

Benzinsynthese an Eisenkatalysatoren.

III. Mitteilung.

Einleitung:

Bereits in der II. vorläufigen Mitteilung wurde auf die Überlegenheit technischer Eisensorten oder Salze gegenüber den chemisch reinen für die Herstellung von Katalysatoren hingewiesen und festgestellt, daß für die Aktivierung des Kontaktes aus technischem Eisen die ständigen Begleitstoffe Mangan, Phosphor und Kohlenstoff nicht verantwortlich sind. Vielmehr erwies sich, wie unsere in folgenden mitgeteilten Versuche ergeben haben, das in geringen Spuren im technischen Eisen vorhandene Kupfer als der für die Aktivität des Eisenkontaktes allein verantwortliche Bestandteil. Diese Feststellung ist für die großtechnische Katalysatorherstellung von ausschlaggebender Bedeutung insofern, als man unabhängig vom zufälligen Kupfergehalt des zu verwendenden Eisens allein durch Zusatz einer Spur Kupfer gleichmäßig wirksame Katalysatoren herstellen können. Obwohl somit die Frage des Ausgangsmaterials und - bereits früher im Laboratoriumsmaßstab - die Bedingungen der Herstellung und des Betriebes des Eiseneinstoffkatalysators weitgehend geklärt sind, nehmen wir unabhängig davon Versuche mit andersartigen Eisenkatalysatoren mit dem Ziele der Senkung der Synthesetemperatur und des Synthesedruckes in Angriff. Auch die

Möglichkeit der weiteren Verbilligung und Vereinfachung der Herstellung des Eiseneinstoffkatalysators durch thermische Zersetzung der Nitrate anstelle der Fällung wurde untersucht. Am Schluß unseres Berichtes ist der Drucksyntheseverlauf eines derartigen Nitratzersetzungskontaktes, eines mit Ammoniak gefüllten und eines mit Soda gefüllten Kontaktes im Dauerbetrieb beschrieben.

I. Untersuchungen über Katalysatoren.

1.) Über den aktivierenden Bestandteil des technischen Eisenkatalysators.

Daß technisches Eisen bzw. Eisensalze einen aktivierenden Bestandteil enthalten, erkannten wir sobald wir die Herstellungs- und Betriebsbedingungen so weitgehend beherrschen gelernt hatten, daß von dieser Seite keine Überraschungen mehr möglich waren. Die Entwicklung, die uns zur Auffindung des Kupfers als dem wirksamen Agens führte, war kurz folgende:

Wiederholte Fällungen der Nitratlösungen von Schmiedeeisen verschiedener Herkunft lieferten ausnahmslos Kontakte mit der höchstmöglichen Kontraktion von 30 - 31 % (mit wasserstoffreichem Synthesegas bei 235 ° geprüft), während chemisch reines Eisennitrat (Merck) oder selbst aufgelöstes chemisch reines Eisen (Ferrum reductum, Merck) unter den gleichen Bedingungen nur 10 bzw. 14 % Kontraktion ergaben. Entweder enthält also nur das Schmiedeeisen den aktivierenden Bestandteil oder, falls dieser auch im

chemisch reinen Nitrat enthalten sein sollte, wurde seine Wirkung vielleicht durch einen anderen, aus den Reinigungsreagenzien stammenden Bestandteil vergiftet. Dieses Katalysatorgift mußte dann durch mehrfaches Umfällen des chemisch reinen Nitrats mit unseren Kontaktfällungsmitteln entfernbar sein, während der aktivierende Bestandteil nachweislich im Kontakt verbleibt, wie ein dreimaliges Umfällen von Schmiedeeisennitrat ergeben hatte. Der Versuch zeigte nun, daß der Katalysator durch zweimaliges Fällen von chemisch reinen Eisennitrat nicht verbessert wurde. Es enthielt demnach den wirksamen Bestandteil nicht.

