

Hydrog. Versuche  
Lfd. Nr. 1

H. Krippel 620  
11. 8. 1944

Versuche von Bergius in liegenden Ofen.

Die Hydrierversuche von Prof. Bergius werden, wie seine Veröffentlichungen angeben, dynamisch in liegenden Ofen (s. beigef. Abbildung) durchgeführt.

Der Gas- und Breieintritt erfolgte durch seitliche Durchbohrung an einem Ende des Ofens, der Austritt am anderen Ende durch ein Rohrrohr, das von oben bis auf ca. 2/3 der Innenhöhe in den Reaktionsraum hineinschneidet.

Die Ofen waren ausserdem sämtlich mit einem Mischwerk versehen, das man sich der Zeichnung nach als Gitterrührer mit Stablagern vorstellen hat 1). Die Kleinversuchsofen lagen in einem Gasbeheizten Bleibed. Es waren 2 gleiche Gefässe hintereinanderschaltet, von denen das erste als Vorheizer diente. Über die Konstruktion der Großversuchsanlage kann keine Mitteilung gemacht werden, da die Zeichnungen sehr wenig zu entnehmen. Sowohl der Reaktionsstoff als der Ofen wurden mit Hilfe eines komprimierten, indifferenten Gases als Wärmeüberträger aufgeführt.

Auch über die Versuchsbedingungen und Ergebnisse unterrichten die Veröffentlichungen nur spärlich.

In einem kontinuierlichen Versuch zur Hydrierung wurden aus 100 Teilen eines rumänischen Gasöls mit 42% Anteilen 21-30% erhalten:

Benzin - 210°	30 Teile
Mittelöl 210-300°	47
Schweröl über 300°	13
Ablauf	8
Gesamt	98 Teile.

Die Anlage in Mannheim-Mannheim war auf 120 atm ausgelegt und hatte ein Durchsatzvermögen für mehrere tausend Kubikmeter pro Tag. Man sieht an, daß sie 2 stufe durchsetzte und ähnlich arbeitete wie der obige Kleinversuch, und schneidet man den Reaktionsraum der Anlage auf 4 ab, was größenordnungsmäßig richtig sein dürfte (s.u.), so ergibt sich bei dieser hydrierenden Spaltung vorwiegend in Gasphase

- eine Benzol-Leistung - 210° von rd. 0,15 und
- eine Bi- + Mi-Neubildung - 300° von rd. 0,21.

Nach späterer Angabe von Bergius (Berl. Petrol. Congr. 1933) ist die Anlage vor allem zur Spaltung von Oxydationsschmelzen vorgesehen gewesen. Es wurden schwere achtschwefelhaltige Produkte wie Sulfonate von Petro-Ölen und petrochemische Rückstände, aber auch andere Produkte verarbeitet. Als Kontakt wurde Siemensit eingesetzt. Der höchste erreichte Durchsatz der Anlage betrug 30 t/h. Erhalten wurden aus 100 Teilen Frischöl

25 - 30 Teile Benzol
40 - 50 " Dieselöl
65 - 85 Teile Benzol + Dieselöl

1) Näheres darüber zeigt das Patent 459 867, das im Vordergrund, das auf dem Rührer z.B. nach Schweden anbrecht werden, um eine Durchmischung in der Reaktionszone zu vermeiden.

7/4 733



Wie hoch das Dieselöl abgebrannt wurde, ist nicht bekanntgegeben. Auch die Eigenschaften des Anfalls sind nicht genannt. Bei einer Verarbeitung von 2 t Steu = 0,31 kg/ltr. Umaktionsraum/Stl. errechnet sich eine Benzol- + Dieselöl-Leistung von 0,24.

Dynamische Versuche zur Kohleverflüssigung fanden im Ofen von 50 und 100 Ltr. Fassungsvermögen statt. Letzterer Ofentyp hatte 8 m Länge und 0,8 m Innendurchmesser. Der Durchsatz betrug 100 - 1000 kg pro Tag je nach Größe der Gefäße und Art der Kohle und wurde so bemessen, daß die Aufenthaltsdauer für die Durchführung der Reaktion ausreichte. Der Kohle wurden 5 % Eisenoxyd zugesetzt. Die Kontaktwirkung wurde von Bergius irrtümlicherweise damit erklärt, daß das Eisen den Schwefel abfängt, der sonst auf die Kohle polymerisierend wirkt. Auf 100 Teile Kohle mit 6 % Asche wurden 40 Teile Anzeiböl zur Anmischung verwendet. Demnach wurden folgende Versuchsbedingungen eingestellt:

Feststoffkonzentration des Breies	72,3 %
Breidrucksatz	0,25 - 0,40
T.K.-Durchsatz	0,17 - 0,28
Steinkohle-Durchsatz	0,16 - 0,25
Reaktionstemperatur	rd. 450°
Druck	150 atg.

Unter diesen Bedingungen wurde ein Ölgewinn erhalten, der zu 41,2 % aus Schweröl bestand. Aus 100 kg Steinkohle entstanden:

- 32 kg Bl + Kl - 330°
- 22,5 % Schweröl
- 14,5 kg prakt. Ölgewinn

Daraus errechnet sich ein Bl + Kl-Leistung von 0,09 = 0,18. Welche Kohlearten bei diesen Versuchen verwendet wurden, ist nicht bekannt. Möglicherweise wurden auch Braunkohlen verarbeitet.

Die großtechnische Apparatur für die Gasreinigung wurde für die Kohleverflüssigung umgebaut. Da sie nur für 120 atg Druck ausgelegt war, wurde eine leichter verarbeitbare Kohle verwendet. Die Ergebnisse entsprachen denen der kontinuierlich arbeitenden Fließapparatur. Da die Kapazität der Wasserstoff-Watrix begrenzt war, konnten nur 5 t Steu Kohle durchgesetzt werden, während der Ofenvolumen nach 20 t Steu hätten verarbeitet werden können. Die Bl + Kl-Leistung muß danach in der Gegend von 0,02 gelegen haben.

Der Ablauf betrug bei Steinkohlen rd. 90 %, bei Braunkohlen bis zu 99 %.

Als Rückstandsaufarbeitung kam nach Bergius die Filtration des Anfalls in Zellenfiltern in Frage. Die Filtration ging um so besser, je weitergehend hydriert werden war. Vermeidung mit nur teilweise hydriertem Produkt, wie die in Vertikalzellen nicht zu vermeiden ist, war schädlich. Nur mit Hilfe des liegenden Ofens bei richtiger Führung war die Filtration anwendbar.

Zur Entscheidung der Frage, ob die Zylinder (Ofen) stehend oder liegend verwendet werden sollen, mußte berücksichtigt werden, daß im 1. Falle die Reaktion in einer verhältnismäßig hohen Flüssigkeitsphase durchgeführt würde, die das Reaktionsgas unter starkem Rühren durchströmt. Die Verwendung eines Rührwerks könnte vermeiden werden, wenn eine genügende Gasmenge die Flüssigkeit durchperlt. Dies hätte den Nachteil gehabt, daß als Folge der starken Flüssigkeitsbewegung der neu zugegebene Reaktionsstoff ständig mit dem aufgearbeiteten vermischt würde, sodass der abgetrennte Rückstand notwendigerweise nicht angegriffenes oder nur teilweise hydriertes Material enthielte.

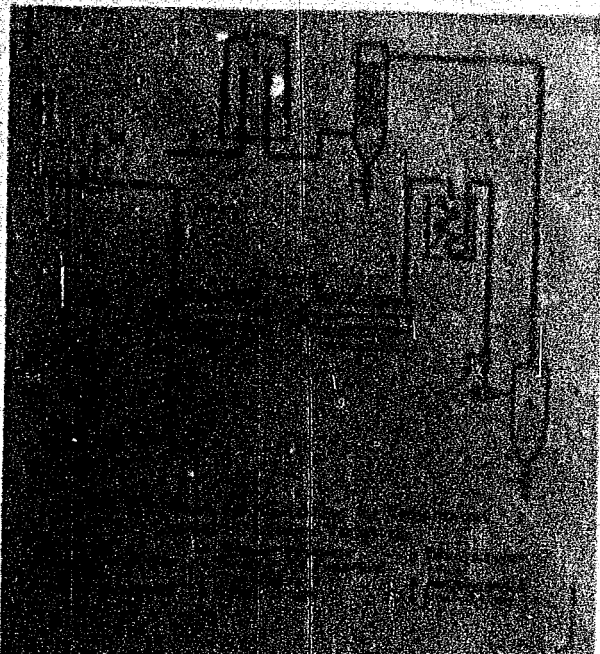
Deshalb entschieden wir uns, das Reaktionsgasfall in horizontaler Lage anzubringen" (Bericht Petrol. Congr. 1933).

Die Veröffentlichungen von Prof. Bergius sind enthalten in

- Angew. Chem. 34 (1921), 341
- V.D.J.-Ztschr. 69 (1925) 1312, 1359
- Glockauf 61 (1923) 1317, 1353
- Proc. Int. Conf. Min. Geol. 1926, 102
- World Petrol. Congr. 1933 Proc. 2 (1934) 281.

Bewertung der Ergebnisse:

Es wurde versucht, auf Grund der Veröffentlichungen von Bergius ein Bild von der Leistung seiner Apparaturen zu gewinnen. Diese Rechnungen sind allerdings mit sehr großen Unsicherheiten behaftet. Es läßt sich aus den Zahlen vermuten, daß der liegende Ofen für die Gasphase und in der Dampfphase für die hydrierende Reaktion schwerer Öle einigermaßen brauchbar, wenn auch das stehende Ofen unterlegen ist. Für die Hydrierung von Kohlen und von hochschmelzenden Produkten, sowie allgemein von Stoffen mit niedrigem Gehalt an Wasserstoff kommt er voraussichtlich nicht in Frage.









[The text in this section is extremely faint and illegible due to the quality of the scan. It appears to be a multi-column document, possibly a ledger or a list of entries.]

[This section contains faint text at the bottom of the page, which is also illegible due to the scan quality.]



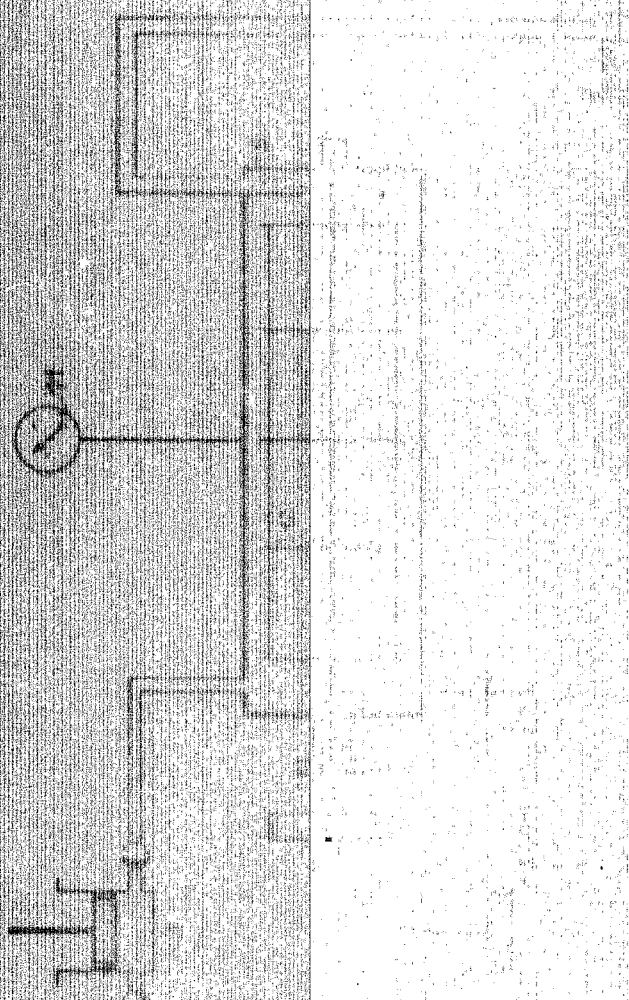




630

Dr. H. P. ... 669 867  
K. L. ...

Dr. H. P. ... 669 867  
K. L. ...





TITLE PAGE

2. Hydrierung in der Schlange.  
Hydrogenation in coil oven.

Frame Nos. 627 - 628

Reaktorversuche  
Lu 1

12.9.1944. H. J. Meyer

Schlange

Hydrierung in der Schlange.

627

Meine Schlangenversuche erstreckten sich in der Hauptsache auf die Herstellung von Primäritanen. Die Versuchsbedingungen waren hierfür insofern günstig, als nur Temperaturen bis maximal 410° (Wandtemperatur bei Außenheizung) und ein verhältnismäßig kleiner Wasserstoffpartialdruck benötigt wird. Die Materialbeanspruchung lag also durchaus innerhalb der für einen organisierten Werkstoff normalen Grenze.

Vollkommen anders wird das Bild, wenn an den B. Anlagen der normalen Hydrierung übergegangen werden soll, d.h. auf noch höheren Temperaturen von 460-475° und hohen Wasserstoffpartialdruck. Die Schlange muss hier dauernd etwa unter den Bedingungen des Spitzenvorwärmers, also an den Grenzen der Werkstoffbelastung gehalten werden, da eine Isolierung nicht möglich ist. Das durch die plötzliche exotherme Temperatursprung von der Vorwärmertemperatur auf die Reaktionstemperatur in der Schlange, da er sich auf eine sehr große Länge der Schlange, also auf eine sehr große Oberfläche verteilt. Die Vorwärmung muss daher ebenfalls weiterhin weitergetrieben werden, als beim Spitzenvorwärmer, eine lokale Beeinflussung der Reaktionstemperatur (z.B. mit Kühlwasser) ist kaum möglich. Nochmals zusammengefasst ergeben sich also für die Vollhydrierung in der Schlange folgende Charakteristika. Unterschiede:

- 1.) Die Vorkapazität für das fertig hydrierte Produkt ist ein Vielfaches höher als bei Kapazitätsanlagen.
- 2.) Die Schlangenelemente sind, im Gegensatz zum Spitzenvorwärmer, mindestens den vollen Reaktionsbedingungen ausgesetzt, d.h. sie befinden sich dauernd wie der Vorwärmer an den Reaktionsgrenzen.
- 3.) Es fehlt der plötzliche exotherme Reaktionsbeginn, da eine Bekämpfung der Vorwärmertemperatur ermöglicht.
- 4.) Eine lokale Feinregulierung der Reaktionstemperatur ist nur konstruktiv und betrieblich sehr schwierig realisierbar.
- 5.) Reaktionsschlange sind gegen Fluchtgasverluste besonders empfindlich.

Eine Schätzung der Leistung eines Schlangenreaktors gegenüber einem Kapazitätsreaktor während der Vorwärmungszeit ist unvollständig. Die Hydrierung ist ohne Berücksichtigung dieser Zeit bei den Bedingungen der Vollhydrierung durchaus verhältnismäßig wirtschaftlich vertretbar, wobei zu beachten bleibt, dass diese wirtschaftlichen Punkte (z.B. Punkt 3) auch günstig auswirken können.

Ich habe bei Ulfte einen kleinen Vollhydriererbau von ca. 3 Tagen in der Handlung gemacht, allerdings unter nicht optimalen Bedingungen.

Nach meiner Erfahrung sind die Vorwärmzeiten etwa ca. 10-15 Minuten bei einer Temperatur ca. 410°, Druck 400 atm. Einsatz geschmolzener Primäritanen aus Kohle der Zeche Kaiserstuhl, gerader Durchlauf.



... einen Kapazitätsgrenzen...  
ständigen Hydrierung ist ohne Berücksichtigung dieser...  
den Bedingungen der Vollhydrierung...  
sichtlich vertikal, wobei zu beachten bleibt, dass...  
Punkte (z.B. Punkt 2) aus...  
Ist... bei...  
... 8 Tagen in der...  
bedingungen.

Nach meiner Erinnerung...  
Temperatur ca. 450°C, Druck 150 atm, Einsatz...  
Primärbitumen aus Kohle der...  
bedingungen.

- 2 -

123

ohne Rückführung, Kontakt: Safl<sub>2</sub> gelöst in Phenol (Methanol),  
Durchsatz ca. 0,2 Wasserdampf-Konvertierungswasserstoff aus  
Kokogas 85 - 88 %ig. Es wurden erhalten zwischen 30 - 37 %  
destillierbares Öl bis 360°C bei einer Gesamtvergasung von 5-6 %,  
der Benzolanfall bis 200°C lag etwa bei 12-16 % des erhaltenen  
Destillates.

gez. Pfirrmann

TITLE PAGE

3. Zum Bau von Spitzenvorheizern mit horizontalen  
Rohren.  
Construction of preheaters with  
horizontal pipes.

Frank Nos. 622 - 634







Abgasreinigung

Die Abgasreinigung der Abgas zur Herstellung der Reinelemente wird prinzipiell ausgeführt ist jedoch nicht allgemein.

Die Abgasreinigung der Verbrennung zur Erreichung optimaler Abgasreinigung Temperaturbestimmung der Abgas mit einer sorgfältigen Berechnung erzielt werden (siehe Tabelle).

Abgasreinigung mit Katalysator

1) Eine zur Abgasreinigung geeignete Katalysatoranlage muss eine hohe Abgasreinigung, eine geringe Abgasverluste, eine einfache Bedienung, eine geringe Anschaffungskosten und eine hohe Lebensdauer aufweisen.

2) Katalysator ist die wirksamste und billigste Vorrichtung zur Abgasreinigung und die höchste Abgasreinigung, Abgasverluste und die Lebensdauer sind zu berücksichtigen.

3) Der Katalysator ist eine einfache Bauweise, die leicht zu montieren ist und die Abgasreinigung zu gewährleisten.

4) Der Katalysator ist eine einfache Bauweise, die leicht zu montieren ist und die Abgasreinigung zu gewährleisten.

5) Der Katalysator ist eine einfache Bauweise, die leicht zu montieren ist und die Abgasreinigung zu gewährleisten.

6) Der Katalysator ist eine einfache Bauweise, die leicht zu montieren ist und die Abgasreinigung zu gewährleisten.

Abgasreinigung mit Filter

Die Abgasreinigung mit Filter ist eine einfache Bauweise, die leicht zu montieren ist und die Abgasreinigung zu gewährleisten.

Die Abgasreinigung mit Filter ist eine einfache Bauweise, die leicht zu montieren ist und die Abgasreinigung zu gewährleisten.

Abgasreinigung mit Wäsche

Abgasreinigung 100-5000 t/a  
Abgasreinigung 100-5000 t/a  
Abgasreinigung 100-5000 t/a



Die feilere Ausgleichung der Verbrennung zur Erreichung möglichst gleichmäßiger Temperaturbeanspruchung der Rohre soll durch sorgfältige Berechnung erzielt werden (s. Hottel).

Grund zur Wahl der horizontalen Vorwärmer mit Strahlungsheizung:

- 1) Kann nur in sehr geringem Maße darauf zurückgeführt werden, dass die ältesten Krackanlagen, wie Bourton, Ausführungen, die unmittelbar des Dampfesseltbau damaliger Zeit entsprachen waren verwendet haben.
- 2) Hauptgrund ist die einfache und billige Herstellung des ganzen Vorwärmers und die leichte Zugänglichkeit, Reinigung und Kontrolle der Rohre im Betrieb. In einzelnen:
  - a) Der Gerüst ist aus einfacher Eisenkonstruktion hergestellt, in das die Rohre nachträglich eingeschlagen werden.
  - b) Die Rohre sind an den widerseitigen Verbindungsstellen nachgekratzt, geschützt vor Rissbildung, zugänglich und leicht zu reinigen.
  - c) Decks und Wände bestehen aus normalisierten Feuerfesten Steinen die z.B. bei der Decke jeder einzeln aufgenietet sind und dann aussen mit Isolation abgedeckt sind. Soweit Abdichtung erforderlich besteht sie aus einfachen geraden Platten. Die hierfür herzustellenden Rippenrohre sind verbletzt.
  - d) Der Gebäudenteil beschränkt sich auf ein leichtes Dach meist aus Eisenblech, das nur gegen Schlagregen und dergl. schützen soll.

