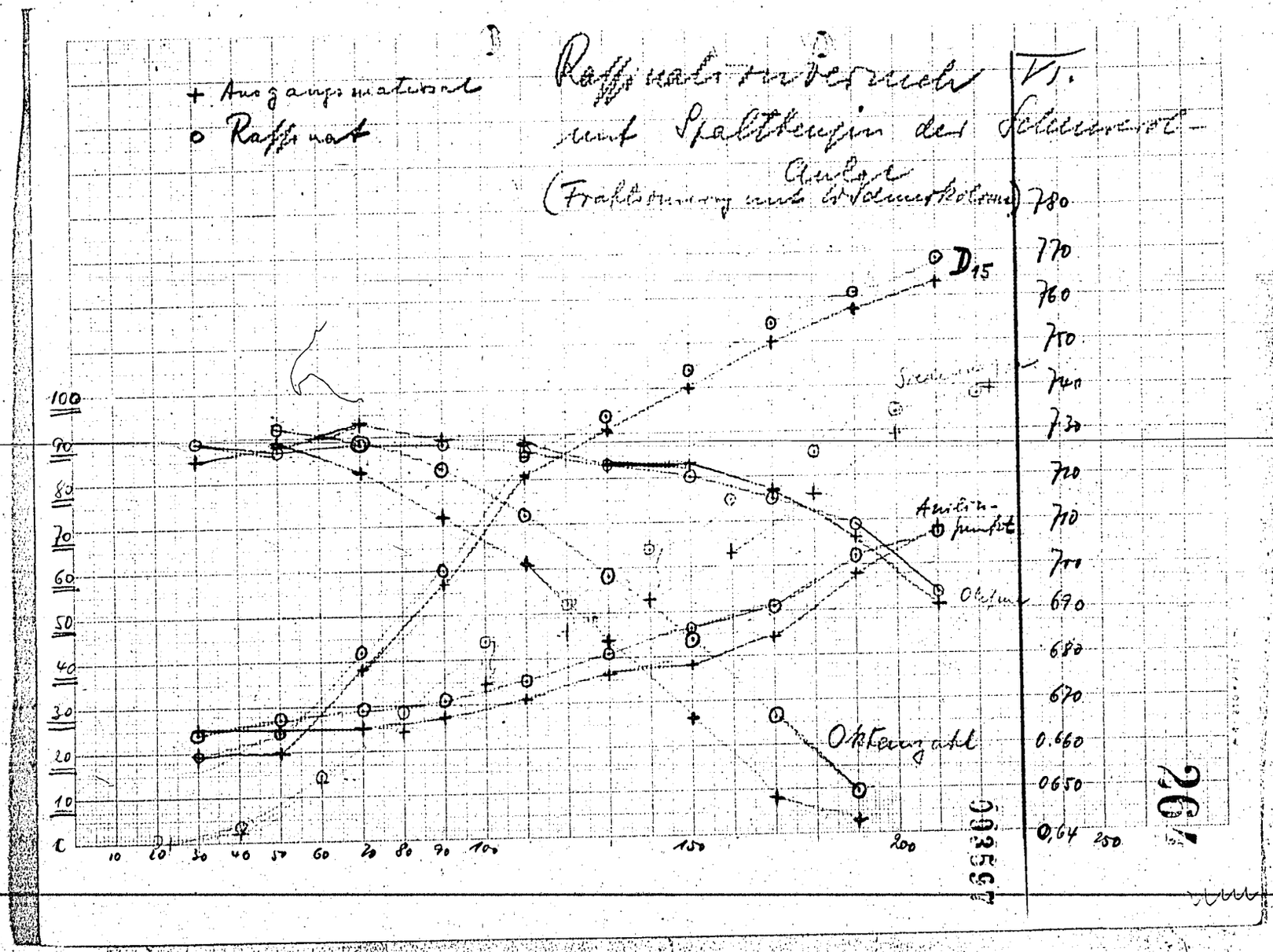
003596

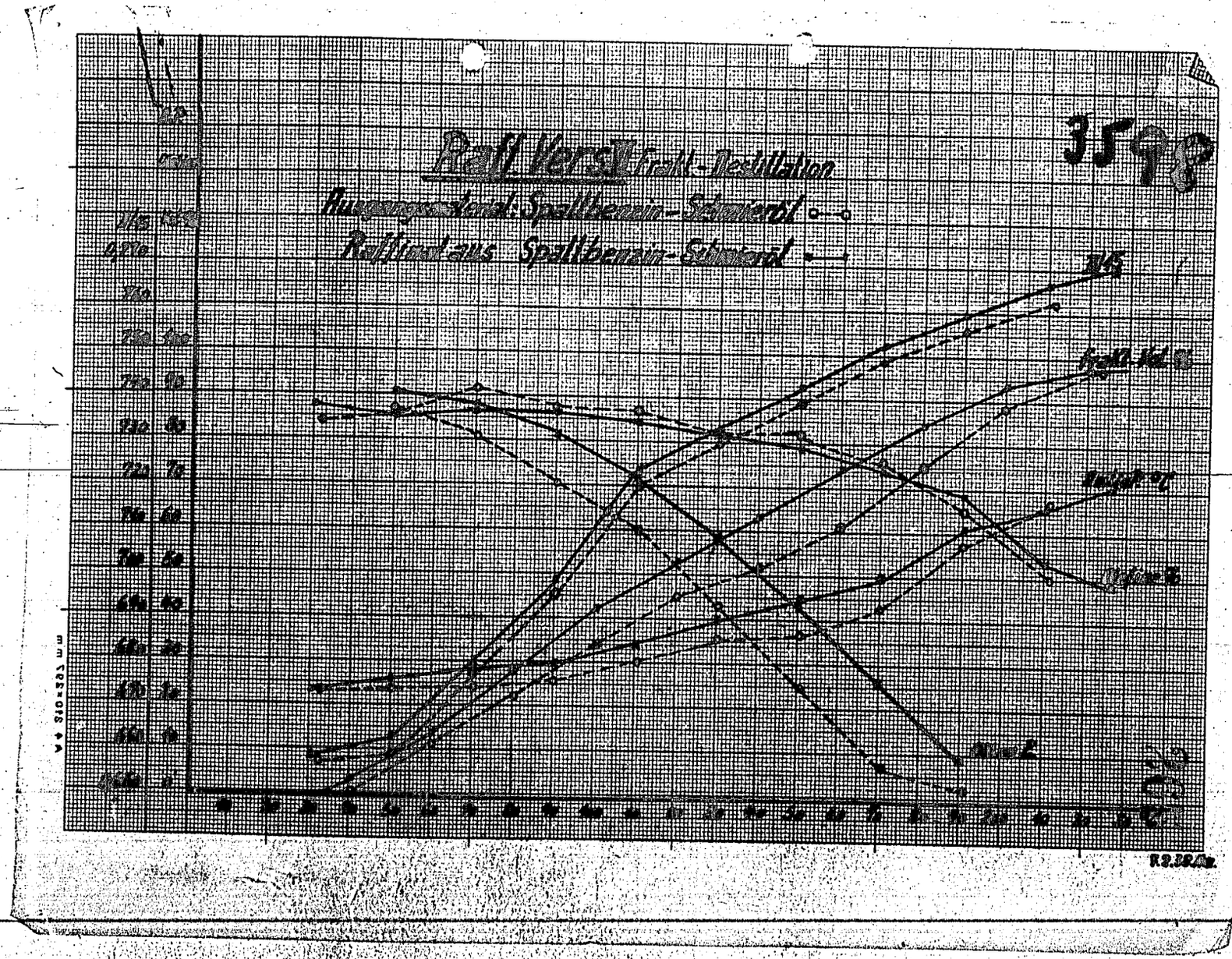
Raffinat

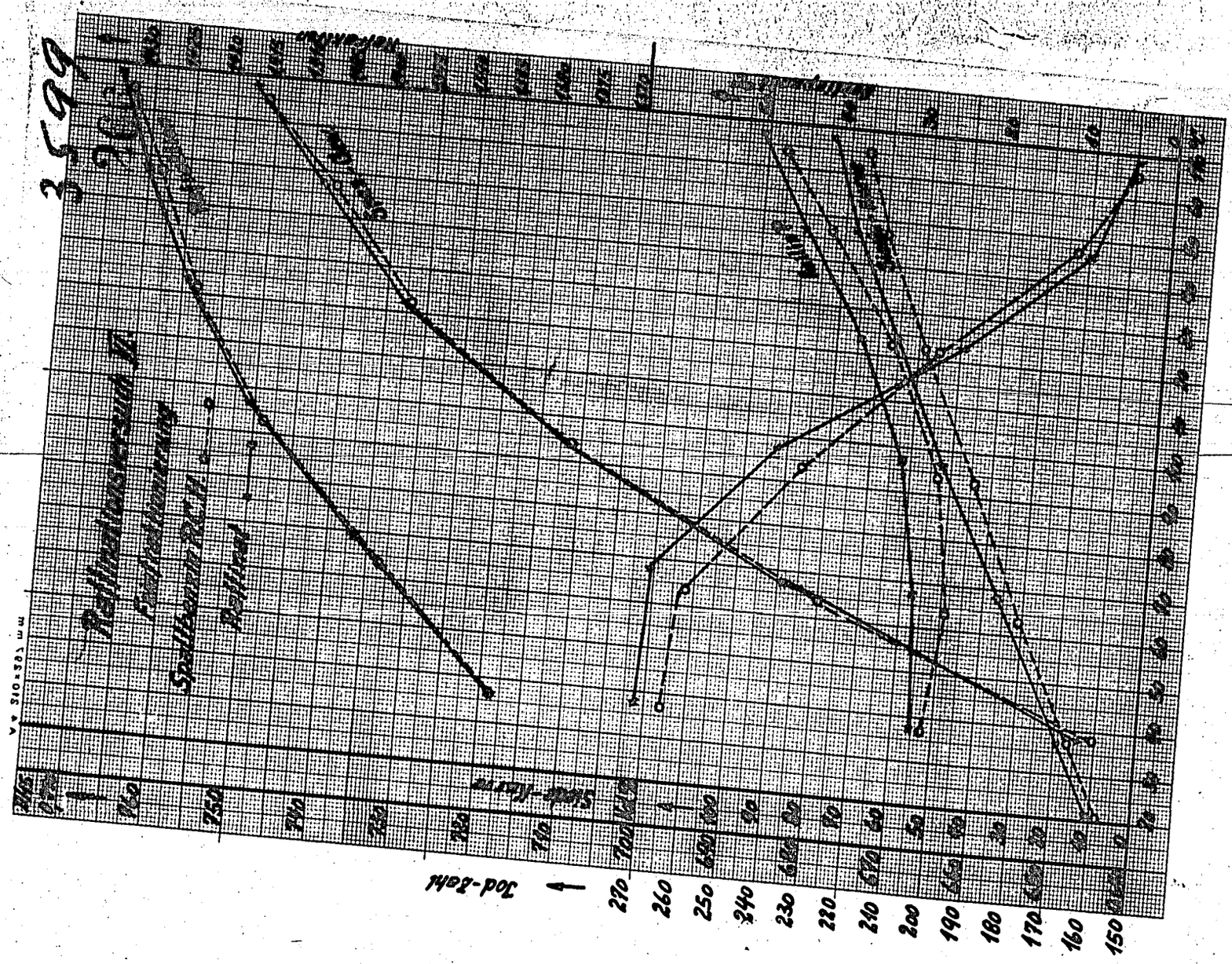
Ausgangsprodukt

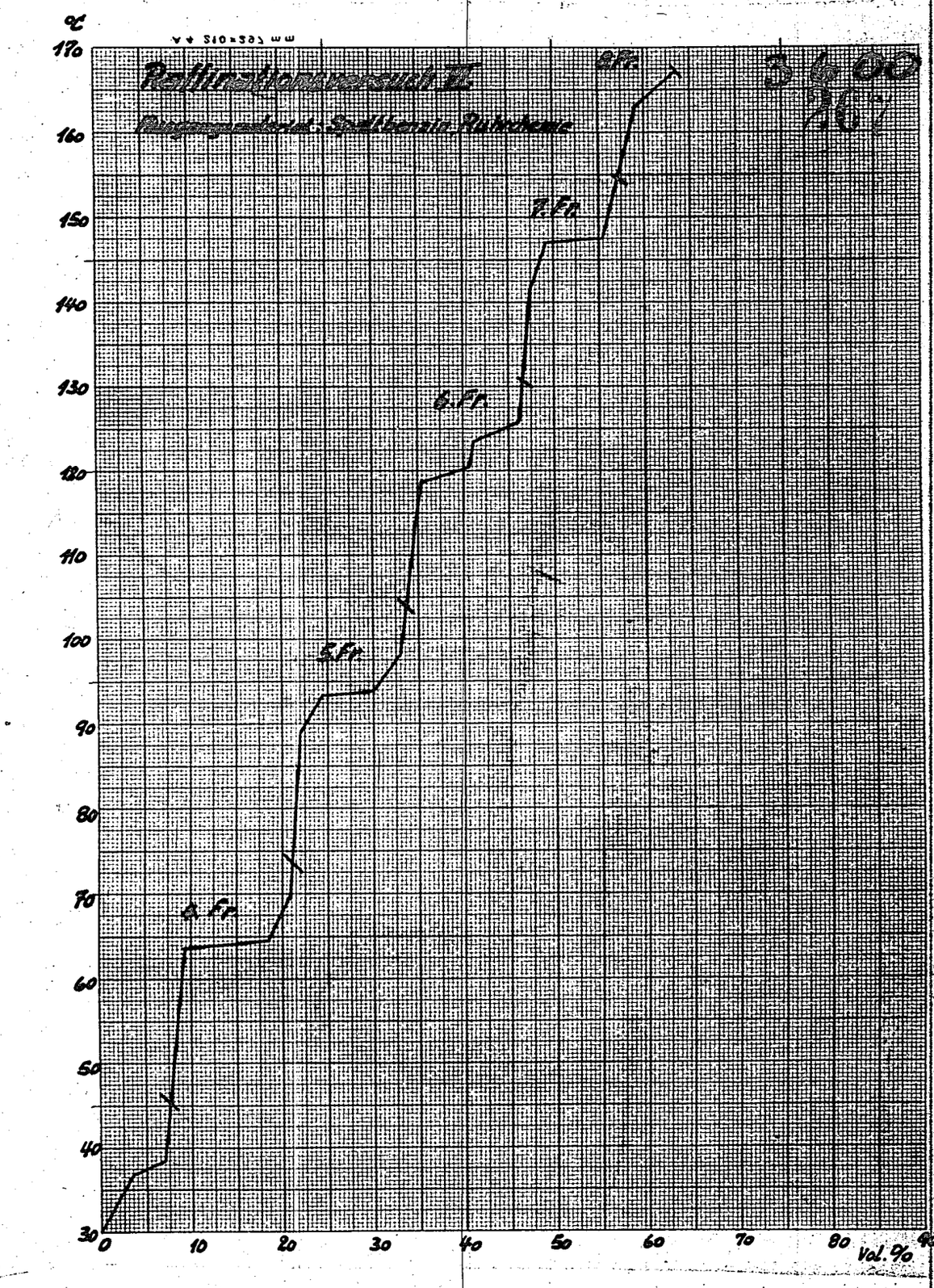
Farbzahl

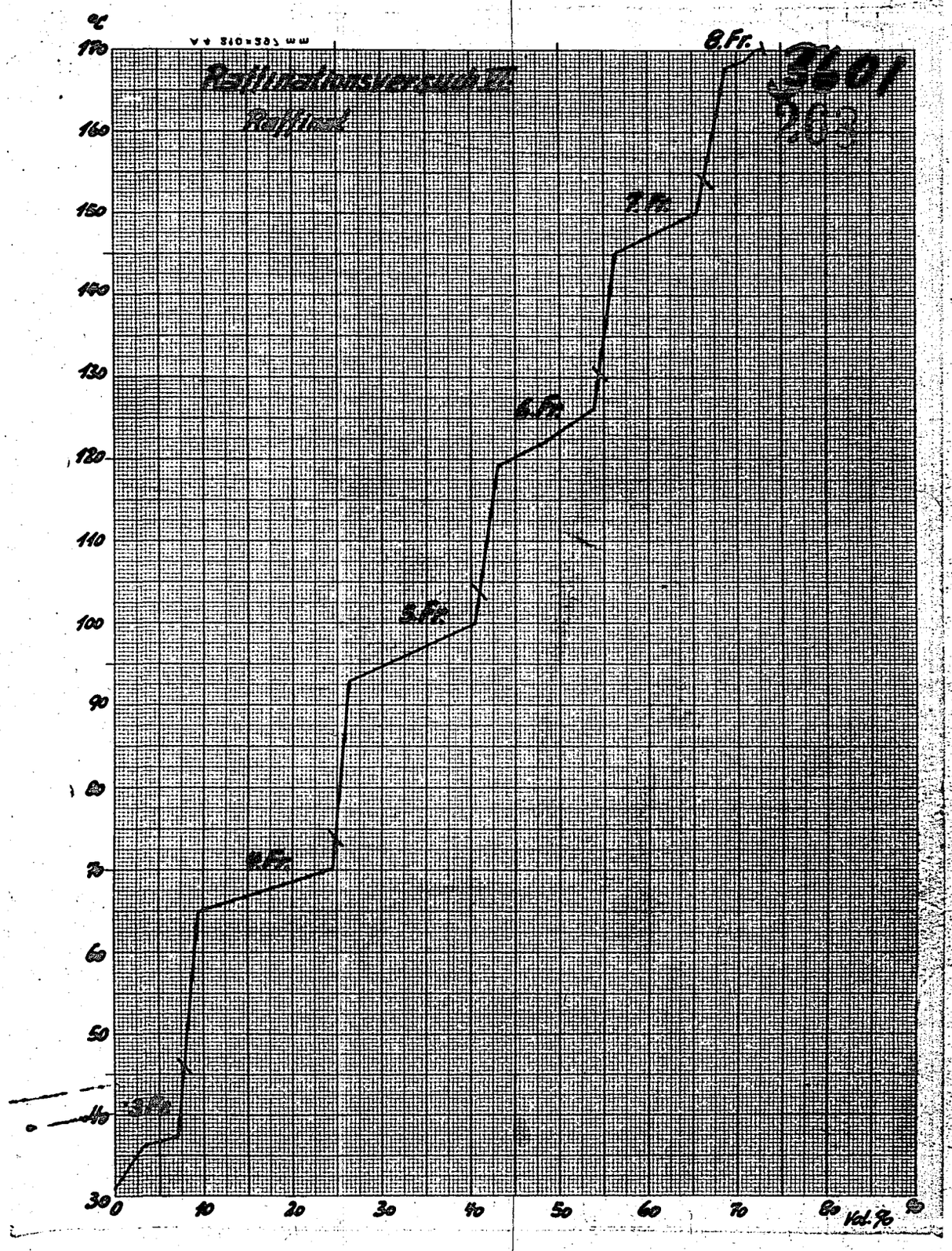