Wir setzten nun einen oder mehrere der in der technischen Literatur angegebenen Begleitstoffe des Schmiedeeisens, wie Mangan, Phosphor (als P_2O_5) bzw. Mangan u. Phosphor zum chemisch reinen Eisennitrat in verschiedener Konzentration hinzu; diese Zusätze erwiesen sich aber als unwirksam.

Hiernit übereinstimmend konnten wir durch mehrfache Ferriacetat-hydrolyse das Mangan vollständig aus dem Schmiedeeisen entfernen, ohne daß hierdurch die Wirksamkeit des Kontaktes sichtbar herabgesetzt wurde. Von den anderen Begleitstoffen des technischen Eisens schied der Schwefel als typisches Kontaktgift von vornherein als Aktivator aus, ebenso Phosphor und Silizium, da beide beim Umfällen restlos entfernt werden.

Es mußte sich also beim Aktivator um ein Element handeln, das unabhängig von der Fällungsart des Eisens hartnäckig an diesem festhaftet. Da Schmiedeeisen je nach der Herkunft des Erzes und der Verhüttungsweise noch eine

ganze Reihe anderer, vor allem metallischer Elemente enthalten kann, benötigten wir für die systematische Suche nach dem Aktivator vollständige Eisenanalysen. Ohne das Ergebnis dieser zeitraubenden, vom Stahlwerk Carp u. Hones durchgeführten Analysen (s. Tafel 1) von 2 Sorten Schmiedeeisen, Meißelstahl und Gußeisen abzuwarten, stellten wir zunächst durch Analyse fest, daß Schmiedeeisen 0,06 % Kupfer enthält. Chemisch reines Eisennitrat von Merck enthält dagegen nur 0,001 % Cu. Wir setzten nun dem chemisch reinem Eisennitrat 0,1 % Cu (bezogen auf Eisen) zu und erhielten einen hochaktiven Kontakt mit 30 % Konzentration. Dieses Ergebnis war um so überraschender, als einerseits nach den Erfahrungen des Kohlenforschungsinstituts die Wirksamkeit des Eisenkupfer-Katalysators schnell abnimmt, wenn man den Kupfergehalt wesentlich unter 20 % vermindert und andererseits Kupfer sich mit ammoniakalischen Fällungsmitteln infolge Bildung löslicher Komplexsalze nicht ausfällen läßt, obwohl aus dem Schmiedeeisen auch mit Ammoniak als Fällungsmittel höchstwirksame Kontakte erhalten worden waren. Die Erklärung hierfür lieferten dann unsere Fällungsversuche am Eisen-Kupfer-Nitratgemischen mittels Ammoniak, welche zeigten, daß Kupferspuren von minimal 0,1 % (bezogen auf Eisen) auch bei starkem Ammoniaküberschuß mit dem Eisenhydroxyd niedergeschlagen werden und auch durch Waschen nicht entferntbar sind. Die Fällung kann man beliebig oft wiederholen, ohne daß der Kupfergehalt des Eisens abnimmt. Man muß sich vorstellen, daß es sich bei dieser Erscheinung um eine sehr feste Adsorption des Kupfersalzes am Eisen-

T a f e l 1

Bisonanalysen von Stahlwerk Carp und Hones

(Zum Vergleich sind die von uns gefundenen Werte unter
V.-A. beigelegt.)

	Schmiedeseisen		Schmiedeseisen		Meißelstahl		Gußeisen	
	T.-W.		Eyer		Eyer		T.-W.	
	<u>C.+H.</u>	<u>V.-A.</u>	<u>C.+H.</u>	<u>V.-A.</u>	<u>C.+H.</u>	<u>V.-A.</u>	<u>C.+H.</u>	<u>V.A.</u>
C	0,12		0,13		1,04		3,55	
Mn	0,33	0,28 0,42	0,41		0,26		0,561	
Si	0,07	0,002	0,07		0,15		3,77	
P.	0,025	0,043	0,053		0,021		0,181	
S	0,044		0,028		0,038		0,057	
Cu	0,06	0,065	0,08	0,06	0,12		0,11	0,08
As								
Fe	99,30		99,15		97,50		91,67	
W	./.		./.		./.		./.	
Cr	./.		./.		0,48		./.	
Mo	./.		./.		./.		./.	
Va	./.		./.		./.		./.	
Co	./.		./.		0,10		./.	
Ni	0,05		0,05		0,35		0,05	
Zr								
Al	./.		./.		./.		./.	