Anwendungsbereicher Rohre in USA und sonst in der Industrie:

Senkrechte Rohre werden in USA nur beim de Flores-Crackverfahren verwendet, abgesehen von Sonderbauarten von Houdry, die aber eigentlich Kontaktgaswechsler sind und einseitig nur in der Patentliteratur bestehen, während die praktische Ausführung andere Wege geht.

Beim de Flores-Verfahren soll die leichtere Abschcheidung und Beseitigung von Festen aus den Rohren maßgebend gewesen sein. Bei diesem ringförmigen Schichtofen ist aber auch Strahlungsheizung angewendet.

Einzelheiten wassergehörter Vorwärmrohre:

Durchsatz 100-5000 cbm/Tag  
Länge ca. 6 m  
Durchmesser bei 5000 cbm/Tag = ca. 800 mm/Tag = 100/100 mm

Schwerachse:

beiderseits Doppelkammer mit besonders ausgebildeten Verbindungselementen. - Jedes Rohr kann daher mit der Maschine gereinigt werden. - Die Zugänglichkeit ist sehr gut.

Material:

hauptsächlich gewöhnlicher Kohlenstoffstahl, wurde lange beibehalten, weil von den Betriebsführern die Eigenschaft der weichen Stahlrohre geschätzt wurde, dass sie sich vor dem Platzen infolge Cokesabbeidung erst aufblähen.

später 4% Chromstahl, und wegen Schwefelwasserstoffangriff auch legierte Stähle wie V2A. Anfängliche Herstellungsschwierigkeiten sind überwunden worden.

Aufhängung:

Die Rohre sind jedes einzeln mit Temperatur- und zunderfesten stahlfähigen Eisen befestigt.

Material:

Über die verwendeten Metalle besteht eine umfangreiche Literatur in den Petroleum-Zeitschriften, siehe auch: The Science of Petroleum, S. 2255-2260. W. Hessebruch: Zunderfeste Legierungen

Strahlungsheizung gegen Verflüssigung:

Da die einseitige Beanspruchung der Rohre durch Strahlung bei hoher Temperaturbelastung zu Schwierigkeiten wie Verziehen und Kokesabbeidung geführt hat, sind teilweise Schutzblenden vor die Rohre gestellt worden. Zweckmäßiger erscheint aber die neuere Ausführung mit Strahlung von beiden Seiten (Harber, S. 116-117).

Beheizungsart:

ist versinstelt ausgeführt, Regel ist einfache Strahlungsheizung mit Ausnutzung der Abwärme zum Aufheizen von kaltem Öl.

Brenner:

Gas-, Öl- oder Kohlenstaubbrenner werden (letztere selten) angewendet. Gute Regelung und Kontrolle, namentlich auch des Luftüberschusses und der Temperatur sind wesentlich.

Vergleich von horizontalen Strahlungs-Vorwärmern bei der H Y D R O L O G E N I S T I K

Die Standard hat in Bayway und Baton Rouge horizontale Spitzenvorwärmer eingebaut mit Strahlungsheizung. Material der Rohre V2A und NCP3. Die Vorwärmer haben keine Schwierigkeiten verursacht.

Namen der I.G. Vorwärmer:

Bei der vorliegenden Frage, ob sich die bisher bei der I.G. und den deutschen Hydriewerken verwendeten senkrechten Vorwärmer unter Verwendung der Rohre zu horizontalen Apparaten umbauen lassen, fällt zunächst einmal die Anwendung eines anderen Heizverfahrens der Strahlungsheizung aus. Es kann sich nur darum handeln, die horizontal angeordneten Apparate in gleicher Weise mit Umwälzheizung zu betreiben, wie bisher.

Wenn man sich einen solchen Vorwärmer zunächst einmal liegend vorstellt und zwar in der gleichen Anordnung wie bisher, so liegt kein Grund vor, warum der Vorwärmer wärmetechnisch nicht ebenso gut gehen sollte wie bisher.

Es muss erwartet werden, dass

- 1) die Bewegung des Öl-Gas-Stromes in den Rohren gleichmäßig







- H** **Maxier**, Motorkraftstoffe, S. 110-117  
"Konstruktion der Vorheizer"  
S. 259; "Krackverfahren"
- H** **Dr. Nathali, Max**: "Leichte Kohlenwasserstoffe"
- H M** **Nash**: "Principles of Motor fuel Production and Application"
- W K M W** **National Petroleum News**: Zahlreiche Beispiele
- W K M W** **Oil Journal**: Zahlreiche Beispiele
- K** **Wassmahl**: Das Kracken von Kohlenwasserstoffen 1940  
(Kurz)
- K** **Hachmann u. Tillohovey** 1929  
Chemistry and Technology of Cracking, 1932
- H K E** **Radloak**: Die Crackverfahren unter Anwendung von Druck 1929  
Science of Petroleum (Dunstan, Bush, Brooks, Prizard)
- H R** Bd. 4, S. 2077-2295
- H** Bd. 4, S. 2175-2207 Aufsatzbeitrag
- H** **Thermann K.**: Chemische Apparatur ZE, 1940, 3, 27, 113, 131
- H** **Kindisch H.** "Die Berechnung von Kaltgereckten dickwandigen  
Zylindern und Röhren für sehr hohe Drücke"



TITLE PAGE

4. Gasverteilung mittels Glasfritte.  
Gas dispersion by fritted glass.

Frame Nos. 635 - 636

Endverbrauch  
La. 1

Zusatz: Gasverteilung mittels Glasfritte

Versuchsbericht

635

Es wurde in drucklosen Modellversuchen die Gasverteilung durch weit- und engporigen Glasfritten bei wechselnder Belastung untersucht. Die Versuche wurden bei Wasserparastat mit Wasser als Gas durchgeführt. Gas wurde in Abregelung von Druckluft oder dergl. (nicht auf handhaben) verwendet.

Es wurden die in der Tabelle aufgeführten Ergebnisse erzielt.

Glasfritte	weitporig		engporig	
Wahl. Poren- durchmesser	4 · 10 <sup>-6</sup> cm		1 · 10 <sup>-6</sup> cm	
Fläche der Fritte cm <sup>2</sup>	54	110	54	110
Dicke der Fritte cm	0,3	0,5	0,3	0,5
Wasserhöhe	ca. 5 cm	ca. 5 cm	ca. 5 cm	ca. 5 cm
Quasige- wichte Std. und 1. cm <sup>2</sup> Fl.	0,21	1,25	1,30	1,11
Druck in kg	ca. 15-24"		ca. 15-24"	
Gasverteilung	schlecht, wenige unregelmäßig verteilte kleine Blasen (ca. 25 µ) wenig rechte eckige Blasen	gut, beginnend unregelmäßig verteilte kleine Blasen	schlecht, wenig unregelmäßig verteilte kleine Blasen	gut, regelmäßig verteilte kleine Blasen

Bei den Versuchen wurden die in der Tabelle aufgeführten Ergebnisse erzielt. Die Versuche wurden bei Wasserparastat mit Wasser als Gas durchgeführt. Gas wurde in Abregelung von Druckluft oder dergl. (nicht auf handhaben) verwendet.

- 1) Die Versuche wurden mit Wasserparastat durchgeführt.
- 2) Nach Literatur: Die Gasverteilung durch Glasfritte wird durch die Porengröße und die Dicke der Fritte beeinflusst.
- 3) Die Versuche wurden bei Wasserparastat mit Wasser als Gas durchgeführt.



rechte  
links  
unten  
oben

Bei der Verwendung ...  
eine gute gleichmäßige ...

- 1) Die ...
- 2) ...
- 3) Die ...

036

Ergebnisse auf einem geometrischen liegenden Saugofen von 72 Länge ( = 4 x 18 m ) und ca. 80 cm Durchmesser, dem die ...  
ein oder mehrere liegende Schaurohre zugeführt wird, ...  
nich bei 700 mm Gesamtdruck mit einer ...  
die folgenden für eine gleichmäßige ...  
Mindestmengen:

- 1) für eine Schaurohroberfläche von 15 m<sup>2</sup> : 45 000 ckm  
( Schaurohr von 72 m Länge und einem Durchmesser von ca. 7 cm )
- 2) für eine Schauoberfläche von 30 m<sup>2</sup> : 90 000 ckm.

In ersten Falle, d.h. bei einem Durchmesser des Schaurohres von knapp 1/10 des Ofendurchmessers, ist die Gasmenge demnach gerade von der für eine ...

Da man für kleinere ...  
unter 5 cm ...  
man Ofenrohre von ...  
Volumen von 3-4 Liter/s ...  
eine gleichmäßige ...  
möglichste Ofenvolumen für ...

Dr. K. ...  
Reitz

TITLE PAGE

5. Liegende Ofen.  
Horizontal ovens.

Trans Nos. 637 - 648a



637  
Berichtigung.

Betrifft: Bericht Schappert vom 6. Oktober 1944  
Nr. 22 8421 über

Liegende (fan.

Auf Seite 2, Unterteilung 1.) Verwendung eines  
Rührers, 1. Absatz, Zeile 4

sind die Worte "nur etwa"  
zu streichen und zu  
ersetzen durch "unter"

Vorzimmer Dir. Dr. Gier.







... die mit einer Neigung von nur 70 Grad zur Horizontalen aufgestellt waren. Das System hatte eine 1400 ltr. Reaktionskammer. Diese Anordnung ergab gegenüber dem verschütteten Ofen ungewöhnlich hohe Abfallabgaben (24% Abfall) gegenüber 1% in einem gewöhnlichen Ofen. Die schlechte Leistung (0,2% Abfall) ist hier in ungenügender Verteilung des Reaktionsmittels auf den Reaktionsraum zu erklären.

In diesen Zusammenhängen wird auch der Versuchung der Abfallabgabe im Falle von 3. 2. 1. mit dem Einbau von Rohren in der Reaktionskammer und Verbindung dieser Rohren mit einem Schlangensystem Erwähnung gemacht.

639

Hintereinanderanschließung von Hochdruckrohren (Abb. 4.39). Die Fallhöhe wurde durch schiefen Verlauf der Rohre in der Reaktionskammer zum Ziele zu gelangen.

### 3.) Einbauten von Rohren

In Modellversuchen unter Verwendung von Luft und Wasser in einem wie die den Strömungsverhältnissen der Reaktionskammer entsprechenden 700 ml Reaktionskammer zeigte sich, dass bereits wenige cm Rohre im Eintrittsstelle Gas und Flüssigkeit sich trennen. Es wurden für weitere Versuche angegeben, dass die Rohre, die parallel zur Achse der Reaktionskammer verlaufen, die Flüssigkeit nicht unterteilt. Gas und Flüssigkeit wurden durch die Rohre parallel zu den Rohren nach unten abgeführt und in die Reaktionskammer ein, wobei es sich als besonders vorteilhaft erwies, die Rohre durch diese, insbesondere solche, die horizontal abgehen, weiter austreten zu lassen. Hierdurch wurde einwirkende Luft durch die Rohre erzielt, die auf eine Strecke von ca. 10 cm reicht.

Als Hauptursache dieser Abweichung sind die geringe Druckdifferenz, die Druckdifferenz des gesamten Systems (Druckdifferenz einer rechteckigen Reaktionskammer gegenüber einer 10 cm hohen Rohrleitung) (Materialschwerkraft) bei einem Rohrdurchmesser von 1 cm zu berücksichtigen. Die Rohre sind bei Verwendung von Wasser zu prüfen. Insbesondere sind die Versuche darauf zu achten, dass die Rohre, die in die Reaktionskammer einströmen, weitergeführt werden. In der Reaktionskammer ist die Flüssigkeit nicht weitergeführt zu lassen, sondern die Rohre weiterzuführen.

### 4.) Arbeiter mit belüfteter Reaktionskammer

Es wurde rechnerisch überprüft, ob der Luftdruck in einer Reaktionskammer bei einer in der Reaktionskammer verbleibenden Luftmenge eine kritische Reaktionskammer erreicht, dass sich die Reaktionskammer für die Reaktionskammer belüftet werden muss. Die Reaktionskammer muss mit Wasserstoff in der Reaktionskammer belüftet werden. Die Reaktionskammer muss mit Wasserstoff in der Reaktionskammer belüftet werden. Die Reaktionskammer muss mit Wasserstoff in der Reaktionskammer belüftet werden.

wird. Die Reaktionskammer muss mit Wasserstoff in der Reaktionskammer belüftet werden. Die Reaktionskammer muss mit Wasserstoff in der Reaktionskammer belüftet werden. Die Reaktionskammer muss mit Wasserstoff in der Reaktionskammer belüftet werden.

### 5.) Reaktionskammer

Das Fehlen der Reaktionskammer muss mit Wasserstoff in der Reaktionskammer belüftet werden. Die Reaktionskammer muss mit Wasserstoff in der Reaktionskammer belüftet werden. Die Reaktionskammer muss mit Wasserstoff in der Reaktionskammer belüftet werden.

### 6.) Verwendung von Rohren

In Reaktionskammer stehen die Rohre parallel zur Achse der Reaktionskammer. Die Rohre sind bei Verwendung von Wasserstoff in der Reaktionskammer belüftet werden. Die Reaktionskammer muss mit Wasserstoff in der Reaktionskammer belüftet werden.

640

partee Rohre (Schaumplatte) ist die Flüssigkeit abströmen lassen. In drucklosen Modellversuchen mit Luft und Wasser wurde die geringste Gasmenge pro cm<sup>2</sup> Schaumplatte ermittelt, bei der eine gleichmäßige Gasverteilung bei beginnender Turbulenz der Gasströmung erreicht wird. Die rechnerische Übertragung auf die Verhältnisse in großtechnischen Anlagen ergibt, dass die Schaumplattenoberfläche vergrößert werden muss. Es muss jedoch noch untersucht werden, wie diese Übergrößen erreicht zu werden. Für die Reaktionskammer muss die Reaktionskammer mit Wasserstoff in der Reaktionskammer belüftet werden. Die Reaktionskammer muss mit Wasserstoff in der Reaktionskammer belüftet werden.

Es ist möglich, dass die durch Schaumplatte oder Rohre verursachte Reaktionskammer bei der Reaktionskammer belüftet werden. Die Reaktionskammer muss mit Wasserstoff in der Reaktionskammer belüftet werden. Die Reaktionskammer muss mit Wasserstoff in der Reaktionskammer belüftet werden.

### 7.) Reaktionskammer

Die Wärme kann in einem Reaktionskammer durch die Reaktionskammer belüftet werden. Die Reaktionskammer muss mit Wasserstoff in der Reaktionskammer belüftet werden. Die Reaktionskammer muss mit Wasserstoff in der Reaktionskammer belüftet werden.

In Betracht kommt:

- 1) Reaktionskammer
- 2) Reaktionskammer
- 3) Reaktionskammer

Die Reaktionskammer muss mit Wasserstoff in der Reaktionskammer belüftet werden. Die Reaktionskammer muss mit Wasserstoff in der Reaktionskammer belüftet werden. Die Reaktionskammer muss mit Wasserstoff in der Reaktionskammer belüftet werden.







1952







Bruchteil ermittelt. Durch ...  
 klassenmäßig zu verfahren, ...  
 eine ... gerechnet zu werden ...  
 der Gasen im Brennstoff ...  
 Kunden, die ...  
 länger ...  
 Bei ...  
 ...  
 ...  
 ...

Man sieht, ...  
 ...  
 ...

Beispiel (York ...) 045

Durchsatz Brennstoff	40 000	0,1	4 000
Durchsatz Feinschiefer	40 000	0,1	4 000
Gas zur Bräunung	10 000	0,1	1 000
entsprechend			
Betriebsgas	30 000	0,1	3 000
Kalorien			
entsprechend			
Gegenüber ...			
entsprechend			
Wärmewert ...			
Brennstoff-Gas-Gemisch	40 000	0,1	4 000
	10 000	0,1	1 000
Wärmeleistung	10 000	0,1	1 000
Wärmeleistung durch Abstrahlung			
von 490° ...			
durch ...			
entspricht einer ...			
Wärmewert ...			
Van-De-Waals ...	20 000	0,1	2 000
ist	10 000	0,1	1 000
Wärmewert des ...	10 000	0,1	1 000

Aufklärung des ...  
 Der ...  
 Wärmewert von ...  
 40 000 · 0,1 = 4 000  
 10 000 · 0,1 = 1 000  
 25 000 kwh/t

1) bei ...  
 höhere ...



Es ergibt sich das nebenstehende Temperaturfeld  
Bei  $\Delta T = 110^\circ$   
und  $K = 170 \text{ kcal/m}^2 \cdot ^\circ\text{C} \cdot \text{h}$   
ist eine Beheizungsfläche  
 $F = 420 \text{ m}^2$  erforderlich.

Der bisherige Bündelregenerator ist hinsichtlich der Wärmeabfuhr  
sich ergab die kleinen Strömungsgeschwindigkeiten (ca.  $0,5 \text{ m/sec}$ ) unbrauchbar.

Es kann daran gedacht werden, kostengünstiger als bisherige Regeneratoren  
wie sie bereits früher für  $1000 \text{ m}^3$  Luft pro Stunde verwendet wurden.  
Deshalb ist eine vierfach gestaffelte Bauweise  
der hohen Strömungsgeschwindigkeit vorzuziehen.

Brillenzahl  $Br = 90$   
Drehzahl  $n = 100 \text{ U/min}$

Die gestreckte Länge der Schläuche beträgt  $100 \text{ m}$ .

Aufheizung des Erzes in geschichteten Vorwärmern

Der Erz muss von  $400$  auf  $450^\circ$  weiter aufgewärmt werden, was  
in einem geschichteten Vorwärmer geschieht. Die Wärmeabfuhr  
von  $29.100 \cdot 50 = 1.455.000 \text{ kcal/h}$

benötigt.

Bei nebenstehendem Temperaturfeld  $\Delta T = 100^\circ$

also  $\Delta T = 100^\circ$   
und  $K_{\text{inner}} = 100 \text{ kcal/m}^2 \cdot ^\circ\text{C} \cdot \text{h}$   
wird eine Fläche  $F_1 = 1500 \text{ m}^2$  erforderlich.

Die gestreckte Länge der Hochdübeln beträgt  $500 \text{ m}$ .

Die Hochdübeln ( $50 \text{ mm}$ ) können in einem geschichteten Vorwärmer  
bracht werden, wie er z.B. von  $1000 \text{ m}^3$  Luft pro Stunde  
wird.

Die mittlere Strömungsgeschwindigkeit ( $90 \text{ m/min}$ ) ist  
hinreichend.

Aufheizung des Betriebsgas

$30.000 \text{ m}^3/\text{h}$  Betriebsgas muss auf  $180^\circ$  aufgewärmt werden.  
 $3.300 \text{ kcal/h}$ . Die Aufheizung erfolgt am besten in einem  
das mit  $270^\circ$  die Hochregeneration. Die Wärmeabfuhr  
Dabei wird das Gas abnehmend die Temperatur

$\Delta T = 120^\circ$  bei einer Fläche

$F = 440 \text{ m}^2$

auf  $180^\circ$  aufgewärmt.