°C Temperatur


+ Ausgangsmaterial
o Raffinat
Raffinat- und Spaltbenzin der Schwerölraffinerie
(Fraktionierung und Volumverlust)
Anfangspunkt
Oktanzahl
100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
10
20
30
40
50
60
70
80
90
100
150
200
780
770
760
750
740
730
720
710
700
690
680
670
0,660
0650
0,64
250


Reff Vers. Fraktionierte Destillation
Ausgangsmaterial: Spaltbenzin-Steinöl
Reffinat aus Spaltbenzin-Steinöl
3598
115
Kopf 47
Kopf 2
Rest
Rückstand


3599
Zahl
Tod-Zahl
Spital-Tage
Stallmaul-Tage
Pferdemaul-Tage
Rotlaufbacterien
270
260
250
240
230
220
210
200
190
180
170
160
150


°C
170
160
150
140
130
120
110
100
90
80
70
60
50
40
30
0
10
20
30
40
50
60
70
80
90
Vol. %
Reflux-Kondensation II.
Ausgangsgemisch: Schwerbenzin, Xylol
3 h 00
2 Fr.
3 Fr.
4 Fr.
5 Fr.
Δ Fr.


°C
190
160
150
140
130
120
110
100
90
80
70
60
50
40
30
0
10
20
30
40
50
60
70
80
Vol.%
Reflexionsverlauf
Reflex
8.Fr.
7.Fr.
6.Fr.
5.Fr.
3.Fr.
3401
2,63