Katalyt.
Wirksam-
keit
Höchst-
kontrakt
tion

31 %

32 %

22,3%

14,5 %

hydroxyd handelt.

Glücklicherweise entsprechen diese weniger als 0,1% Cu betragenden Spuren der optimalen zur vollständigen Aktivierung des Eisenkontaktes erforderlichen Kupfermenge, wie aus der Tafel 2 hervorgeht. Diese Tatsache allein ermöglicht die Verwendung von Ammoniak für die Fällung von Eisenkontakten. Wir haben sie daher zum Gegenstand einer Patentanmeldung (St. 58 177 *12. 11. 1915, 12. 387*) gemacht, wobei wir den Katalysator aus taktischen Gründen als Eisen-Kupfer-Katalysator bezeichneten, obwohl man hierunter früher nur den kupferreichen (z.B. 20 %) Katalysator verstand.

T a f e l 2

Einfluß des Kupfers auf die Wirksamkeit von Eisenkatalysatoren. (Ausgedrückt in % Höchstkontraktion bei Verwendung eines CO₂-freien Synthesegases mit 29 % CO und 57 % H₂, alle Katalysatoren mit je 0,25 % K₂CO₃ alkalisiert.)

Ausgangsmaterial	Herstellungsart	Cu-Zusatz %	Gesamt Cu- Gehalt %	Höchstkon- traktion %
Chem. reines Ferrinitrat	Fällung m. Na ₂ CO ₃	0,000	0,001	7,
"	" " NH ₃	0,000	0,001	9
"	" " Na ₂ CO ₃	0,005	0,006	14
"	" " " "	0,050	0,051	29,5
Schmelzeisen-Nitrat	" " " "	0,000	0,065	30
"	" " NH ₃	0,000	0,065	31
Chem. reines Nitrat	" " Na ₂ CO ₃	0,1	0,101	30
"	" " NH ₃	0,1	0,101	30
"	" " " "	0,25	0,251	29
"	" " Na ₂ CO ₃	0,5	0,5	29,5
"	" " " "	1,0	1,0	28,5
"	" " " "	5,0	5,0	30,0
"	" " " "	20,0	20,0	29,5

Aus der Tafel 2 erkennt man auch die auffallend starke Wirkung des Kupfers, indem bereits 0,005 % Kupfer eine annähernde Verdoppelung der Katalysatorwirksamkeit von 7 auf 14 % hervorrufen. Ausserdem sieht man, daß mehr als 0,1 % Cu nicht erforderlich sind. Aus der Tatsache, daß das Kupfer der aktivierende Bestandteil des wirksamen Eisenkatalysators ist, schlossen wir auf eine ähnliche Wirkung auch der übrigen Elemente der 2. Untergruppe des Periodischen Systems. Tatsächlich ließ sich der Eisenkontakt durch einen Zusatz von 0,1 % Silber auf 25 % Kontraktion aktivieren.

Den Patentschutz auf die Aktivierung des Eisenkatalysators durch einen Gehalt oder Zusatz von weniger als 0,5 % Cu (Ag, Au) haben wir im Zusatz II zur Anmeldung St 57 727 Ivb/12o 1o3 am 27. Oktober 1938 angefordert.

2.) Ferrinitratzersetzungskontakte.