Die weitere Aufheizung erfolgt in einem geschichteten  
Abchiller.



Nach nebenstehendem Temperaturbild ist

bei  $T_1 = 135^\circ$

und  $K = 90$

eine Fläche von  $F = 110 \text{ cm}^2$

erforderlich.

Für beide Regenerationsschlangen konnte ein Rohr mit einem Durchmesser von  $\phi = 100 \text{ mm}$  gewählt werden, was

für den Abzug ein  $45^\circ \text{ Rohr}$

für das Betriebsgas ein  $90^\circ \text{ Rohr}$

Die Endaufheizung des Betriebsgases von  $100^\circ$  auf  $135^\circ$  erfolgt durch ein in einem geschützten Vorheizofen, der ebenfalls aus dem Regenerationsapparat untergebracht werden kann. Die den Vorheizofen mit  $100^\circ$  vorkommende Rauchgaswärme sollte mit Wärmerückgewinnung von  $100^\circ$  auf  $135^\circ$  genutzt werden.

Dann ergibt sich folgendes Temperaturbild:

bei  $T_1 = 130^\circ$

und bei  $K_1 = 150$

ergibt sich  $F = 18 \text{ cm}^2$

entsprechend einer gestrichelten Länge von

$L = 200 \text{ cm}$

Die Gesamtzusatzwärme beträgt daher

1. Kreisvorheizofen	1,8	100	Kcal/h
im Betriebsgasvorheizofen	1,8	100	Kcal/h
zusammen rund	3,6	100	Kcal/h

Eine weitere Verkleinerung des Vorheizofens ist durch die durch den erhöhten Materialaufwand und ist daher nicht wirtschaftlich.

Diese relativ niedrige Wärmeleistung entspricht dem etwa 1/100ten der mit weitgehender Mechanisation (Dünnwalzwerk) und mit weitgehender technischer Apparatur (Doppelschlangen) erkaufte Leistung.

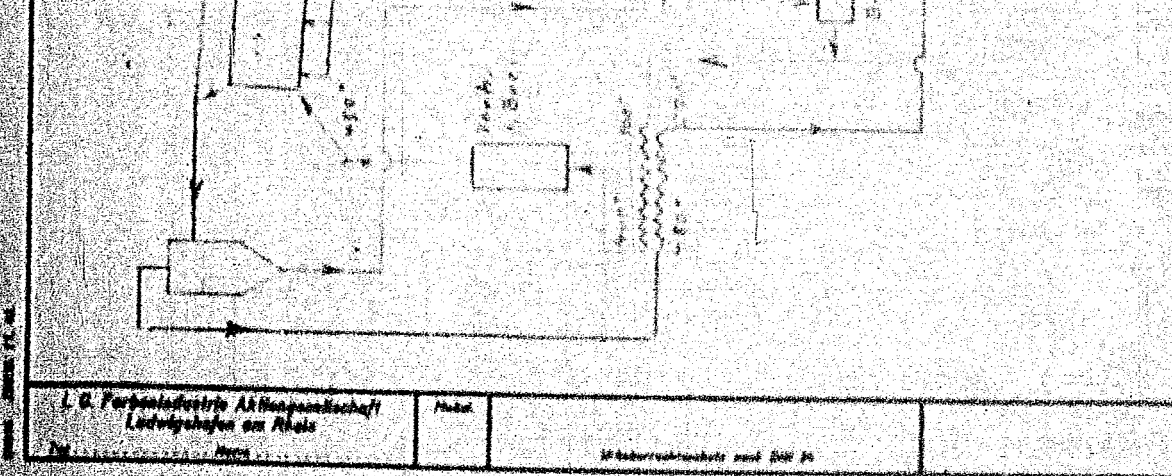
#### Zusammenfassung:

Es muss in einem größeren Versuchsmaßstab geprüft werden, ob die liegende Ofen Bauweise hinsichtlich Gewertergebnis, des Aufwandes an schwermetallenen technischen Teilen, des Aufwandes, welcher für die Gasmenge ist, um die angegebenen Schwierigkeiten zu vermeiden, im Vergleich mit der stehenden Bauweise auf seine Brauchbarkeit hin zu prüfen.









TITLE PAGE

6. Versuche in liegenden Öfen und Reaktionschlangen.  
Experiments in horizontal and coil ovens.

Frame Nos. 649 - 652

Liegende Öfen: Anlage II.

A) Versuche im liegenden Ofen.

Bei Uhde wurden längere Zeit Hydrierversuche mit liegenden Öfen durchgeführt und zwar in Anlehnung an die Anlage in Pulaburg-Meiderich unter Verwendung eines Schaufelrührwerks. Nach Überwindung der Stopfbüchenschwierigkeiten wurden Öfen mit 50 Ltr. bis 50 atm mit Rührwerk betrieben. Die auftretenden Schwierigkeiten waren folgende:

1. Abstreifen der Festbestandteile unter allmählicher Verkokung dieser Teile. Alle nicht vom Rührer dauernd bestrichenen Flächen setzten solange an, bis diese Stellen in den Bereich des Rührers gelangten.
2. Das Rührermaterial und auch die der Reibung unterworfenen Bauteile waren starkem Verschleiß ausgesetzt; besonders die Zapfen und Zwischenlager mussten oft erneuert werden.
3. Die Gas-Flüssigkeitsverteilung blieb unbefriedigend, trotz laufender Verbesserungen der Rührerkonstruktionen.

Die beste Gasverteilung wurde mit folgendem Glockenrührprinzip erreicht. Führt man ein Gefäß mit Flüssigkeit und lässt einen Rührer so schnell laufen bis die Schwerkraft der Flüssigkeit überwunden ist, so legt sich die Flüssigkeit als Mantel des Ofenmantels an, das Gas befindet sich im Innern dieser Flüssigkeitsschicht. Verhindert man durch glockenförmige Ausbildung der Rührerarm die geradlinige Gasbewegung im Innern dieses Zylinders, so tritt es bei jedem Glockenwiderstand durch die Flüssigkeit hindurch und über den Glockenboden wieder in das Innere zurück und zwar in Form kleiner Blasen; die Ränder der Glocken sind deshalb gekrümmt, wodurch die austretenden Gasblasen in feine Bläschen verteilt werden.

Im Modellversuch lässt sich dieses Prinzip sehr schön demonstrieren.

Das Prinzip ist sowohl im stehenden wie im liegenden Gefäße brauchbar.

Dieser Rührer benötigt grössere Drehmomente wie ein normales Rührwerk; der Verschleiß im Innern des Reaktionsgefäßes besonders an Lagern war entsprechend höher; die Reaktionsgefässe wurden deshalb aufgegeben zugunsten von Reaktionschlangen, obwohl die Versuchsergebnisse damit nicht unbefriedigend waren.

B) Unvollständige Hydrierung in Reaktionschlangen.

Die bei Uhde begonnenen Schlangenversuche wurden in den Jahren 1940/41 fortgesetzt zur Herstellung von Fränk-Bitumen durch unvollständige Hydrierung. Die Hydrierung in normalen Schlangen hat folgende Mängel:

*Offen liegend  
Reaktionsofen  
mit Rührwerk*

649

943







1. Der Materialfluss ist ungleichmäßig, die Rohre füllen sich allmählich mit Flüssigkeit und werden dann durch den Gasdruck stückweise wieder entleert (bei stehender Anordnung besonders auffällig).
2. Die Gas-Flüssigkeitsverteilung ist schlecht, das Gas kommt in dieken, den ganzen Rohrquerschnitt ausfüllenden Blasen durch die Röhren und drückt die Flüssigkeit vor sich her.
3. Die Materialansätze sind stärker als bei normalen Ofen, weshalb nur kurze Betriebsperioden zustande kommen.

Um diese Überstände zu beseitigen, wurden die Rohrabschnitte durch düsenartige Verengungen unterteilt; es entstehen so Strecken besonders hoher Geschwindigkeit, welche die großen Gasblasen in kleine Bläschen zerlegt, die Gasverteilung hält auf eine Strecke von 1 - 2 m an, wie an Modellversuchen festgestellt werden konnte; der Materialfluss wird gleichmäßig und der Umsatz etwa derselbe wie bei einem Kapazitätsfen.

Es konnten mit einer solchen Anordnung in Hochdruckröhren von 10 mm Licht, Seite mit 2 Düsenstrecken von je ca. 30 cm Länge und 3 mm Licht, Seite auf je 6 m Rohr Versuche bis 14 Tage gefahren werden, obwohl in den normalen Röhren nur Geschwindigkeiten von ca. 10 cm vorhanden waren. Auf 1 kg Kohle = 2 kg Bröl nur 0,5-1,6 cm Gas bei 300 atm. Die Gesamtschlange war ca. 300 m lang und befand sich in einem mit Umluftgas beheizten Ofen, der auf ca. 21 MW gehalten wurde.

Wenn höhere Gasengen also a.B. wie bei normalen Hydrierung 2:1 Gas : Kohle verwendet werden, wird dieser Schlangenofen auch unempfindlicher und in liegender Anordnung brauchbar. Störungen sind hauptsächlich entstanden durch Unterbrechungen im Materialfluss, z.B. Stromausfall, gegen die ein Röhrenofen immer empfindlicher bleibt wie ein Kapazitätsfen. Beim Ausbau konnte ferner festgestellt werden, dass die düsenartigen Geschwindigkeitstrecken stärker erodiert waren, was aber durch Verwendung verschleißfester Austauschdüsen (Ferrosilicium, Siliciumcarbid) weitgehend behoben werden könnte.

Es ist aber trotz der grossen Verbesserungen, die der Düsen-Röhrenofen gebracht hat, nicht zu erwarten, dass vollkommen dieselbe Menge an neugebildetem asphaltfreiem Öl erreicht wird wie bei einem Kapazitätsfen, da die Gasweglänge und damit auch die Verweilzeit für das fertiggebildete Produkt immer um ein vielfaches höher liegt wie bei einem Kapazitätsfen gleichen Volumens.

#### 0. Fällhydrierung in Reaktionsgeschlangen.

Die Versuchsbedingungen für die Herstellung von Primärbitumen in Schlangenöfen sind insofern günstig, als nur Temperaturen bis maximal 440° (Wandtemperatur bei Aussenbeheizung) und ein verhältnismässig kleiner Wasserstoffpartialdruck benötigt wird. Die Materialbeanspruchung lag also durchaus innerhalb der für einen ungeschützten Werkstoff normalen Grenze.







TITLE PAGE

7. Über Erfahrungen mit Schaumplatten.  
On experiences with porous foam plates.

Frame Nos. 653 - 686

Hochdruckvers.

Über Erfahrungen mit Schaumplatten

-853-

Bei den Dampfdruckversuchen der Syntheschlurn wurden umfassende Versuche mit Schaumplatten aus Zweck einer guten relativen Gasverteilung, auf die es hier besonders ankommt, ausgeführt. Über die dabei gewonnenen Erfahrungen soll hier berichtet werden.

Verschiedene Gasverteilungsmittel

Drei verschiedene Verfahren zur intensiven Gasverteilung wurden angewandt:

- 1) Schaumplatten,
- 2) Düsen,
- 3) Schnelle Rührung mit Hochrührern.

Vorwegnehmend sei gesagt, daß nur Schaumplatten voll befriedigten. Die Versuche mit Düsen wurden mit Düsen feinsten Bohrmaßes, die antiparallel standen und leicht aufwärts geneigt waren, wodurch die Flüssigkeit in eine Zirkularbewegung versetzt wurde. Es war nicht möglich mit Düsen wirklich feine Blasen zu erzeugen. Offenbar kommt dies daher, daß bei Düsen mit erheblichen Gasgeschwindigkeiten gearbeitet werden muß und daß die Flüssigkeit keine Zeit findet sich hinter dem Gassstrom genügend schnell zu schließen und so kleine Blasen zu bilden. Tatsächlich wachsen die Blasen mit der Auströmungsgeschwindigkeit. Vergleicht man damit die Schaumplatte, so stellt sie eine Unmenge kleinster Kanäle dar, wobei naturgemäß nur ein einziger Gassstrom durch jeden einen Kanal sich hindurchbewegt. Deshalb entstehen hier kleinste Gasbläschen, die allerdings auch größer werden, wenn durch erhöhten Druck eine größere Gassenge durch den Stein hindurchgedrückt wird.

Bei der Gasverteilung mittels Hochrührer wird es vorgezogen, daß in einem senkrecht stehenden Zylinder ein senkrechter sich schnell drehender achselaler Hochrührer die Flüssigkeit in rascheste Rotation versetzt, wobei sich ein achselaler Gasschlauch bildet, der bis zu den Rührerflügeln herabreicht und aus Einlöchern von Gas in die Flüssigkeit in feinsten Bläschen führt. Diese Art der Gasverteilung hat sich in kleineren Öfen



Vom Erhitzen von mit Schmelzmitteln

*Handwritten signature*

Bei den Hauptanwendungen der Synthesedünere, werden gewöhnlich Ferrosulfid als Schmelzmittel zum Zweck einer aus-  
reichenden Flüssigkeit, auf die es hier besonders ankommt,  
angewandt. Hier sind dabei gemessenen Erfahrungen soll hier be-  
achtet werden.

Technische Schmelzmittel

Drei verschiedene Verfahren zur Inertierung von  
Schmelzmitteln werden angegeben.

- 1) Schmelzplatten,
- 2) Düsen,
- 3) Schmelzeinleitung mit Rührern.

Es ist zu bemerken, dass nur Schmelzplatten voll  
ausreichend, die Versuche mit Düsen wurden mit Düsen feinsten  
Schmelzmittel, mittelstufen, starker und leicht aufwärts gerichtet  
werden, wobei die Flüssigkeit in eine Zirkularbewegung versetzt  
wird. Es war nicht möglich mit Düsen wirkliche feine Blasen zu  
bilden. Es ist daher nicht ohne Grund, dass bei Düsen mit erheblichen  
Schmelzmitteln im wesentlichen werden auf und auf die Flüssigkeit  
wird. Die Flüssigkeit fließt hinter dem Gasstrom genügend schnell zu  
schmelzen, dass es keine Blasen zu bilden. Tatsächlich wachsen  
die Blasen mit der Austrittsgeschwindigkeit. Vergleicht man y  
mit der Schmelzplatte, so stellt sie eine dünne kleinster Schmelz-  
mittel dar, während nur ein einziger Gasstrom durch geht. Ein  
solcher wird durch hindurchgeht. Deshalb entstehen hier kleinste  
Blasen, die allerdings auch größer werden, wenn durch erhöh-  
ten Druck eine größere Gasmenge durch den Stein hindurchgedrückt  
wird.

Bei der Gasverteilung mit 10 Rührern wird es ver-  
fahren, dass in einem senkrecht stehenden Zylinder ein senkrechter  
Gasstrom, bestehend aus mehreren schalen Rührern die Flüssigkeit  
in vertikale Schichten versetzt, wobei sich ein schalen Gasstrom  
bildet, der bis zu den Rührerflügeln herabfällt und  
an Rührern von oben in die Flüssigkeit in feinsten Bläschen  
geht. Jeder Art der Gasverteilung hat sich in höherem Ofen



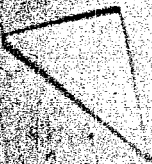
bis zur Größe von 5 l gut bewährt. In einem 800-l-Ofen wurde die Flüssigkeitszirkulation schon so heftig, daß sie nur Abwechslung von in der Flüssigkeit suspendiertem Kontakt /ichte.

Die Versuche mit Schmelzplatten.

Die Versuche mit Schmelzplatten wurden mit solchen keramischer Herkunft gemacht. Besonders bewährte sich die Kombination Sand-Glas. Bei diesen wurden feine Sandkörner durch Glas im Schmelzfluß verklebt, wodurch eine mechanisch widerstandsfähige Platte mit sehr feinen Poren erhalten wird. Für die vorliegenden Zwecke bewährte sich die Porenweite 0,1 und 0,2 mm, während 0,2 mm schon zu große Blasen gab. Die Platten werden in Dicken von 40 und 50 mm angewandt. Sie waren stabil genug um den gewöhnlichen Druckdifferenz von 0,5 - 1 at, die bei Strömungen auf mehrere Atmosphären ansteigen konnte, zu widerstehen. Allerdings wurden die Platten bei größerem Durchmesser - in einigen Fällen wurden die kreisrund geschnittenen Platten bis zu 800 mm Durchmesser gebraucht - mit einem genau angefertigten Korb von Eisenstäben armiert. In einigen Fällen haben, wohl durch Druckstauungen veranlaßt, Sprünge in den Platten vor. Man kann jedoch mit einer guten Platte ohne merkliche Leistungserminderung mehrere Monate arbeiten.

Verstehen aus natürlich werden, daß etwa durch Blasen ein umgekehrtes Druckgefälle an der Platte eintritt, wobei aus den darüberstehenden Dampf feste Teilchen, z.B. Kontakt, in die Poren der Platte gedrückt werden können. Nicht selten wird selbst dann eine Platte nicht unbrauchbar, sondern sie kann noch weiter gebraucht werden.

Die dichte Verbindung der Platte mit dem Ofen macht unsre größere Schwierigkeiten, je höher die Arbeitstemperatur ist. Dann die Ausdehnung von Eisen und keramischen Material ist verschieden. Bewährt haben sich Packungen aus Asbest. Die Platte wird dabei nicht zylindrisch sondern schwach konisch geschnitten. Daran wird Asbest oder ein Asbesthaltiges Material selekt und mit einem genau daraufpassenden Ring festgesegelt. Dabei ist große Sorgfalt nötig um die Bildung kleiner Leaks in der Dichtung, die zur Entstehung größerer Blasen führt, zu vermeiden.





In unserem Falle wurde...  
gewandt. Es ist klar, dass die...  
die um eine... erreicht,...

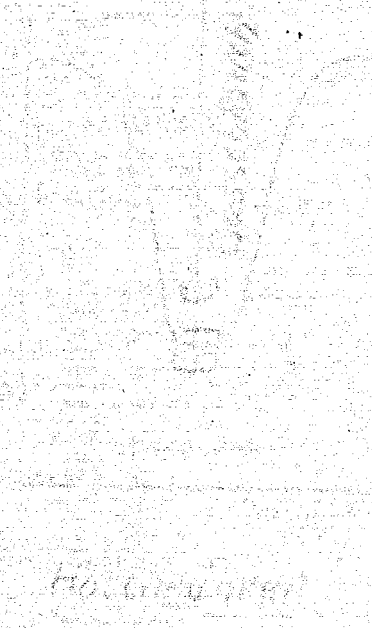
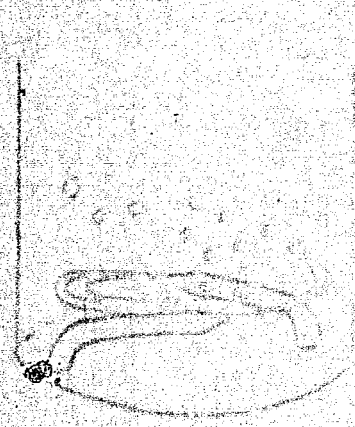
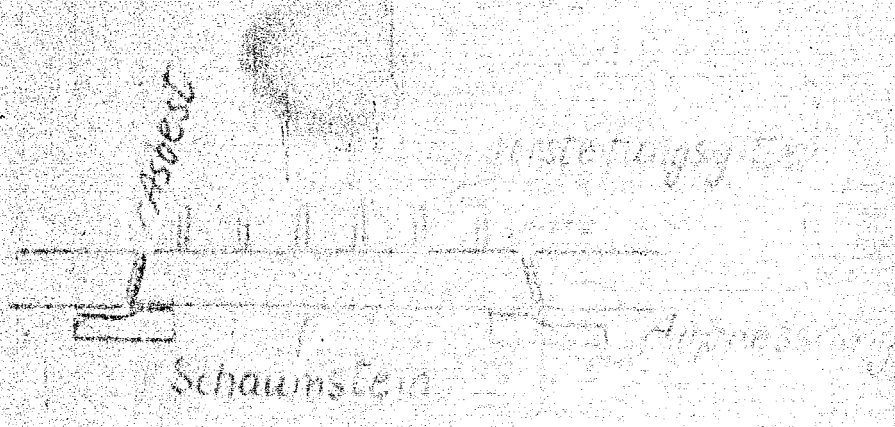
Die Schwerkraft...  
in vorliegender...  
durch eine...  
steht die...  
Materialien...  
bringt. Da in...  
wurde, so...  
der...  
wegen der...  
terz...  
möglich...  
folged...  
Scheit...  
Metall

Der...  
überall...  
nicht...  
nicht...  
hat...  
Einstellung...  
gehehen

...  
weiter...  
nicht...

Bei...  
nung...  
eignet...  
Hochzeit...  
Lohn...  
Lohn...





TITLE PAGE

8. Über den Einfluss von Dichteänderungen  
 strömender Medien mit horizontaler Bewegungs-  
 komponente auf den Verlauf der Strömung.  
 On the effect of varying density of flow-  
 ing media with horizontal movement com-  
 ponents on the course of the flow.

Frame Nos. 657 - 678

App. (B)

Handwritten signature or mark at the bottom right.



Hochdruckvers.  
(Synth.)

Ludwigshafen, 6.5.75, Okt. 1946.

Über den Einfluss  
von Dichteänderungen strömender Medien mit horizontaler Bewe-  
gungskomponente auf den Verlauf der Strömung.

Einführung.

Bei den meisten Reaktionen in porösen oder zelligen Medien finden Dichteänderungen statt, die manchmal beträchtliche Ausmaße erreichen. Geht die Reaktion in horizontalen Rohr vor sich, sinkt so kann neben der Horizontalströmung durch die unterschiedliche Dichte noch eine senkrechte Bewegungskomponente eintreten, was unter Umständen zu unerwünschten Folgen führt, die das unten beschriebene Beispiel aus der Praxis zeigt.

Beispiel der Störung eines Reaktionsablaufs durch  
Änderung der Gasdichte.

Bei Versuchen der Kohlenwasserstoffsynthese aus CO- $H_2$  wurde aus Gründen, auf die hier nicht näher eingegangen werden soll, ein Ofentyp folgender Konstruktion ausprobiert. In einem senkrechten Ofen war der Kontakt als senkrechter Zylinder untergebracht. Das Gas sollte von Inneren des Zylinders radial nach außen strömen. (S. unten die Zeichn.) Durch ein verschleißbares Thermelement konnte in jeder Höhe die Temperatur des Kontakts gemessen werden.

Es ergab sich nun die überraschende Tatsache, dass im unteren Teil des Ofens keine Reaktionswärme nachzuweisen war, während oben Wärmespitzen auftraten, die das zulässige Maß überstiegen. Es mußte der Hauptteil der Gasströmung durch den oberen Teil des Kontakts gehen und unten praktisch keine Strömung von innen nach außen mehr vorhanden sein.

Eine Erklärung gab eine Betrachtung der Dichteänderung des Gases. Durch den Verbrauch des größten Teils des Wasserstoffs und das Auftreten von Kohlenwasserstoffen und höheren Kohlenwasserstoffen war die Dichte des Gases auf etwa das Doppelte gestiegen, so daß theoretisch außerhalb des Zylinders ein doppelt so schweres Gas wie im Inneren stand. Dadurch entstand wie in einem U-Rohr in einem Schenkel, hier also außen, ein hydrostatischer Überdruck, den das Druckgefälle entgegenstand, das durch den Strömungsabstand des von innen nach außen durch den Kontakt strö-

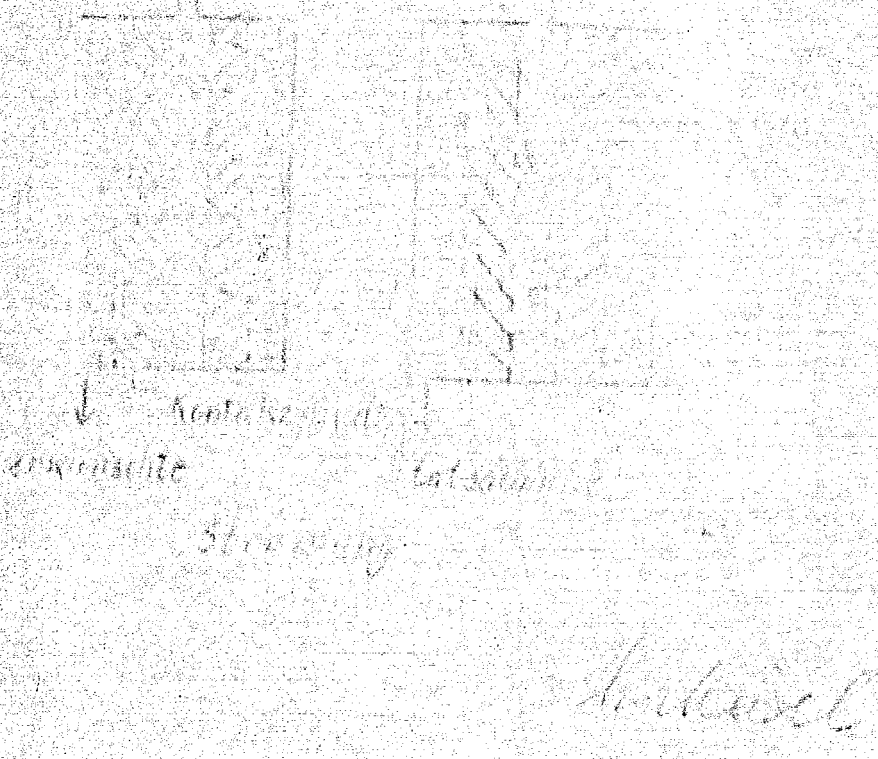


659a

Gase -2-  
kondensiert wurde. War dieser Strömungswiderstand kleiner als der hydrostatische Gegendruck - und das war im vorliegenden Beispiel der Fall -, so mußte von außen schweres Gas in den inneren Raum eintreten. Dadurch wurde aber die ganze Strömungsverteilung über den Haufen geworfen, durch den unteren Kontaktraum ging kein Gas, während durch den oberen ausfließt und dort eine unzulässig hohe Temperatur hervorrief.

Anwendung auf andere Fälle.

Eintretende Dichteänderungen wirken sich natürlich umso mehr aus, je höher der angewandte Druck ist. Im obigen Beispiel war ein Druck von 20 at zugegen. Bei höheren Drucken wird der Einfluß noch viel ausgeprägter sein. Da aber auch dann die Druckdifferenzen nur Bruchteile von Atmosphären betragen werden, während sonst bei stärkerer Strömung sich oft Strömungswiderstände von mehreren at sich ausbilden - im obigen Falle war die Gasströmung relativ langsam -, so geht aus unserer Betrachtung hervor, daß in den meisten Fällen eine Dichteänderung keinen erkennbaren Einfluß auf die Horizontalströmung ausübt. Insoweit ist bei unerklärlichen Erscheinungen im Ofen auch dahin zu prüfen, ob Störungen durch Dichteänderungen möglich sind.





TITLE PAGE

**Theoretical:**

9. Zeichnungen und Zahlenmaterial über Generation von Gas und Bräi; Zerlegung des Bräis in zwei Ströme mit verschiedener und mit gleicher Konzentration.

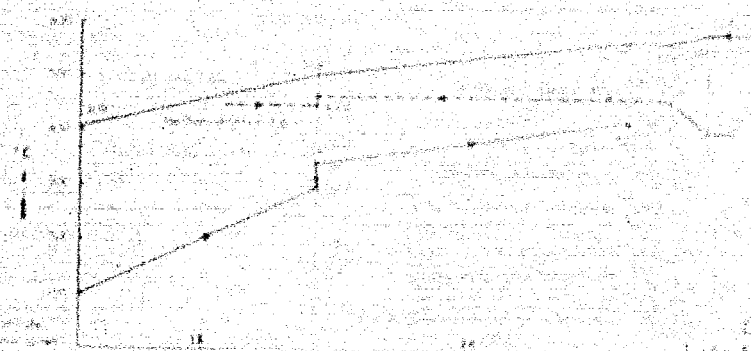
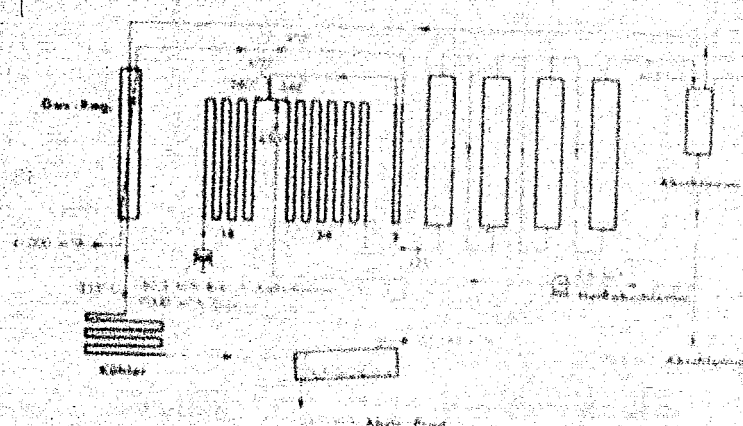
Drawings and figures on generation of gas and paste, and decomposition of paste in two streams with equal and different concentrations.

Frans No. 636

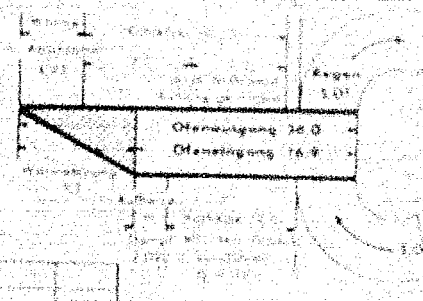


658 a

Gasregeneration



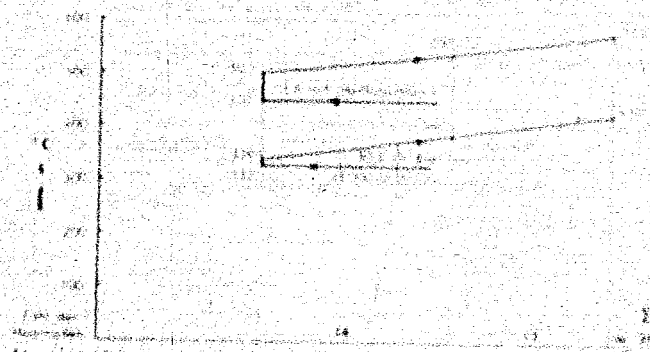
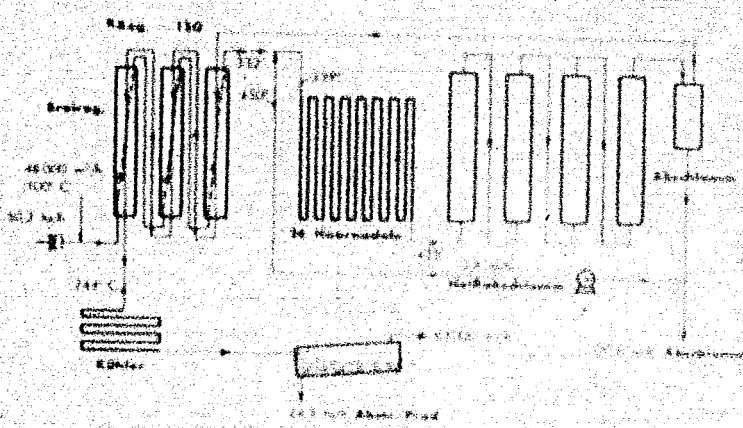
Offenlegung	
1. Reg.	1.000
2. Kohlenstaub	1.000
3. Wärme an Abkühlung	1.000
4. Abkühlung	1.000
<b>Σ</b>	<b>4.000</b>



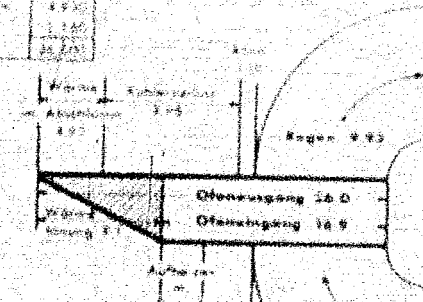
Offenlegung	
1. Aufheizen auf 130°	2.000
2. Vorheizen	2.000
3. Reg.	1.000
4. Wärmerückgewinnung	10.000
<b>Σ</b>	<b>15.000</b>

658 b

Gesamtregeneration des Breis

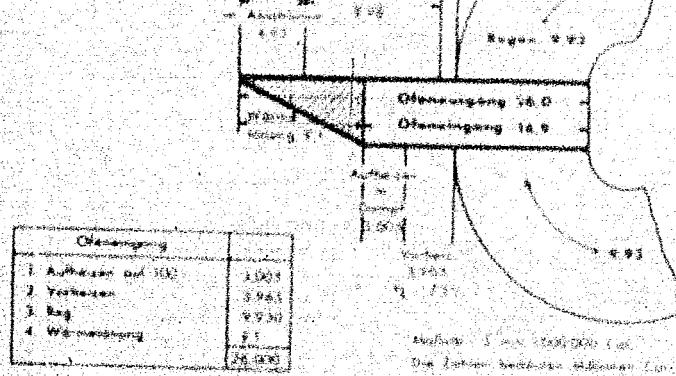


Offenlegung	
1. Reg.	1.000
2. Kohlenstaub	1.000
3. Wärme an Abkühlung	1.000
4. Abkühlung	1.000
<b>Σ</b>	<b>4.000</b>



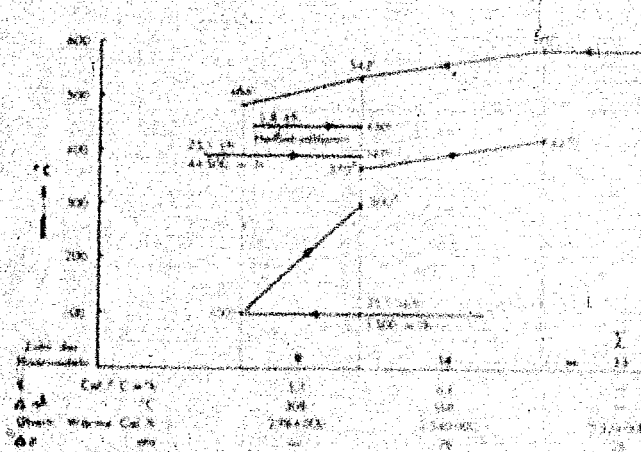
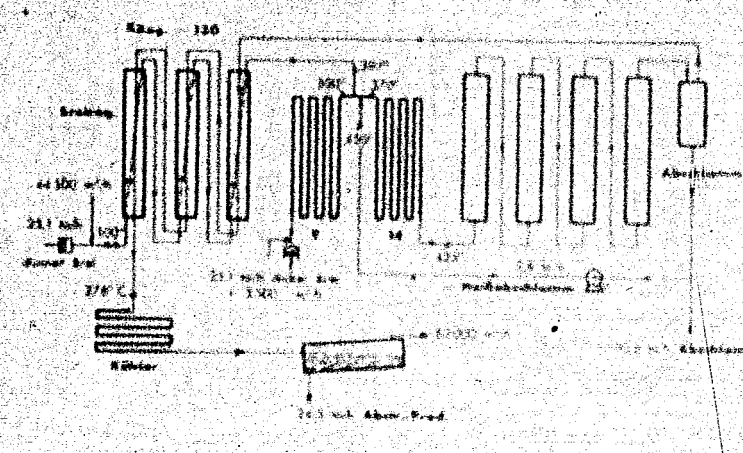
Offenlegung	
1. Aufheizen auf 130°	2.000
2. Vorheizen	2.960
3. Reg.	1.000
4. Wärmerückgewinnung	9.1
<b>Σ</b>	<b>15.000</b>



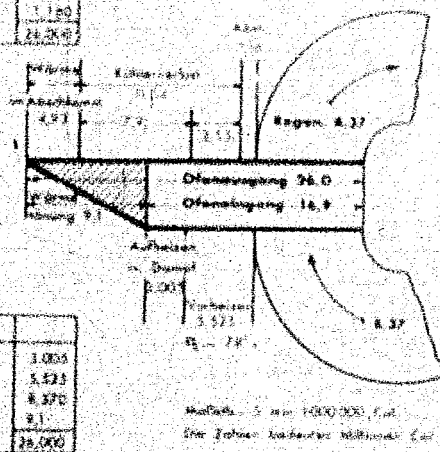


658c

Zerlegung des Breis in 2 Ströme mit verschiedener Konzentration (bei hoher Viskosität)



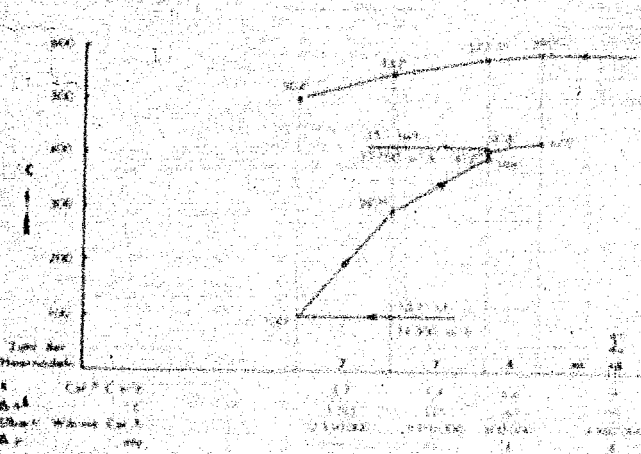
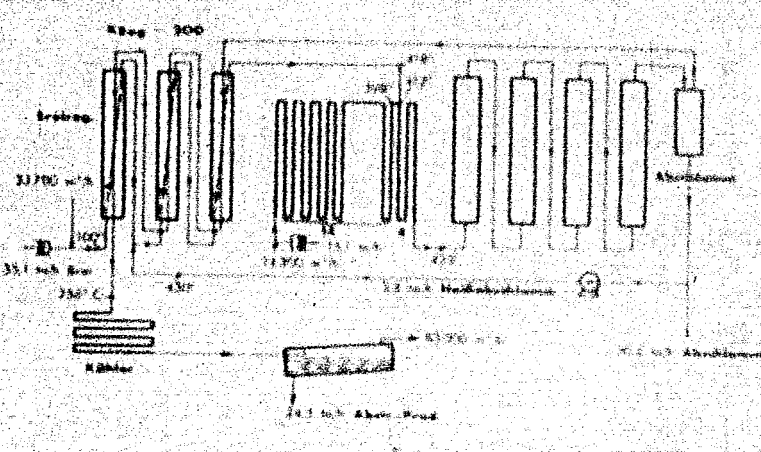
Offenlegung	
1. Reg	8.570
2. Kälteverlust	11.540
3. Wärme im Abkühlen	4.930
4. Abstrahlung	1.120
	26.200