Derartige Kontakte wurden untersucht mit der Absicht der weiteren Verbilligung und Vereinfachung der Kontaktherstellung, insofern als man hierfür weder Fällungsmittel noch Waschwasser benötigt, und die Salpetersäure verhältnismässig einfach wiedergewinnen kann. Zur Herstellung des Katalysators dampften wir die mit der zum Alkalisieren erforderlichen Kaliumsalzmenge versehene Ferrinitratlösung bis zur Syrupkonsistenz ein und zersetzen dann das Nitrat in kleinen Anteilen rasch in einer erhitzten Eisenschale.

Der erhaltene Katalysator ist ebenso wirksam wie der Fällungskatalysator nur lässt die Wirksamkeit bei

der Normaldrucksynthese etwas schneller nach. Bei der Drucksynthese, die aus Mangel an Apparaturen nur über 850 Stunden durchgeführt werden konnte, lieferte der Nitratzersetzungskontakt über 100 g/Nm³ flüssige Produkte. Ein vorläufiger Nachteil dieses Kontaktes ist sein geringes Schüttgewicht von 0,3 g Fe je cm Kontakt (gegenüber 0,6 bis 0,65 g je cm beim Fällungskontakt) das im Vergleich zum Fällungskontakt nur die halbe Raumzeitausbeute zuläßt. Durch eine besondere Art der Zersetzung oder durch Pulvern und anschließendes Formen kann jedoch das Schüttgewicht weitgehend erhöht werden. Die Herstellung derartiger Katalysatoren wurde am 27.10.38 als Zusatz I zur Anmeldung St. 57 727 IVb/12o¹⁰³ zum Patent angemeldet.

3.) Versuche mit Eisenmischkatalysatoren.

Diese zur Zeit noch im Gang befindlichen Versuche bezwecken vor allem eine weitere Senkung der Synthesetemperatur und wenn irgend möglich auch des Druckes. Bisher haben wir 2 Katalysatoren feststellen können, die uns vielleicht einen Schritt in der angedeuteten Richtung weiter bringen. Der eine ist ein Eisen-25 %Cu - 25 % Mn-Kontakt, der bei Normaldruck bei einer 5- bis 10° niedrigeren Temperatur gefahren werden kann als ein Normalkontakt und im Gegensatz zu diesem noch nach 350 Stunden vollkommen farblose Produkte liefert.

In etwas anderer Richtung arbeitet ein Fe-25%Cu-25%Mn-300% Kieselgur-Trägerkontakt, der selbst bei doppelter Belastung (0,8 Btr./Stde. Synthesegas je 1 g Fe) 35 % Kontraktion ergibt und teilweise wie der Kobalt-

Kontakt die Synthese über die Bildung von Wasser verlaufen läßt. Er lieferte z.B. nach 200 Betriebsstunden mit wasserstoffreichen Synthesegas bei Normaldruck 55 g flüssige Produkte und 24 g Wasser (Die entsprechenden Ausbeuten für den Normalkontakt sind 49 g flüssige Produkte und 5 g Wasser.).

Drucksyntheseversuche mit diesen Kontakten sind für die nächste Zeit vorgesehen, nachdem nunmehr die geeignete Apparatur vorhanden ist.

II. Drucksynthese.

1.) Soda-Fällungskontakt im Dauerbetrieb. (Vers. R. 1041)

Ein mit Soda aus Schmiedeeisen gefällter Kontakt ist nun 3500 Stunden im Betrieb. Er wurde nach der neuen Verfahrensweise mit CO-reichem (CO₂-freiem) Synthesegas bei Normaldruck und 250° innerhalb 12 Stunden auf Höchstkontraktion angefahren und unter Druck anschließend in Betrieb genommen. Der Syntheseverlauf bis zu 3 100 Stunden ist auf dem Kurvenblatt 1 im einzelnen wiedergegeben. Von der 500. Stunde an machte sich ein Druckabfall im Rohr bemerkbar, der sich mit der Zeit verstärkte. Der Kontakt wurde daher nach 1620 Stunden aus dem Rohr entleert; wobei 90 % leicht herausfielen, während rd. 10 % und zwar an der Gas-eintrittsstelle durch abgeschiedenen Kohlenstoff festgebacken waren. Die Kohlenstoffabscheidung tritt bekanntlich bei Kontaktüberhitzung ein. Sie läßt sich im Laboratoriumsofen, der keine Wasserkühlung besitzt, dadurch vermeiden, daß man an der Gas-eintrittsstelle den Rohrquerschnitt nur zum Teil mit der