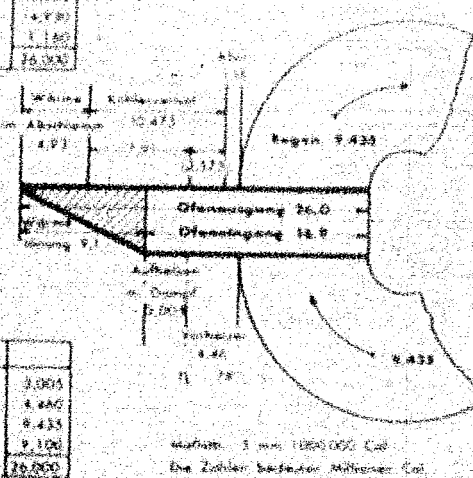
Offenlegung	
1. Reg	8.570
2. Kälteverlust	11.540
3. Wärme im Abkühlen	4.930
4. Abstrahlung	1.120
	26.200

658d

Zerlegung des Breis in 2 Ströme mit gleicher Konzentration (bei niedriger Viskosität)



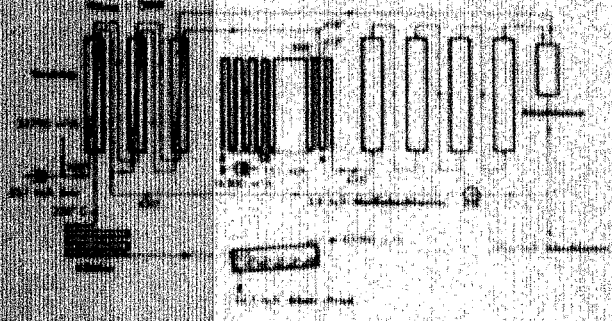
Offenlegung	
1. Reg	7.435
2. Kälteverlust	10.475
3. Wärme im Abkühlen	4.930
4. Abstrahlung	1.180
	26.000



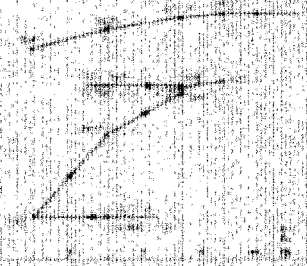
Offenlegung	
1. Aufheizen auf 100°	1.005
2. Vorheizen	5.523
3. Reg	8.370
4. Wärmeverlust	2.1
	26.000



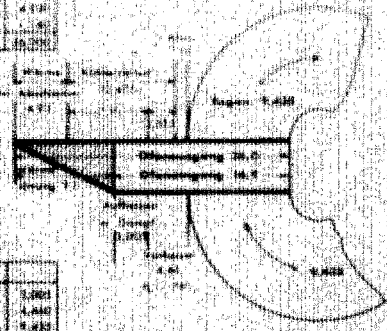
Erklärung des Strahls in 2 Stufen  
 bei gleicher Konzentration (bei niedriger Viskosität)



Spaltenbreite	Spaltenabstand
0,1	1,0
0,2	2,0
0,3	3,0
0,4	4,0
0,5	5,0
0,6	6,0
0,7	7,0
0,8	8,0
0,9	9,0
1,0	10,0



Spaltenbreite	Spaltenabstand
0,1	1,0
0,2	2,0
0,3	3,0
0,4	4,0
0,5	5,0
0,6	6,0
0,7	7,0
0,8	8,0
0,9	9,0
1,0	10,0



Spaltenbreite	Spaltenabstand
0,1	1,0
0,2	2,0
0,3	3,0
0,4	4,0
0,5	5,0
0,6	6,0
0,7	7,0
0,8	8,0
0,9	9,0
1,0	10,0

Verfasser: Dr. phil. 1881/1882/1883  
 Die Kaiserliche Technische Hochschule, Berlin



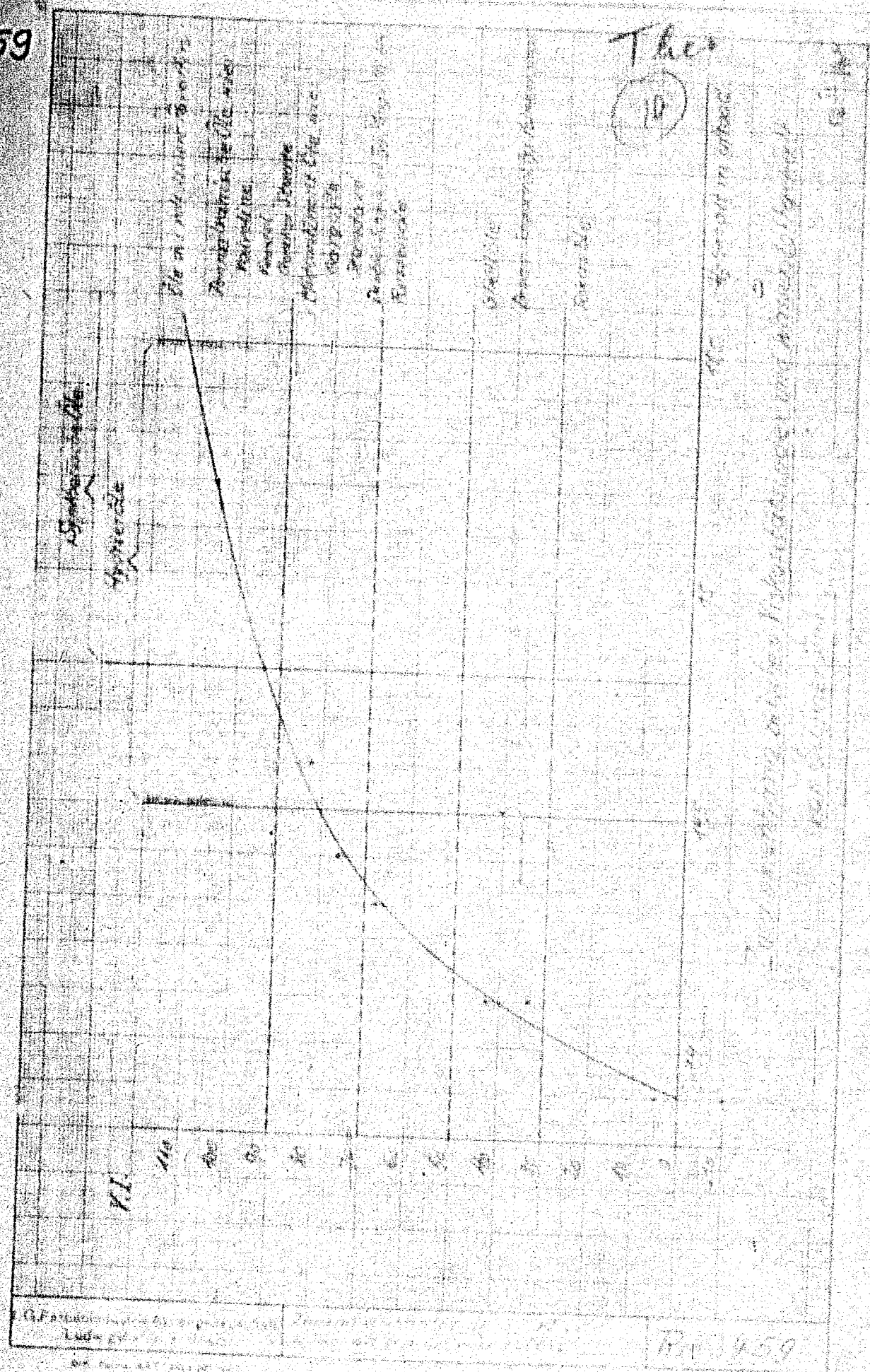
TITLE PAGE

10. Kurvendarstellung von Zusammenhang zwischen  
Viskositätsindex und Wasserstoffgehalt von  
Schmierölen.  
Curve on correlation of viscosity index  
with hydrogen content of lubrication oils.

Frame No. 669



659



TITEL PAGE

11. Viskositätsindex, Viskositätspeilöhe und  
 Viskositätssteilheit.  
 Viscosity index, viscosity peak and  
 viscosity slope.

Frame Nos. 660 - 672



A<sub>XX</sub> - T

Viskosität

4/6/44

mit U bezeichnet, wo mit der V. 100 bezeichnet werden kann

$$V. 100 = \frac{L}{H} \cdot 100$$

Alle Viskositätswerte müssen in Sabin-Einheiten angegeben werden. Für L und H haben Dean H. Davis und J. W. Reynolds angegeben, mit denen aus der Viskosität  $\eta$  des Testöls bei 100° F die Werte für L und H berechnet werden können. Die L- und H-Werte für  $\eta = 1$  sind hiernach berechnet und in der beigefügten Tabelle zusammengestellt.

Aus der Berechnungsformel geht folgendes hervor:

Stimmt der Viskositätsverlauf des Testöls mit dem des Testables überein, ist also

$$U = L, \text{ so berechnet sich } V. 100 = 100$$

Besteht Übereinstimmung mit dem Standardöl, ist also

$$U = H, \text{ so ist der } V. 100 = 100$$

Ist die Temperaturabhängigkeit der Viskosität des Testöls stärker als die des Testables, so wird der V. 100 weniger stark als beim pennywedgeischen Öl, so wird der V. 100 weniger als die plus 100 überschreiten.

2. Die Polhöhe und die Steilheit.

Eine andere Kennzahl zur Charakterisierung des Viskositätsverlaufs der Viskosität - die Viskositätssteilheit - wurde von Walther eingeführt. Es sei auf das Buch "Die Viskosität" von Walther verwiesen, in dem Einzelheiten zu finden sind. Es soll hier nur die Ecken E<sub>1</sub> und E<sub>2</sub> angedeutet werden, um was es sich bei dieser Steilheit handelt.

Im Walther-Diagramm stellt sich die Abhängigkeit der Viskosität eines Öles als Gerade dar. Die Viskositätssteilheit von Ölen gleicher Herkunft und gleicher Viskosität bei 100° F wird durch







Punkt ausmachen, der bei tiefen Temperaturen und hohen Viskositätswerten liegt. Diesen Punkt nannten Fabelius und Wilner den „Viskositätspol“ der betr. Ölsorte. Seine Höhe über der Geraden

$$\eta = 0 \text{ oder } \eta = 9,2 \text{ cSt} \text{ ist}$$

nannten sie „Polhöhe“ ( $\eta_p$ ). Da diese Wert allem Ölen gleicher Herkunft und gleicher Verarbeitung, unabhängig von ihrer Viskosität während gemeinsamer ist, wurde seine Verwendung zur Kennzeichnung der Öle präpariert.

Nach  $\eta$  des Neigungswinkels der Viskositätskurve nannten die Verfasser „Steilheit“ und bezeichneten diese mit  $\eta'$ .

2) V. I. und Polhöhe als Maßstab der tatsächlichen Viskositätsverhältnisse

In solchen Fällen, in denen das Viskositätsverhalten der Öle bei Temperaturänderungen von praktischer Bedeutung ist, werden V. I. und Polhöhe neben anderen Eigenschaften zur Beurteilung der Güte der Öle herangezogen. Man sollte sich jedoch vor einer Verurteilung der Bedeutung dieser beiden Kennzahlen hüten.

In Fällen der Lagerreibung, wo das Viskositätsverhalten der Öle bei wechselnder Temperatur eine Rolle spielt, ist vornehmlich nur das Verhältnis der kinematischen Viskositäten selbst maßgebend, denn die kinematische Viskosität bestimmt unter Zugrundelegung einer bestimmten geringsten zulässigen Schmierfilmdicke, die Reibungsverhältnisse im Lager. Auch für den Ölverlust durch das seitliche Ausweichen des Öles aus dem Lager ist die kinematische Viskosität maßgebend. Es müssen daher Klarheit darüber verschaffen, inwieweit der V. I. und die Polhöhe über die tatsächlichen temperaturbedingten Veränderungen der Viskosität Aufschluss geben können.



Als Defizienten zu berücksichtigen sind die Viskositätsverhältnisse der Öle bei Temperaturen unterhalb des Gefrierpunktes. Die Viskositätsverhältnisse der Öle sind in der folgenden Tabelle angegeben. In der ersten Spalte sind die Werte der Viskositätszahl bei 100° C angegeben, in der zweiten Spalte die Werte der Viskositätszahl bei 50° C, in der dritten Spalte die Werte der Viskositätszahl bei 20° C zusammengefasst. Die untere Spalte der Tabelle, in der die Viskositätszahl bei 20° C angegeben ist, zeigt trotz gleicher V.I.-Zahlen von 100 bis 200 eine beträchtliche Abnahme der Viskosität bei 20° C im Vergleich mit den Ölen mit V.I. 100 bis 150. Die Viskositätszahl bei 20° C ist bei Ölen mit V.I. 100 bis 150 etwa 10 bis 15 mal so hoch wie bei Ölen mit V.I. 150 bis 200. (bei 210° C) ein Viskositätsverhältnis von 100 bis 200. Die Öle von 100 bis 200 V.I. zeigen also bei 20° C eine Viskosität, die der V.I.-Zahl gleichwertig ist.

Öl-Sorte	V. I. 100 bis 150		V. I. 150 bis 200	
	210° C	100° C	210° C	100° C
R	160	2957	32	100
R	40	92,0	10	30
L	160	107,8	10	30
L	40	107,8	10	30

Man erkennt daraus, dass bei gleicher Viskositätszahl bei 100° C die Viskositätsverhältnisse der Öle auf einem anderen Niveau liegen, weil der V.I. bei 100° C nicht gleich ist. Die Viskositätszahl bei 20° C ist ein tatsächlicher Indikator für die Viskosität bei 20° C.

B. Die Polhöhe.

Wie weit ist die Polhöhe geebnet, und wie über dem Gefrierpunkt verhalten sich die Öle bei Temperaturen unterhalb des Gefrierpunktes? Es gibt einen Überblick über die Zusammensetzung der Öle auf der einen Seite und des Viskositätsverhältnisses auf der anderen Seite. Die Viskositätszahl zwischen 10 und 20° C in der Tabelle der Polhöhe für verschiedene Ölsorten auf der einen Seite und die Kurven eingetragene, auf der anderen Seite (siehe Tabelle). Man erkennt, dass trotz konstanter Viskositätszahl bei 100° C die Viskosität bei 20° C in ganz verschiedenen Ausmaßen variiert. So sind z. B. alle die Punkte, die der Viskositätszahl bei 100° C entsprechen, so sehen wir, dass bei einer Viskositätszahl von 100 die Viskosität bei 20° C von 10 bis 15 mal so hoch ist wie bei dem gleichen Öl mit einer Viskositätszahl von 100. Die Viskosität bei 20° C ist bei 100 bis 200 V.I. etwa 10 bis 15 mal so hoch wie bei 20° C.

Andererseits kann man sehen, dass bei einer Viskositätszahl von 100 die Viskosität bei 20° C von 10 bis 15 mal so hoch ist wie bei 20° C.

Auch der Zusammenhang zwischen der Viskositätszahl bei 100° C und der Polhöhe ist noch bemerkenswert. In der Tabelle ist die Polhöhe der Öle mit einer Steilheit von  $n = 4,5$  bis  $n = 6$  angegeben. Die Polhöhe der Öle mit einer Steilheit von  $n = 4,5$  bis  $n = 6$  liegt zwischen 1 bis 6 liegen.

Ferner erkennt man, dass die Viskositätszahl bei 100° C nicht auf die wirkliche Viskosität bei 100° C hinweist, sondern nur auf die Viskosität bei 100° C hinweist. (Vergleiche mit den Werten bei 20° C).



1 bis 5 liegen.

Perrier erweist man, dass eine ...  
den extremen Wert ...  
nichts auf die wirkliche ...  
ausmacht. (Vergleiche mit ...)

Nicht einmal bei konstanter ...  
50°) ist die Größe der ...  
proportional der Polhöhe; denn die ...  
mehr oder weniger stark ...  
200 est.

Polhöhen- und Steilheitswerte ...  
V.I., nun auf recht unständliche ...  
Viskositätsanstieg der Öle innerhalb ...  
man, sodass die Beurteilung des ...  
dieser Kennzahlen erschwert, wenn nicht ...  
wird.

4. Die Genauigkeit des Polhöhenwertes.

Es sei noch auf einen anderen ...  
notwendig erscheinen lässt, dass bei ...  
Polhöhenwertes einige Vorsicht walten ...  
zieht sich auf die Genauigkeit und ...

Die grundsätzliche Berechnung ...  
Messung zweier Viskositäten diese ...  
Messungen mit einem Fehler befallen, ...  
der Steilheit wie auch der ...  
wird. Es würde untersucht wie sich ...  
bei der Messung der Viskosität ...  
Polhöhenwert auswirkt. Der ...  
werden. Der Fehler, mit dem ...  
nen ist, wird nicht über den ...  
haben. Er wird bei zunehmender ...  
Kapillare abnehmen und beim ...  
der ansteigen. In den nachfolgenden ...

Viskositätsarten geeignete ...  
Hilfsfelder von 1 bis 5 ...

und die Viskositäts ...  
von ...  
Steilheit ...  
der ...  
die ...  
vert ...  
Steilheit ...  
Ebenheiten ...  
we ...  
gest ...  
gro ...  
Steilheits ...  
diese ...

Es ...  
der ...  
r ...  
un ...  
ver ...  
H ...  
g ...  
L ...







Fehler der Steilheit ergibt sich aus dem Vergleich der Kurven der Abb. 2 mit den Kurven der Abb. 1, wenn die zu einem bestimmten Winkel gehörigen Kurven verglichen werden. Die Kurven der Abb. 1 sind steiler als die Kurven der Abb. 2, was sich allmählich mit zunehmendem Winkel bemerkbar macht. Die Kurven der Abb. 2 sind flacher als die Kurven der Abb. 1, was sich allmählich mit zunehmendem Winkel bemerkbar macht. Die Kurven der Abb. 2 sind flacher als die Kurven der Abb. 1, was sich allmählich mit zunehmendem Winkel bemerkbar macht.

Die Kurven der Abb. 2 sind flacher als die Kurven der Abb. 1, was sich allmählich mit zunehmendem Winkel bemerkbar macht. Die Kurven der Abb. 2 sind flacher als die Kurven der Abb. 1, was sich allmählich mit zunehmendem Winkel bemerkbar macht. Die Kurven der Abb. 2 sind flacher als die Kurven der Abb. 1, was sich allmählich mit zunehmendem Winkel bemerkbar macht.

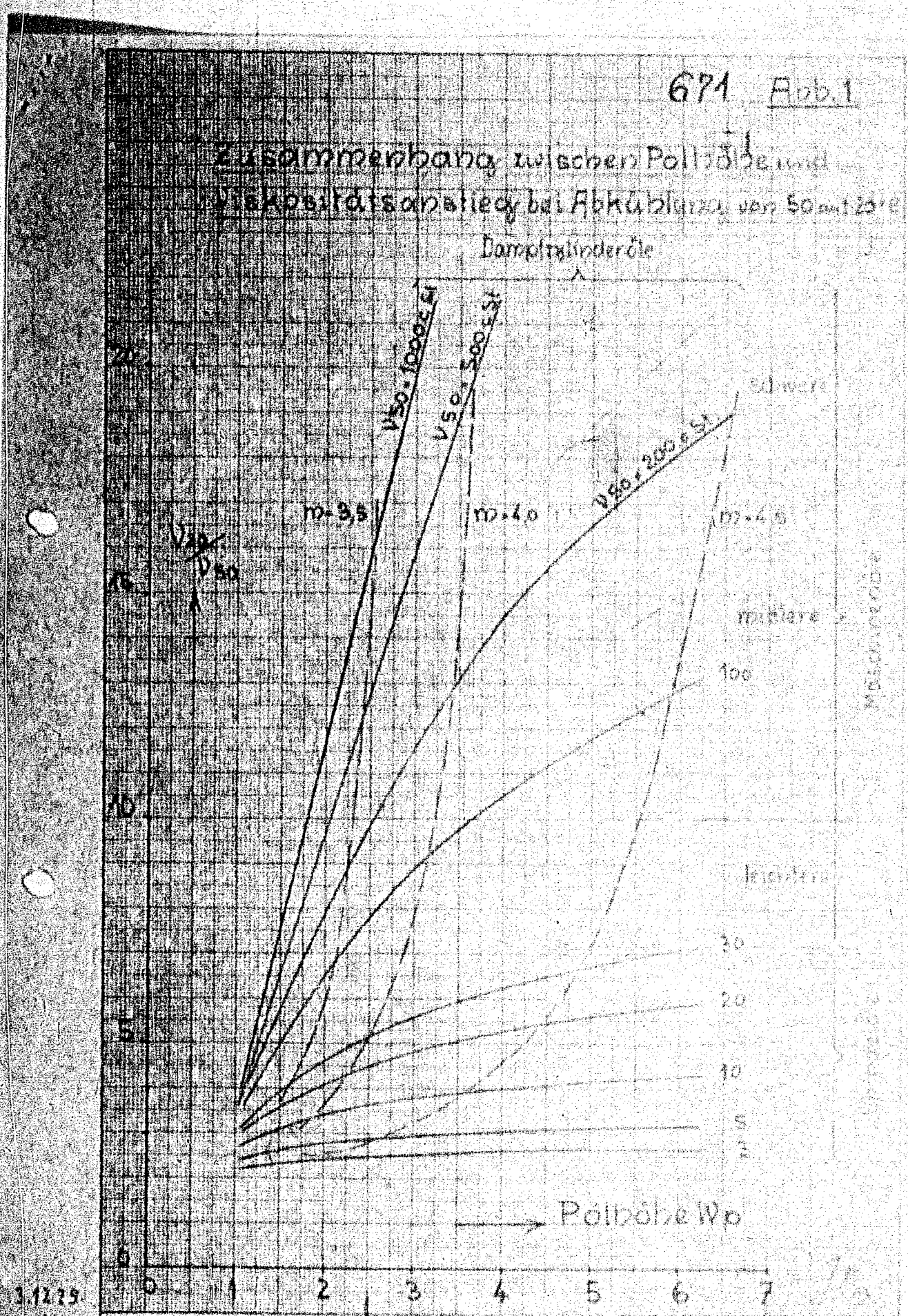
Die Kurven der Abb. 2 sind flacher als die Kurven der Abb. 1, was sich allmählich mit zunehmendem Winkel bemerkbar macht. Die Kurven der Abb. 2 sind flacher als die Kurven der Abb. 1, was sich allmählich mit zunehmendem Winkel bemerkbar macht. Die Kurven der Abb. 2 sind flacher als die Kurven der Abb. 1, was sich allmählich mit zunehmendem Winkel bemerkbar macht.



- I. ...
- II. ...
- III. ...
- IV. ...
- V. ...
- VI. ...
- Viertheilindex
- V. ...



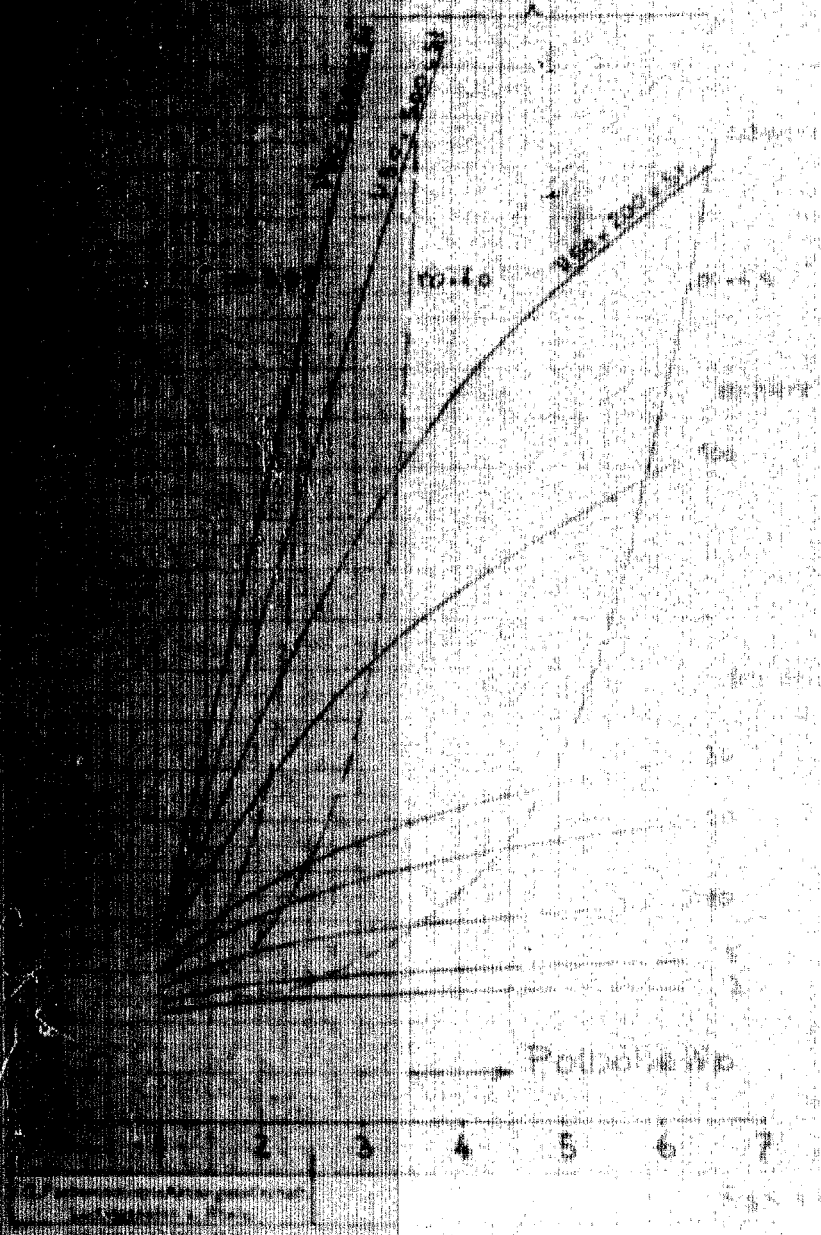
	X	N	L - N	x		670
14	61,124	10,9832	50,2006	275	12873,35	12806,75
15	74,15	4,46	39,01	202	12392,40	12370,44
16	107,2	92,60	14,60	204	20763,32	12942,97
17	258,35	172,70	85,57	230	10914,20	12444,20
18	422,50	255,00	167,50	251	21086,05	14844,77
19	596,05	332,20	256,79	200	22739,80	15372,80
20	780,60	425,56	355,04	205	23651,20	16920,49
21	975,95	513,90	462,04	210	24770,10	16426,54
22	1182,10	602,28	578,22	215	24515,45	16951,55
23	1399,05	694,70	704,25	220	25294,00	18770,48
24	1626,80	791,16	838,64	225	26075,55	18270,73
25	1865,35	887,66	977,69	230	26780,20	18869,74
26	2114,79	986,20	1127,52	235	27502,55	19547,17
27	2374,85	1086,78	1288,07	240	28252,00	20300,00
28	2635,80	1189,4	1446,40	245	29028,25	21134,51
29	2927,56	1294,00	1629,50	250	29830,20	22041,92
30	3220,10	1400,70	1819,34	255	30770,25	23027,33
31	3523,45	1509,5	2013,50	260	31737,20	24090,64
32	3837,60	1620,28	2217,32	265	32820,25	25231,45
33	4162,55	1733,10	2429,45	270	33918,30	26449,52
34	4498,30	1847,96	2659,34	275	34180,35	27754,25
35	4844,85	1964,86	2879,99	280	35027,40	29150,47
36	5202,20	2083,80	3118,40	285	35949,25	29532,44
37	5570,35	2204,78	3379,57	290	36947,20	30000,97
38	5949,50	2327,8	3621,8	295	37787,38	30555,07
39	6339,05	2452,96	3886,04	300	38650,80	31207,00
40	6738,60	2567,95	4270,64	305	39540,25	31857,73
41	7150,95	2709,10	4441,05	310	40527,10	32611,14
42	7573,10	2840,28	4732,82	315	41400,45	33471,30
43	8006,05	2973,50	5052,15	320	42480,20	34440,38
44	8449,80	3108,71	5341,04	325	43483,55	35188,59
45	8904,35	3247,06	5657,29	330	44493,1	35924,74
46	9363,70	3385,40	5978,30	335	45493,28	36659,79
47	9845,85	3526,78	6319,07	340	46493,2	37453,96
48	10332,80	3670,2	6662,0	345	47493,28	38200,57
49	10830,55	3815,66	7014,89	350	48493,28	39000,1
50	11339,1	3963,18	7375,34	355	49488,00	39750,33
51	11858,45	4112,70	7745,75	360	50480,5	40537,52
52	12388,60	4264,18	8124,32	365	51470,25	41360,29
53	12929,05	4417,90	8511,55	370	52458,1	42221,61
54	13481,30	4573,56	8907,74	375	53444,2	43124,14
55	14043,85	4731,20	9312,59	380	54428,5	44068,22
56	14617,20	4891,00	9726,20	385	55411,2	45054,03
57	15201,35	5052,78	10148,57	390	56392,4	46081,97
58	15796,30	5216,6	10579,7	395	57372,2	47152,51
59	16402,05	5382,46	11019,59	400	58350,5	48266,20
60	17018,60	5551,30	11467,89			
61	17645,95	5720,00	11925,59			
62	18284,10	5892,20	12391,87			





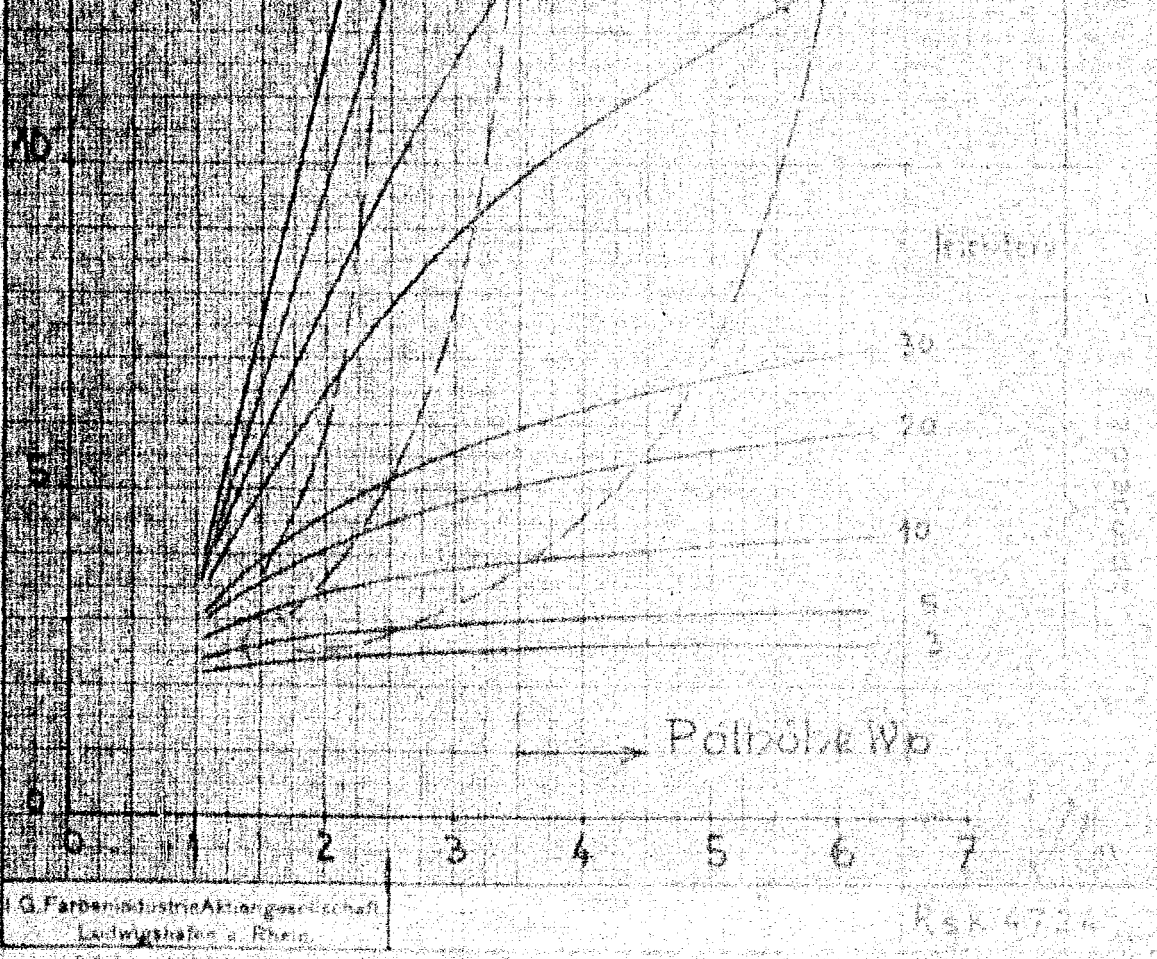
674 B. 1

Verhältnis zwischen Polhöhe und  
Steigung bei Abkühlung von Erdboden  
Lampfenhöhe



Verhältnis der Polhöhe und der ...  
... zu 1% Fehler ...

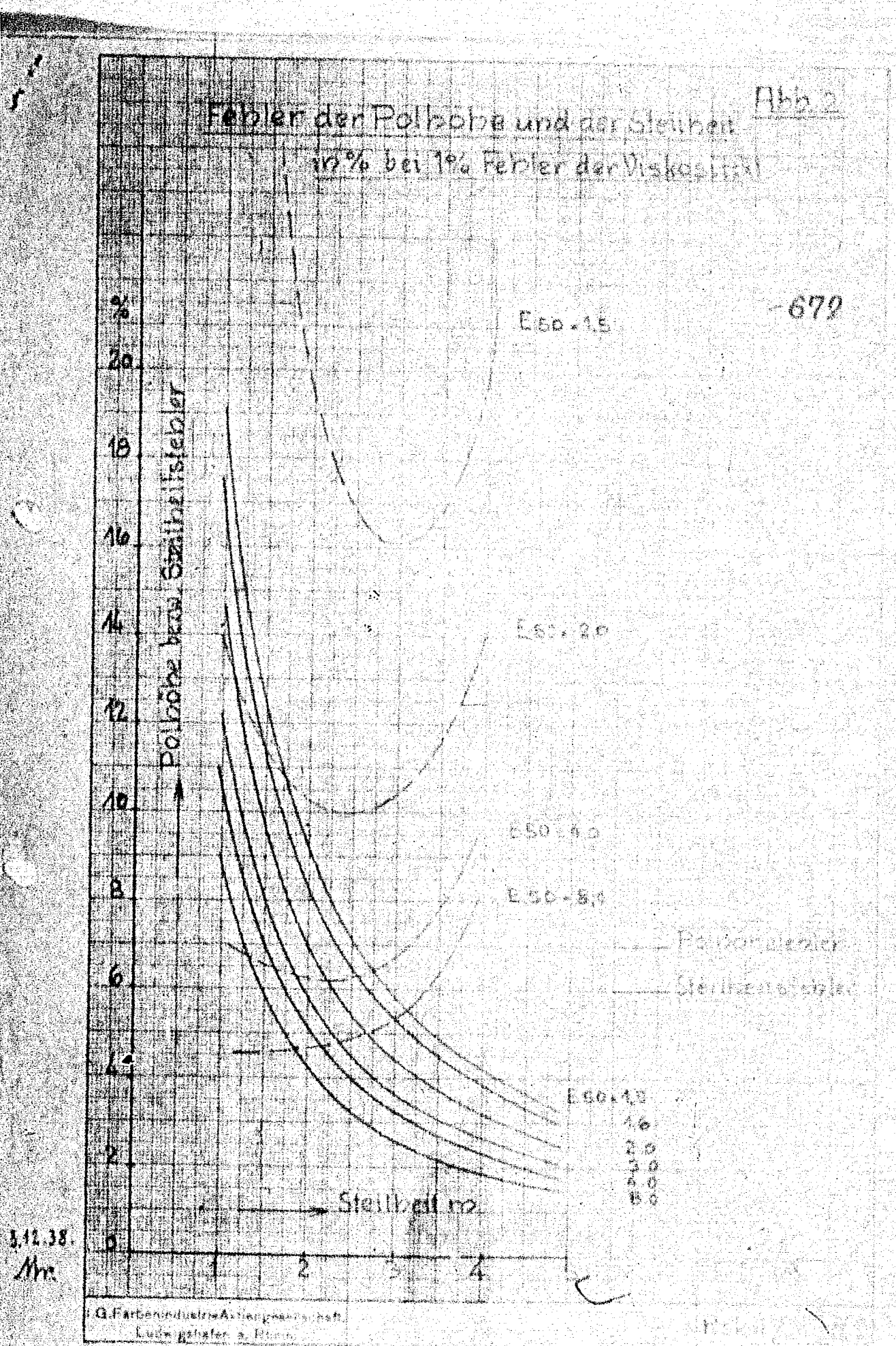




3.12.29  
Mr.

G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft  
Ludwigshafen a. Rhein.

KSK 4724



3.12.38  
Mr.

G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft  
Ludwigshafen a. Rhein.

KSK 4724



TITLE PAGE

12. Über das Gleichgewicht  $\text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{Na}_2\text{S} - \text{HCl}$ .  
On the  $\text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{Na}_2\text{S} - \text{HCl}$  equilibrium.

Trans Nos. 673 - 680

Hochdruckversuche  
Pz/Lu 557

P. Thier

1930

Handgezeichnet  
Na<sub>2</sub>S  
Ala

Über das Gleichgewicht  $\text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{Na}_2\text{S} - \text{HCl}$  673

Als Hydrierungskatalysator wird die zu hydrierenden Kohlebrei u. a.  $\text{NH}_4\text{Cl}$  zugesetzt. Bei der Hydrierung, die im vorliegenden Fall bei 600 Atm. und etwa 425°C vor sich geht, dissoziiert das zugesetzte  $\text{NH}_4\text{Cl}$  in  $\text{NH}_3$  und  $\text{HCl}$ , welche letztere katalysierend auf die Ableitungswirkung wirkt. In dieser Hinsicht wird daher in einer besonderen Birne  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  zugesetzt.

Es hat sich nun herausgestellt, dass man einen Überschuss an  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  anwenden muss, um das  $\text{Cl}^-$  zu neutralisieren. Mit dem Abfuhrungsabschluss oder Anbruch gelangt dadurch jedoch die für diesen Prozess schädliche Soda in den Ofen.

Es soll nun rechnerisch geprüft werden, ob es möglich ist, die Hauptmenge des Chlors mit Soda zu neutralisieren und den Rest bzw. den notwendigen Überschuss an Alkali in Form von  $\text{Na}_2\text{S}$  anzuwenden, welches bei höherer Temperatur in der Praxis unbedenklich bzw. nützlich ist.

Vorbedingung für diese Art der Durchführung der Hydrogenation ist, dass die Reaktion



mit größerer Affinität verläuft als die Reaktion



Die nachfolgenden Rechnungen zeigen, wie die Gleichgewichte liegen

14 X 14





mit größerer Affinität verläuft als die Reaktion



Die nachfolgende Rechnung zeigt, wie die Gleichgewichte liegen

14834

Versuchsdaten

(Ofen 411 x 30 x 19)

Die Bindung der  $\sqrt{\text{Cl}}$  erfolgt in einer besonderen Bindung, deren Temperatur bei 600 Atm. auf 440°C gehalten wird.