Kontaktmasse ausfüllt. Dadurch kommt ein großer Teil des eintretenden Synthesegases mit dem Kontakt überhaupt nicht in Berührung, ausserdem wird die Reaktionswärme schneller der benachbarten Rohrwand zugeführt. Nach dem Wiedereinfüllen des Kontaktes, dessen Korn im übrigen noch vollkommen erhalten war, nach diesem Gesichtspunkt wurde keine Verstopfung mehr beobachtet. Die Synthesetemperatur brauchte innerhalb von 3000 Stunden nur um 4°C von 255-259° gesteigert zu werden. Allgemein haben wir festgestellt, daß zur Erhaltung der vollen Umsatzen es vorteilhafter ist, den Gasdurchsatz langsam zu senken als die Temperatur zu erhöhen. Man vermeidet damit am besten eine unerwünschte Steigerung der Methanbildung. Die stündliche Gasbelastung wurde daher (von einigen Schwankungen abgesehen) von 0,32 Ltr./g Fe (Raumgeschwindigkeit: ccm Gas/Stunde je ccm Ofenraum = 160) bei 200 Betriebsstunden auf 0,25 Ltr./g Fe (Raumgeschwindigkeit = 125) bei 3200 Betriebsstunden gesenkt.

Auf solche Weise konnte der Gasumsatz während der ganzen Betriebszeit nicht nur erhalten, sondern noch gesteigert werden, wie die Kontraktions- und Endgas-CO₂-Kurven (Kurvenblatt 1) zeigen. Die Steigerung ist allerdings in der Hauptsache auf eine allmähliche Verbesserung des Synthesegases zurückzuführen. Bezogen auf das eingesetzte Kohlenoxyd bleibt er über die ganze Betriebszeit ziemlich konstant bei 88 - 90 %. Die schwankenden Werte der Ausbeuten an flüssigen Produkten führen wir auf nicht ganz kontinuierliches Abfließen der Ölfraktion aus dem Rohr zurück. Ein besseres Bild der Ausbeuten geben die Mittelwerte

über je 500 Betriebsstunden wie sie in Tafel 3 und Kurvenblatt 2 wiedergegeben sind.

T a f e l 3

Umsatz und Betriebsdauer.

Mittelwerte von 500 zu 500 Betriebsstunden

Betriebsstunden:	0-500	500-1000	1000-1500	1500-2000	2000-2500	2500-3000
Co-Umsatz % des angewandten Co.	89,2	92,0	87,3	91,5	89,5	92,0
Berechn. $(CH_2)_n$ g/Nm ³	147	147	138	151	152	165
<u>Gebildete Produkte bez. auf Synthesegas:</u>						
Flüssige g/Nm ³	102	100	100	99,5	97	98,5
Gasol g/Nm ³	26	29	25	26	28	30
zusammen	128	129	125	125,5	125	128,5
<u>Gebildete Produkte bez. auf Reingas CO + H₂:</u>						
Flüssige g/Nm ³	117	117	118	115	111	110
Gasol g g/Nm ³	30	34	29,5	30	31,5	34
zusammen	147	151	147,5	145	142,5	144

T a f e l 4

Gebildete Produkte in % des umgesetzten CO

Flüssige (Verflüss.-grad)

	%	69,3	68,0	72,3	66	64	60
Gasol	%	17,6	19,6	21,3	19,8	18,6	18,7
Methan	%	12,0	12,0	6,0	13	15	20

Im Verlaufe von 3000 Stunden ging die Ausbeute an flüssigen Produkten von 102 g auf 98 g je Nm³ Synthesegas zurück, die Ausbeute an Gasol stieg etwas an von 26 auf 30 g, sodaß die mittlere Gesamtausbeute über 3000 Stunden an flüssigen Produkten und Gasol 127 g/Nm³ Synthesegas beträgt. Auf Reingas (CO + H₂) umgerechnet erhöht sich der Wert auf 145 g/Nm³.

Aufschlußreich für den Anteil der gebildeten Produkte am Kohlenoxydumsatz sind die im Kurvenblatt 3 dargestellten Zahlen der Tafel 4. Man erkennt, daß der Verflüssigungsgrad von 5 und 69 % mit der Zeit auf 60 % des Umgesetzten CO abnimmt. Die entsprechenden Werte für die gesamten verwertbaren Produkte liegen zwischen rd. 88 und 79 % des umgesetzten CO. Dementsprechend nimmt die Methanbildung allmählich zu von etwa 12 % auf etwa 18 - 20%.

Nach den geschilderten Ergebnissen wird man den Katalysator immerhin noch mehrere 1000 Stunden mit annehmbaren Ausbeuten betreiben können. Vorteilhaft hierfür ist, daß durch Senkung des Gasdurchsatzes der volle Umsatz erhalten werden kann, ohne eine Steigerung der Temperatur vornehmen zu müssen.

2.) Ammoniak-Fällungskatalysator.

Ein mit Ammoniak aus Schmiedeeisennitrat gefällter Katalysator, der zur Zeit 600 Stunden im Betrieb ist, zeigt praktisch dasselbe Verhalten wie der vorher beschriebene, Sodagefällte. Er liefert rund 100 g flüssige Produkte, deren Ölfraktion im Gegensatz zum Soda-Fällungs-

Kontakt vollständig wasserklar ist. Da bei der Fällung mit Ammoniak weniger Waschwasser gebraucht wird und im Großbetrieb das Fällungsammoniak aus dem Filtrat voraussichtlich auf einfache Weise wieder gewonnen werden kann, haben wir diese Fällungsart auch bei der Herstellung des Kontaktes für den vorgesehenen halbtechnischen Syntheserversuch angewendet.

3.) Nitratzersetzungskontakt.

Der über 850 Stunden ausgedehnte Drucksyntheserversuch ergab (unter sonst gleichen Bedingungen wie bei den Fällungskontakten) im Durchschnitt 102 g/Nm³ Synthesegas an flüssigen Produkten, deren Ufraktion, obwohl eine Verstopfung nicht vorlag, stark bräunlich gefärbt war und etwas mehr Paraffin enthielt. Infolge des kleinen Schüttgewichtes der blasig aufgetriebenen Kontaktkörner mußte eine kleinere Raumgeschwindigkeit des Gasdurchsatzes von 80 - 70 (ccm Gas/Stde. je ccm Ofenraum) in Kauf genommen werden. Vorteilhaft wird man mit diesem sehr billigen Kontakt daher nur bei Angleichung des Schüttgewichtes an dasjenige des Fällungskontaktes arbeiten können, was z.B. durch Pulvern und anschließendes Formen möglich sein wird.

Z u s a m m e n f a s s u n g

Die weiteren Untersuchungen über die Benzinsynthese am Eisenkatalysator brachten folgende Ergebnisse:

1. Der für die bessere Wirksamkeit der Katalysatoren aus technischen Eisensorten- und -Salzen gegenüber derjenigen aus chemisch reinen Eisensalzen allein verantwortliche Bestandteil ist das in Spuren von 0,06 % bis 0,1 % im technischen Eisen enthaltene Kupfer.
2. Die übrigen Begleitstoffe des technischen Eisens, wie C, Mn, P, Si, S sind in der z.B. im Schmiedeeisen vorliegenden Konzentration ohne Einfluß auf die Katalysatorwirksamkeit.
3. Durch Zusatz von etwa 0,05 % bis höchstens 0,5 % Cu werden aus chemisch reinen Eisensalzen ebenso wirksame Katalysatoren erhalten, wie z.B. aus technischem Schmiedeeisen ohne Kupferzusatz.
4. Da die für die vollständige Aktivierung des Eisenkatalysators optimale Kupfermenge von 0,05 % bis 0,1 % auch bei der Fällung mit Ammoniak infolge von Adsorption quantitativ mit dem Ferrihydroxyd niedergeschlagen wird, können für die Katalysatorherstellung ammoniakalische Fällungsmittel ebenso gut verwendet werden wie Alkalicarbonate.
5. Die Auffindung des Kupfers als Aktivator für den Eisenkatalysator ist für die Großtechnische Katalysatorher-

stellung von ausschlaggebender Bedeutung insofern, als man ohne Rücksicht auf den zufälligen Kupfergehalt des Rohstoffes allein durch Zugabe einer Spur Kupfer gleichmäßig hochwirksame Katalysatoren herstellen kann.

6. Zum Zwecke der weiteren Verbilligung der Katalysatorherstellung wurden Ferrinitrat-Zersetzungskatalysatoren untersucht, deren Wirksamkeit derjenigen der Fällungskatalysatoren nahezu gleich ist. Der Vorteil dieser Herstellungsweise ist die vollständige Einsparung von Fällungsmitteln und Waschwasser, sowie die Wiedergewinnbarkeit der Salpetersäure. Der Nachteil des kleineren Schüttgewichtes kann voraussichtlich behoben werden.
7. Das Verhalten eines sodagefällten, mit CO-reichem (CO₂-freiem) Synthesegas angefahrenen Schmiedeeisennitratkontaktes im 3500 stündigen Dauerbetrieb der Drucksynthese wurde näher beschrieben, ebenfalls das Verhalten eines mit Ammoniak gefällten Katalysators sowie eines Ferrinitrat-Zersetzungskatalysators.
8. Zur Klärung der Frage der Temperatur- und Drucksenkung bei der Synthese wurden Eisenmisch- und Trägerkatalysatoren hergestellt und zunächst bei Normaldruck geprüft.

Treibstoffwerk-Versuchsanlage,
den 15. Januar 1939.