Es fallen in der Stunde etwa 13 cm<sup>3</sup> Entspannungsraum ab. Dieses enthält 0,09 % CO<sub>2</sub> + ca. 12 % H<sub>2</sub>O. Durch den Abwasser werden ferner ca. 14 g CO<sub>2</sub>/Std. mitgenommen + ca. 7,5 Ltr. CO<sub>2</sub>. Insgesamt fallen also etwa 20 Ltr. CO<sub>2</sub>/Std. ab.

Die zum Versuch verwendete Koble enthält 0,1 % Schwefel. Bei einem Durchsatz von 3,8 kg Koble/Std. entsprechnender 11,8 Schwefel oder rund 25 Ltr. H<sub>2</sub>S.

Das Entspannungsraum führt davon 9,2 % S<sub>2</sub>/Std. mit sich oder rund 10 Ltr. H<sub>2</sub>S. Der Schwefelwasserstoffgehalt des Abwassers war nicht analysiert, da in die Berechnung nicht eingeht, die sich aus dem S-Gehalt der Koble ergebende Menge H<sub>2</sub>S absetzt.

In den Reaktionsraum gehen 227 g H<sub>2</sub>O ein + ca. 3,3 Ltr. H<sub>2</sub>O-Dampf/Std. ab.

Es werden 1,15 % NH<sub>4</sub>Cl mit 3,9 kg Koble/Std. + ca. 44 g NH<sub>4</sub>Cl zugesetzt. Diese entsprechen 20 Ltr. NH<sub>4</sub>Cl-Dampf.

In der folgenden Tabelle sind die diesen Versuchsbedingungen entsprechenden Drücke, mit dem sie sich an den Gesamtdruck von 600 Atm. beteiligen, zusammengestellt, als Maßstab für die normalen Bedingungen wurden 24 Ltr. zugrunde gelegt. Der Volumen des Entspannungsraumes von 13 cbm bei Reaktionsdruck entsprachen 34 cbm bei 440°C.

Tabelle 1.

	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> S	H <sub>2</sub> O	HCl
Menge in Ltr. bei einem Mol. Vol. von 24 Ltr.	20	5	227 g H <sub>2</sub> O fl. 3,3	44 g NH <sub>4</sub> Cl fest 10
Menge in Ltr. bei Temp. = 440°C	52,2	65,4	255,7	7,5
Menge in % des Entspannungsraumes (34 cbm, 440°C)	0,5	0,19	2,5	0,09
Druckanteil am Gesamtdruck von 600 Atm. bei 440°C	0,9	1,1	18	0,1

Die Berechnung des Gleichgewichts erfolgte nach der Näherungsgleichung

$$4,573 \log K_p = - \frac{R(298)}{T} + \Delta G_n \quad (3)$$

Hierin bedeuten  $K_p$  die Gleichgewichtskonstante (linke Seite der Gleichung im Ehler, Druck in Atm.,  $\Delta G_n$  die Änderung der Funktion bei konstantem Druck und bei 25°C in cal und  $\Delta G_n$  die Differenz der Summe der Normalentropien der Reaktionspartner  $E_n$  bei 25°C und 1 Atm. Definitionsgemäß ist die Berechnung von links nach rechts gerechnet, während  $\Delta G_n$  von rechts nach links gerechnet wird.

Vergleichsweise wurden die Gleichgewichtskonstanten außerdem nach der Kernst'schen Näherungsformel

$$\log K_p = - \frac{R(298)}{4,57 T} + \Delta G_n (+ 1,75 \log T) \quad (4)$$

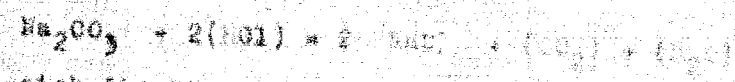
berechnet.



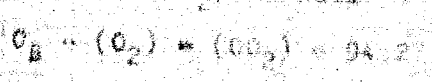
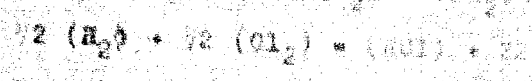
Hierin bedeuten die konventionellen chemischen Konstanten die Differenz der Summen der molaren Wärmekapazitäten. Die festen Körper gehen ausschließlich in die Formeln ein.

Berechnung der Enthalpien

Für die Reaktion



ergibt sich die Enthalpieänderung  $\Delta H_{298,15}^\circ$  (kJ/mol)



$$(272,64 + 2 \cdot 22) - (2 \cdot 91,69 + 94,27 + 57,85) = 100,48$$

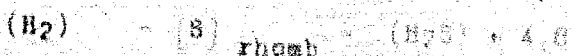
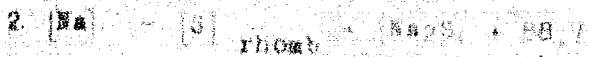


Pür die Reaktion

677



ergibt sich eine Wärmetönung von 67,48 kcal.



(HCl) und NaCl wie oben.

$$(88,9 + 2 \cdot 22) - (2 \cdot 37,5 + 4,8) = + 67,48$$

Zusammenstellung der Enthalpien.

Dem Landolt - Bärnstein wurden folgende Enthalpien entnommen:

$\text{Na}_2\text{CO}_3$	32,5 ± 0,6
HCl	44,6
NaCl	17,3 ± 0,1
$\text{CO}_2$	50,2
$\text{H}_2\text{O}$	44,0
$\text{Na}_2\text{S}$	16 (wie $\text{CaS}$ )
$\text{H}_2\text{S}$	4

Danach ergibt sich  $\Delta H$  für Reaktion (1) zu 67,48 kcal.  
Reaktion (2) zu - 21,2 Grad cal.

Zusammenstellung der konventionellen chemischen Konstanten

HCl	3,0	$\text{H}_2\text{O}$	3,6
$\text{CO}_2$	3,2	$\text{H}_2\text{S}$	3,0

Berechnung der Gleichgewichtskonstanten

Unter Benutzung der oben angeführten Werte ergeben sich für die  $\log K_p$  zu (1) und (2) folgende Werte



Reaktion	log K <sub>p</sub> nach	log K <sub>p</sub> n. Gernst
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> mit HCl (1)	11,8	15,4
Na <sub>2</sub> S mit HCl (2)	16,62	24,6

log P<sub>H<sub>2</sub>O</sub> = 0  
P<sub>H<sub>2</sub>O</sub>

P<sub>H<sub>2</sub>O</sub>

Man ersieht aus diesen Zahlen, dass (1) und (2) gleich sinnige Werte ergeben. Bei beiden Reaktionen ist das Gleichgewicht praktisch vollständig nach der Seite von CO<sub>2</sub> bzw. H<sub>2</sub>S verschoben.

Lage des Gleichgewichtes in praktischen Fällen:

Welchen Druckanteil die im Reaktionsraum vorhandenen Gase CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>S und HCl am Gesamtdruck von 100 Atm. haben, geht aus Tabelle 1 hervor.

Es wurde nun berechnet, wie groß der Tertieldruck der HCl ist, wenn bei den vorliegenden Drucken der Reaktionspartner nach (1) und (2) Gleichgewicht herrschen soll.

Nach dem Massenwirkungsgesetz gilt

$$K_{p1} = \frac{P_{HCl}^2}{P_{CO_2} \cdot P_{H_2O}} \quad P_{HCl} = \sqrt{K_{p1} \cdot P_{CO_2} \cdot P_{H_2O}}$$

$$K_{p2} = \frac{P_{HCl}^2}{P_{H_2S}} \quad P_{HCl} = \sqrt{K_{p2} \cdot P_{H_2S}}$$

Da Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>S und NaCl als Festkörper vorhanden sind, gehen ihre Partialdrücke mit in die Gleichgewichts konstanten ein.

Die Ergebnisse sind in den Tabellen 3 und 4 zusammen gestellt und zwar für Partialdrücke von 0,1 und 1,0 bzw. 10 und 100 Atm.

Tabelle 3

P <sub>H<sub>2</sub>O</sub>	P <sub>HCl</sub>
0,1	0,010
0,2	0,020
0,3	0,030
0,4	0,040
0,5	0,050
0,6	0,060
0,7	0,070
0,8	0,080
0,9	0,090
1,0	0,100
10	1,000
20	2,000
30	3,000
40	4,000
100	10,000

Tabelle 4

P <sub>CO<sub>2</sub></sub>	P <sub>HCl</sub> bei einem P <sub>H<sub>2</sub>O</sub>
0,1	0,010
0,2	0,020
0,3	0,030
0,4	0,040
0,5	0,050
0,6	0,060
0,7	0,070
0,8	0,080
0,9	0,090
1,0	0,100

Man ersieht, dass bei einem Tertieldruck von 100 Atm. HCl bereits bei einem Tertieldruck von 10 Atm. im Reaktionsraum vorliegt. Durch die Gleichgewichtslage verschieben sich die Partialdrücke von CO<sub>2</sub> - H<sub>2</sub>O und H<sub>2</sub>S - HCl.



lassen sich bei einer bestimmten  
gewicht verhalten, aber die Gleichgewichte  
durch die Gleichgewichte  
an  $\text{CO}_2$  -  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{H}_2\text{O}$  ist...

(36)

Die Behauptung führt demnach zu...

1. Thermodynamisch liegen die  
 $\text{Na}_2\text{CO}_3$  und  $\text{Na}_2\text{O}$  -  $\text{CO}_2$  -  $\text{H}_2\text{O}$   
 $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$  sehr weit  
von der Reaktion entfernt.  
Daher fällt die  
tion mit NaOH verknüpft...

TITLE PAGE

13. Über eine Wärmepumpe mit gutem technischen  
Nutzeffekt.  
On a technically efficient heat pump.

Frame Nos. 681 - 684



The Meyer

Wärmepumpe

CEI

Über eine Wärmepumpe mit guter technischer Ausführung

Der Wirkungsgrad einer mit diesen Arbeitsstoffen betriebenen Wärmepumpe wird außerordentlich durch die mit dem Betrieb von Kompressoren und Expandern verbundenen Verluste beeinträchtigt. Im Grund hierin ist in dem Umstand zu erblicken, dass der theoretisch erforderliche Arbeitsaufwand, wenn die zu überwindenden Kompressionsdifferenzen im Verhältnis zur absoluten Temperatur klein sind, zwar ebenfalls nur klein ist, dass aber die von der Maschine zu leistende positive und negative Gesamtarbeit um ein Vielfaches höher ist als die Gesamtarbeit und das sich infolgedessen die Unvollkommenheiten der Kompressoren und Expander auf diese ganze sehr große Gesamtarbeit auswirken. Dies tritt ganz besonders dann ungünstig in Erscheinung, wenn die aus Betrieben der Maschinen verlorene Energie aus Kohle stammt und somit schon mit einem schlechten Setaffekt behaftet ist.

Die Verhältnisse seien kurz geschildert. Sei der oberen Temperatur  $T_1$  wurde Wärme von der Maschine abgegeben, bei der unteren  $T_2$  aufgenommen, dann ist die theoretisch erforderliche Arbeit

$$A_n = Q \frac{T_1 - T_2}{T_1}$$

wenn  $Q$  die bei  $T_1$  abgegebene Wärmemenge bedeutet.

(Beispiel: Ist  $T_1 = 439^\circ$

$T_2 = 40^\circ$

so ist  $A_n = \frac{1}{20} Q$  oder 5% von  $Q$

Wird der Prozess ideal ausgeführt, so wird bei  $T_1$  isotherm komprimiert, bei  $T_2$  isotherm expandiert, von  $T_1$  nach  $T_2$  und zurück gelangt man durch adiabatische Expansion bzw. Kompression.

1) Die Nutzarbeit ist die Differenz von zwei sehr großen (und im obigen Falle fast gleichem) Arbeitsbeiträgen.



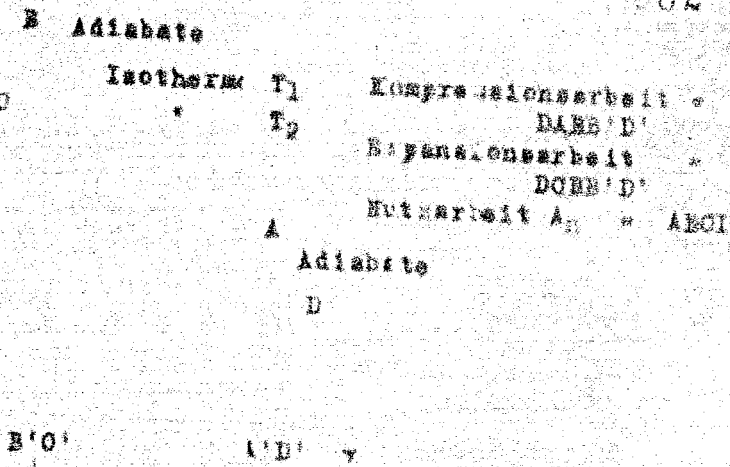


Fig. 1  
Kreisprozess mit Gasen

Die Figur veranschaulicht, wie groß die durch die Maschinen zu bewältigenden Arbeiten, positiv und negativ, im Vergleich zur Nutzarbeit sind.

(Im obigen Beispiel sind diese Arbeiten etwa 40-mal größer als  $A_n$ ). Die Unvollkommenheiten der Maschinen machen sich also an diesen gesamten Arbeitsbeträgen geltend.

Die Verhältnisse ändern sich, wenn man Kreisprozesse mit Verdampfung und Kondensation zu Hilfe nimmt. Man verdampft dabei bei der unteren Temperatur  $T_2$  und kondensiert unter höherem Druck bei der oberen Temperatur  $T_1$ . Hierbei ist zwar auch Kompressions- und Expansionsarbeit zu leisten, aber die bei der Verdampfung bzw. Kondensation aufgenommene bzw. abgegebene Wärme ist ein Vielfaches der dabei gewonnenen bzw. geleisteten Arbeit, während beim Kreisprozess mit Gasen die abgegebene bzw. aufgenommene Wärme gleich  $A_n$  mit der dabei geleisteten bzw. gewonnenen Arbeit ist.

(Nehmen wir im obigen Beispiel eine Flüssigkeit (etwa Diäthyläthyl) zu Hilfe, mit einer molaren Verdampfungswärme von 10 Cal/Mol. So ist, um den gesättigten Dampf bei  $455^\circ$  zu kondensieren die Arbeit  $p \cdot V = R \cdot T = 1,41$  Cal zu leisten, d.h. 14 % der angegebenen Kondensationswärme, wosu der bei der Verdampfung bei  $400^\circ$  aufgenommene Arbeitsbetrag gleich 13 % der Verdampfungswärme kommt.

Hierzu wäre noch die Kompressionsarbeit zu rechnen, die notwendig ist, um den gesättigten Dampf von  $400^\circ$  adiabatisch auf den bei  $455^\circ$  herrschenden Druck des gesättigten Dampfes zu bringen. Die entsprechenden Drücke seien 1 at und 10 at. Dann beträgt die adiabatische Kompressionsarbeit 0,7 Cal, wobei im allgemeinen jedoch

1) Es soll davon abgesehen werden, dass die Verdampfungswärmen mit steigender Temperatur abnehmen und bei der kritischen Temperatur zu Null werden.

Höhere Kompressionstemperaturen erreicht werden, wenn man nicht beim Erreichen der Temperatur  $T_1$  isotherm bis auf den Kondensationsdruck weiterkomprimieren will. Da beim Zurückgehen von  $T_1$  auf  $T_2$  Flüssigkeit vorliegt, tritt hier praktisch keine Volumenarbeit auf.

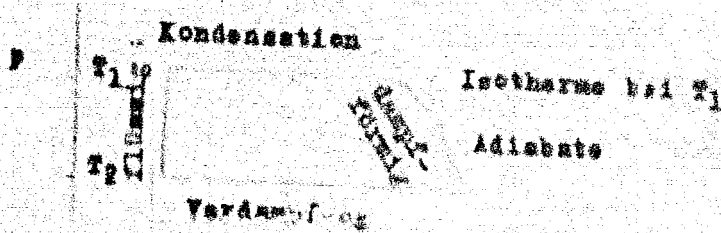


Fig. 2  
Kreisprozess mit Kondensation

Die insgesamt - positiv und negativ - zu leistenden Arbeiten betragen demnach  $1,4 + 1,3 + 0,7 = 3,4$  Cal, also 34 % von 10 Cal, während beim Arbeiten mit Gasen etwa 200 % solcher Arbeiten auftreten 1)

Die Verwendung von Kondensationsvorgängen hat noch den weiteren Vorteil, dass die Wärmeübertragung im Wärmeaustauscher durch Flüssigkeiten mit ihrer guten Wärmeübertragungszahl erfolgt, so dass die Austauscher kleiner gehalten werden können.

Ferner ist die erforderliche Maschinenleistung nur ein Bruchteil (im obigen Beispiel 34 % gegen 200%, also 1/6) der bei einem reinen Gaskreislauf erforderlichen.

Ein weiterer Vorteil besteht darin, dass sich Flüssigkeiten (Diphenyl) verwenden lassen, deren großes Molekulargewicht beim Verdichten der Dampf nur wenige Stufen beim Turbokompressor erfordert. Dieser Umstand ist von großer Bedeutung, wenn man die Verhältnisse beim Wasserstoff mit seinem kleinen Molekulargewicht vergleicht. Die Leistung eines Turbokompessors verhält sich wie die Wurzel aus den Molekulargewichten. Man sind aber

TMG Diphenyl



Ein weiterer Vorteil besteht darin, daß sich Flüssigkeiten (Diphenyl) verwenden lassen, deren große Molekulargewichte beim Verdichten der Dampf nur wenige Stufen beim Turbokompressor erfordert. Dieser Umstand ist von großer Bedeutung, wenn man die Verhältnisse beim Wasserstoff mit seinem kleinen Molekulargewicht vergleicht. Die Leistung eines Turbokompessors verhält sich wie die Wurzel aus den Molekulargewichten. Man sind aber

YMG  
diphenyl

Somit kann man bei Verwendung von ...  
kleineren als obine aus ...

Endlich wird noch eine bedeutende Ersparnis an mechanischen Aufwand dadurch erreicht, daß eine Entleerungsvorrichtung wegfällt, da die Rückkehr von  $T_1$  zu  $T_2$  in flüssigen Zustand erfolgt.

von ...

TITLE PAGE

14. Gleichgewichtsberechnungen für Arsen-  
Verbindungen Folgerungen für die Hydrierung  
in Brauer.  
Equilibrium calculations for arsenic com-  
pounds, and conclusions for the hydrogen-  
ation at Brauer.

Frame Nos. 685 - 687



Theo

1928

Arsh. m. h.  
L. m. m. f.  
L. m. m. g.  
L. m. m. s. t. f.