Kurt Ackermann

1000

1000

1000

1000

Electrician

1000
1000
1000

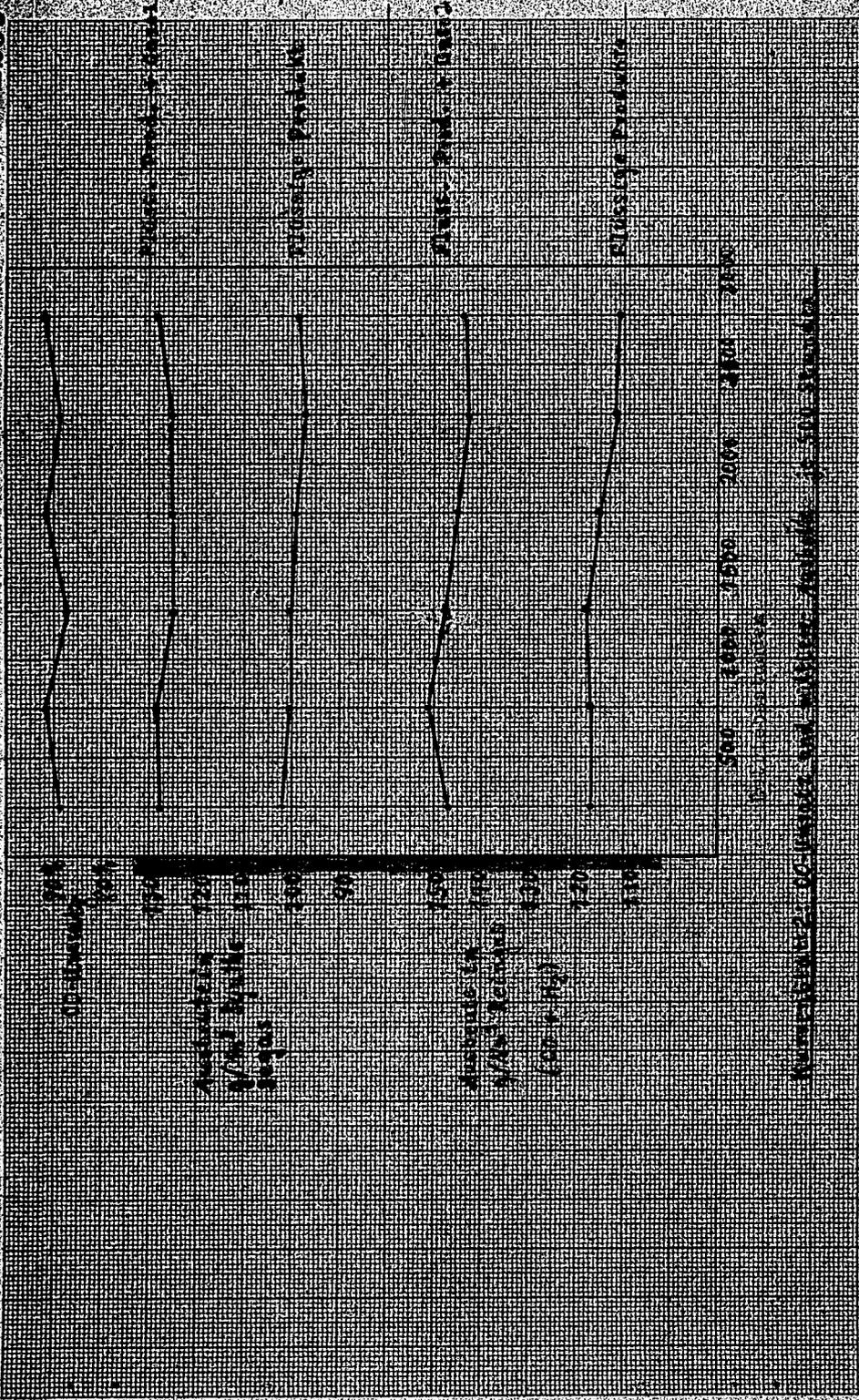
1000
1000
1000

1000
1000
1000

1000
1000
1000

1000
1000
1000

1000
1000
1000



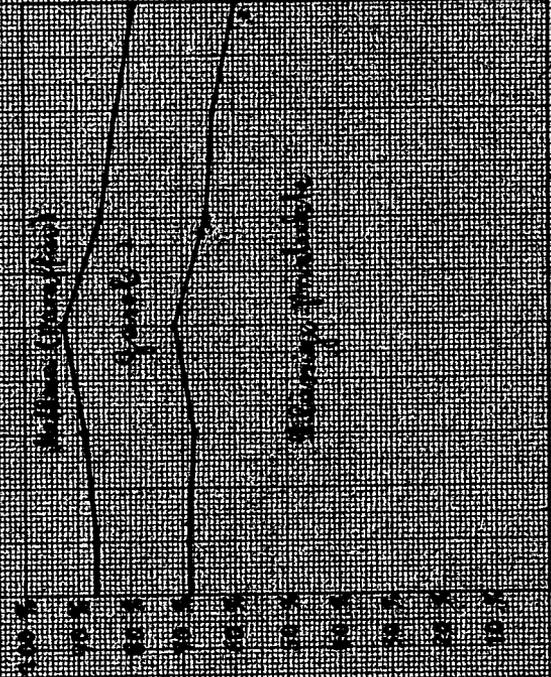
1945

Within Curfew

quar.

Strongly probable

1945 1946 1947 1948 1949



14