Gleichgewichtsbeziehungen im System Arsen-As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-As<sub>2</sub>S<sub>5</sub>  
und Folgerungen für die Löslichkeitsverhältnisse

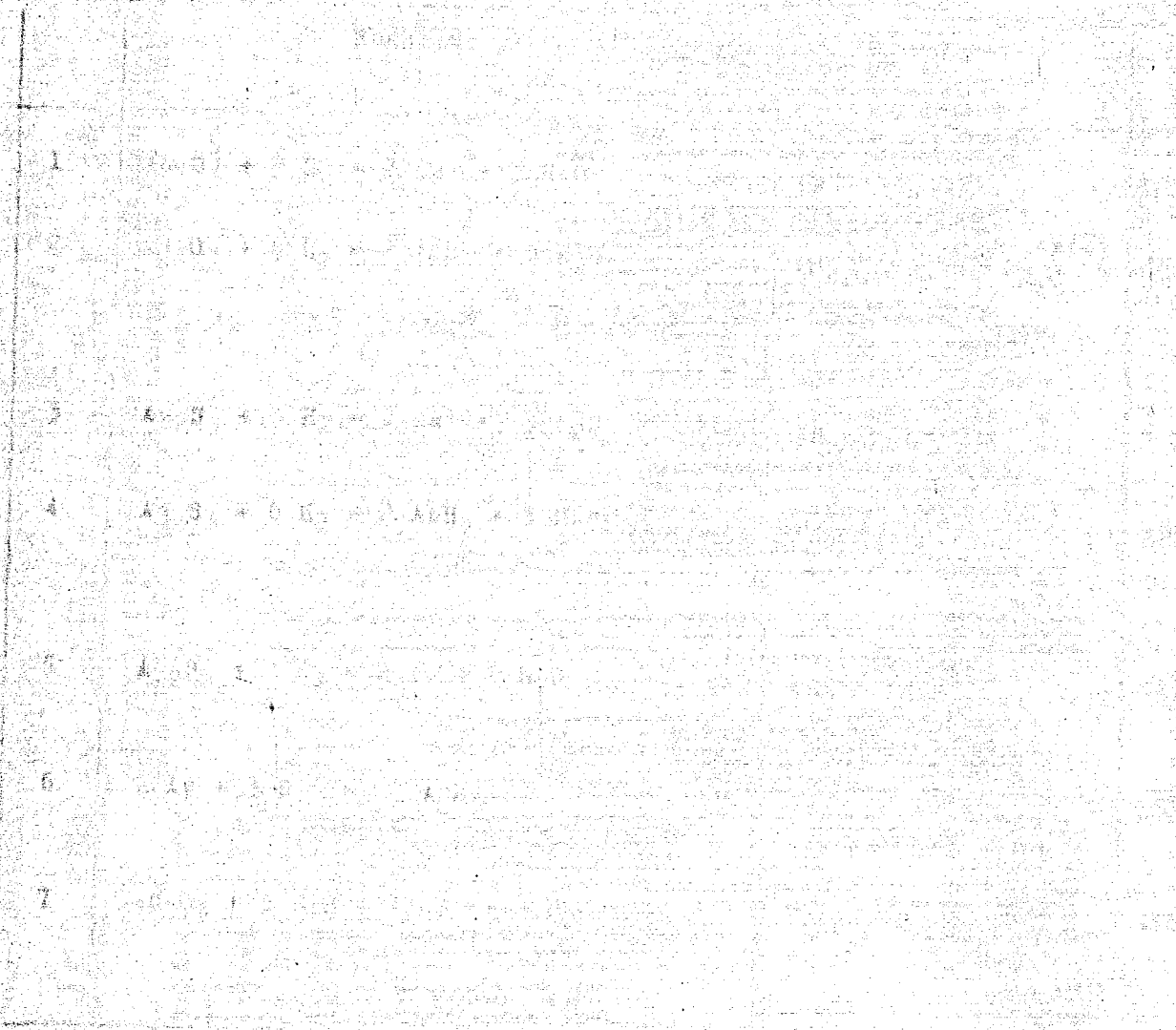
Für eine Reihe von Untersuchungen von ... (Text continues with scientific details about arsenic compounds and their properties under high pressure and temperature conditions.)

Das Auftreten von Arsen in ... (Text discusses the occurrence of arsenic in various forms and its relationship to other chemical species in the system.)

Da nun damit gerechnet werden darf ... (Text provides further analysis and conclusions regarding the chemical behavior and solubility of the arsenic system.)

Temp. (°C)	As <sub>2</sub> S <sub>3</sub> (g)	As <sub>2</sub> S <sub>5</sub> (g)	As <sub>2</sub> S <sub>3</sub> (g)	As <sub>2</sub> S <sub>5</sub> (g)
250	...	...	...	...
370	...	...	...	...
470	...	...	...	...
570	...	...	...	...
670	...	...	...	...
770	...	...	...	...

Die Kurven ... (Text describes the data presented in the table and its implications for the chemical system.)



1) ...  
H. 3. C. C.



1) 0  
 2) 0  
 3) 0

Einige Umsetzungen mit Hilfe der  
 Mischungsformel berechnet

10. K. 1)

$-1410/T - 0,0$

$+7440/T + 0,0$

$394/T - 1,0$

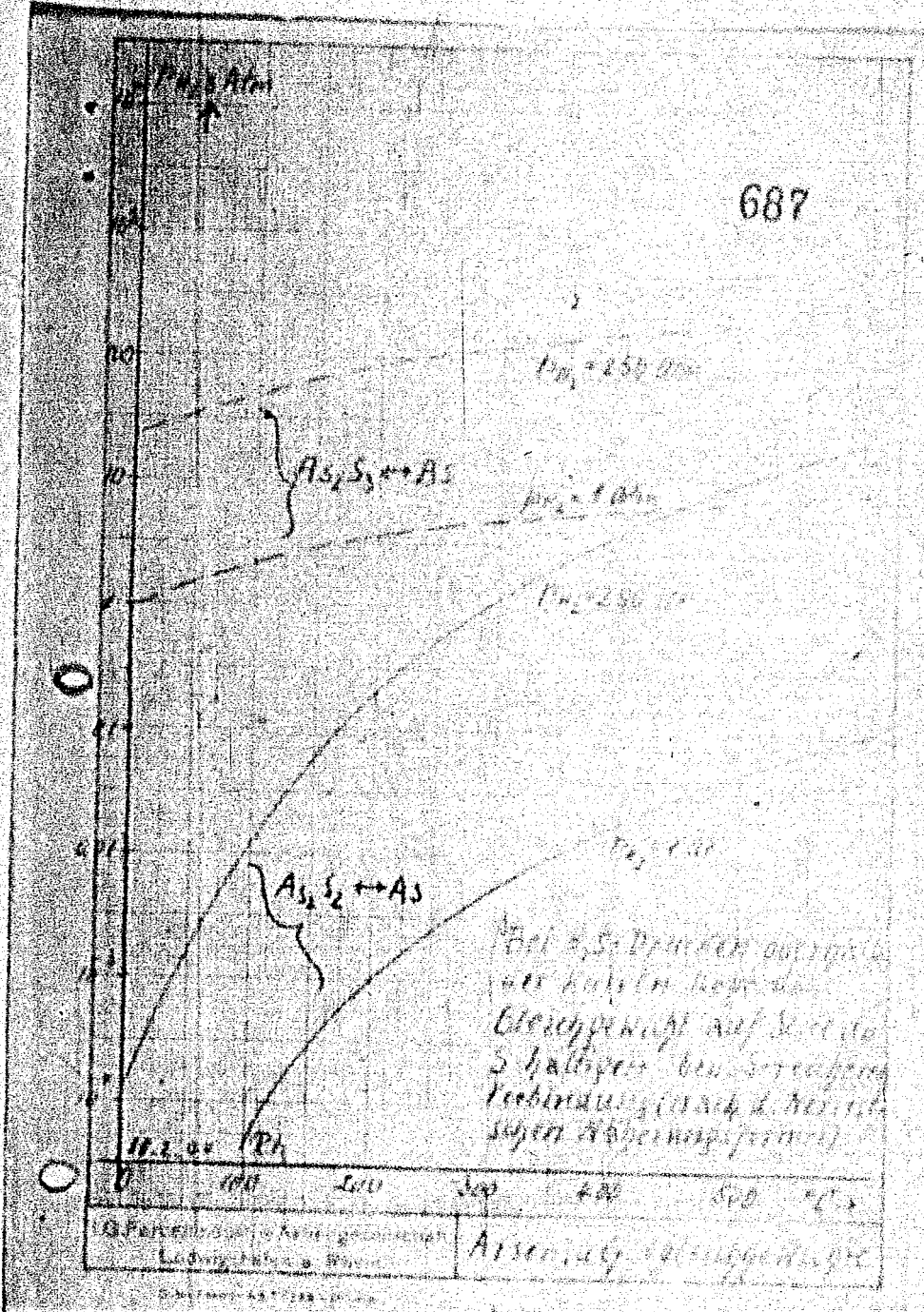
$10100/T + 0,0$

$2110/T - 1,0$

$9590/T + 0,0$

$-1920/T - 0,0$

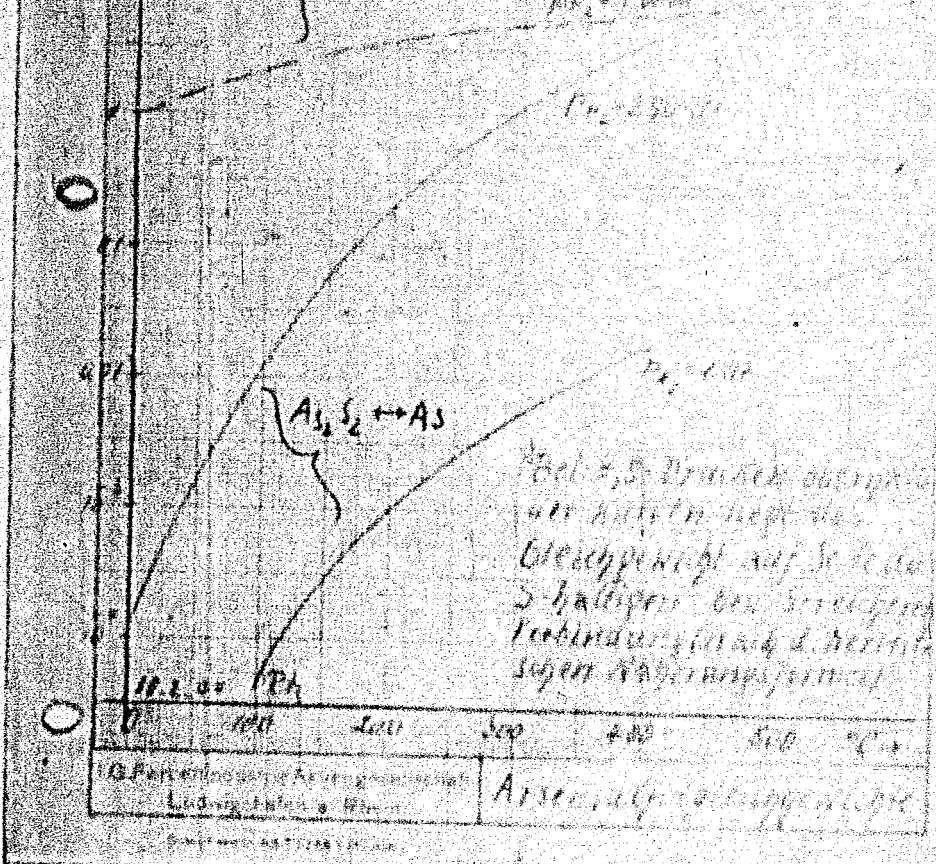
aus den Elementen  
 und folgender Werte











**TITLE PAGE**

15. Das Auftreten einer wässrigen Phase in der  
 Kohle-Sumpphase.  
 The occurrence of an aqueous phase in  
 coal sump phase.

Frame Nos. 688 - 689



Das Auftreten einer wässrigen Phase  
in der Kohle-Dampfphase.

(Ein Beitrag zur Frage der Kaviarbildung.)

Es ist vermutet worden, daß bei der Kaviarbildung die Löslichkeit anorganischer Salze in  $H_2O$  eine Rolle spielt. Berechnen jedoch aus der molaren  $H_2O$ -Konzentration einen wasserstoffpartialdruck, so ergibt sich dieser so niedrig, daß keine nennenswerten Löslichkeit zu erwarten ist.

Eine wesentliche Löslichkeit wäre aber zu erwarten, wenn unter dem herrschenden Druck ungefähr 100%iger Wasserdampf vorhanden wäre. Dieser Fall kann nun tatsächlich in der Art eintreten, daß getrennt von der wasserstoff-Atmosphäre eine „wässrige Phase“ sich ausbildet. Eine solche wässrige Phase hat etwa die Eigenschaften von reinem Wasserdampf bei der gegebenen Temperatur und dem gegebenen Druck, insbesondere dessen Dichte und Schmelzwärmen; sie steht im Gleichgewicht mit der wasserstoffatmosphäre, die nur beschränkt  $H_2O$  aufnimmt.

Eine Untersuchung über die Verschiebung des Methanolgleichgewichtes durch Druck von Laschakoff gab den Hinweis auf ein solches Verhalten. Laschakoff hat für Methanol- $H_2O$  Gemische mit Hilfe einer von Beattie aufgestellten Mischungsregel die Flüchtigkeiten der Komponenten im Gemisch errechnet. Die von ihm errechneten Zahlen sind insofern bemerkenswert, daß gewisse methanolarme Gemische eine höhere Methanol-Flüchtigkeit aufweisen als reines Methanol und umgekehrt wasserstoffarme Gemische eine höhere Wasserstoff-Flüchtigkeit zeigen als reiner Wasserstoff. Das bedeutet aber (wenn man einmal unterstellt, daß die angegebene Mischungsregel wenigstens qualitativ richtig ist), daß solche Gemische nicht beständig sind, sondern daß sich zwei Phasen, eine Methanol-Phase und eine Permanentgasphase, bilden. Diese Erscheinung tritt besonders bei 250 und 300°C aber auch noch bei 350°C ein. Damit wäre ein Beispiel gegeben, daß zwei getrennte Phasen, eine Methanolphase und eine Permanentgasphase auch bei einer Temperatur existieren können, die ca. einhundert Grad oberhalb des kritischen Punktes des höher siedenden Stoffes liegt.

Ein ähnliches Verhalten ist aber beim Wasser zu erwarten, weil Wasser wie Methanol zu den anomalen Stoffen gehört und noch mehr als dieses assoziierende Kräfte besitzt. Untersuchungen über das System Wasserstoff - Wasser unter den fraglichen Bedingungen sind anscheinend nicht vorhanden. Jedoch läßt sich folgendes schätzen: Die Flüchtigkeit von Wasserdampf im Vergleich mit viel Wasserstoff dürfte in Analogie zum Methanol ein Vielfaches des Partialdruckes betragen, während die Flüchtigkeit von reinem Wasserdampf bei 450°C und 40 at nur 15 at<sup>2)</sup> beträgt. Danach

- 1) L. hat diesen Schluss nicht gezogen.
- 2) berechnet aus der p-V-Kurve.



steht im Gleichgewicht mit einer „wasserstoffreichen Phase“, welche ganz roh 20 Mol %  $H_2O$  oder weniger enthält. (Berechnet auf gleiche  $H_2O$ -Flüchtigkeit in beiden Phasen.) Mit Erhöhung des Druckes wird der  $H_2O$ -Gehalt in der wasserstoffreichen Phase noch erheblich zurückgehen, wobei sehr wohl die Gleichgewichtskonzentration bei 70 atm unter 9 Mol % liegen kann.

Im Kohlesofen beträgt die  $H_2O$ -Konzentration bez. auf Wasserstoff ca. 9 Mol %, wobei das Auftreten einer besonderen „wasserreichen Phase“ wohl in Betracht zu ziehen ist. Diese „wasserreiche Phase“ hat etwa die Eigenschaften von 10-fach überhitztem Wasserdampf unter den gegebenen Bedingungen, d.h. liegt die Dichte bei 450° und 700° at um 0,3 - 0,4. Im Abgasbehälter dürfte sich die „wasserreiche Phase“ über dem Abgasbehälter ansammeln.

Gen. Böhndler

3

TITLE PAGE

Experimental:

16. Messung der Zähigkeit von Anreiböl, Entschlammung und Kohlebrei der Hydrieranlagen Scholven und Leuna.  
Measuring the viscosity of peating oil, sludge and coal paste from Scholven and Leuna hydrogenation works.

Frame Nos. 690 - 697







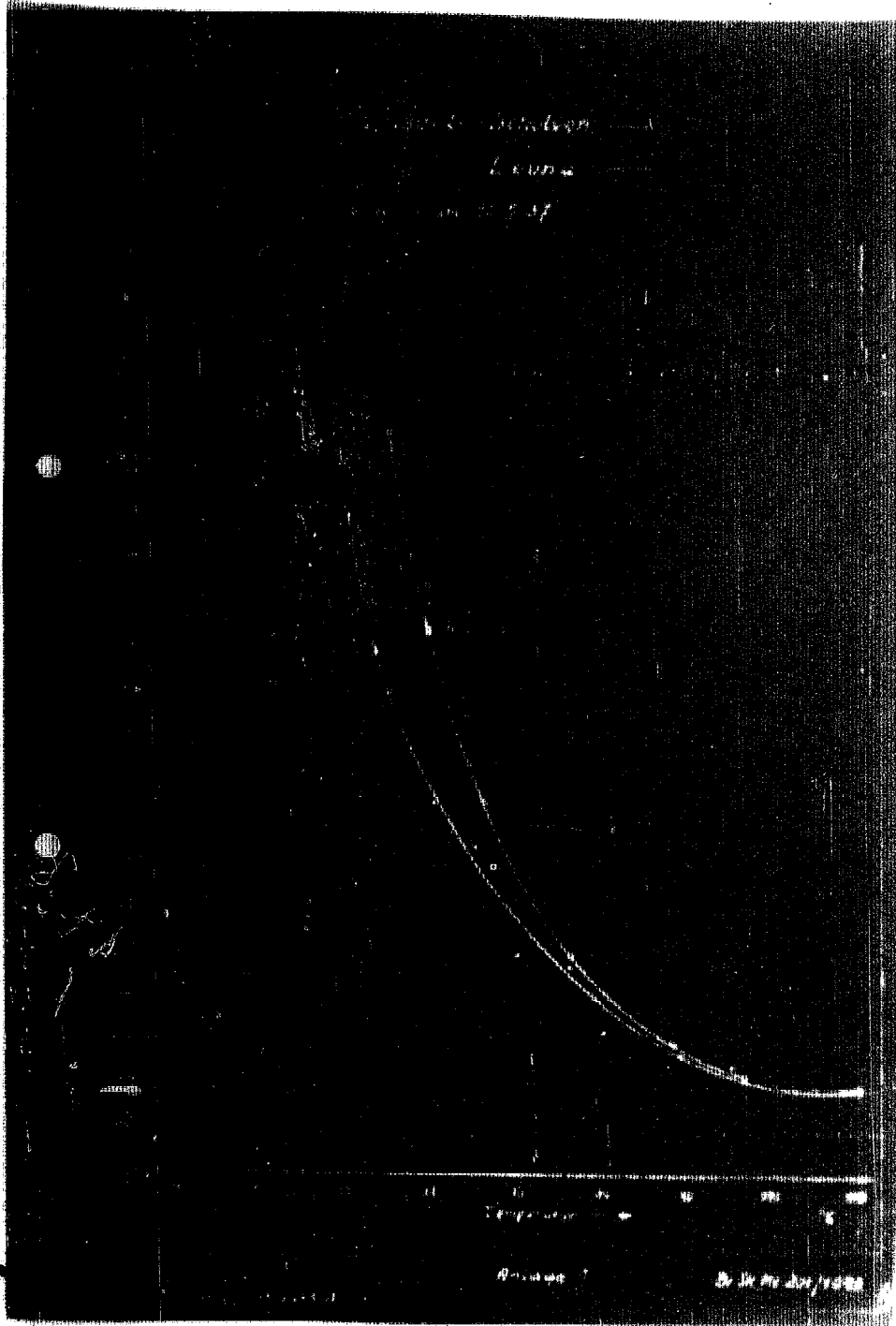








1. *Curve of Intensity*  
2. *Curve of*  
3. *Curve of*

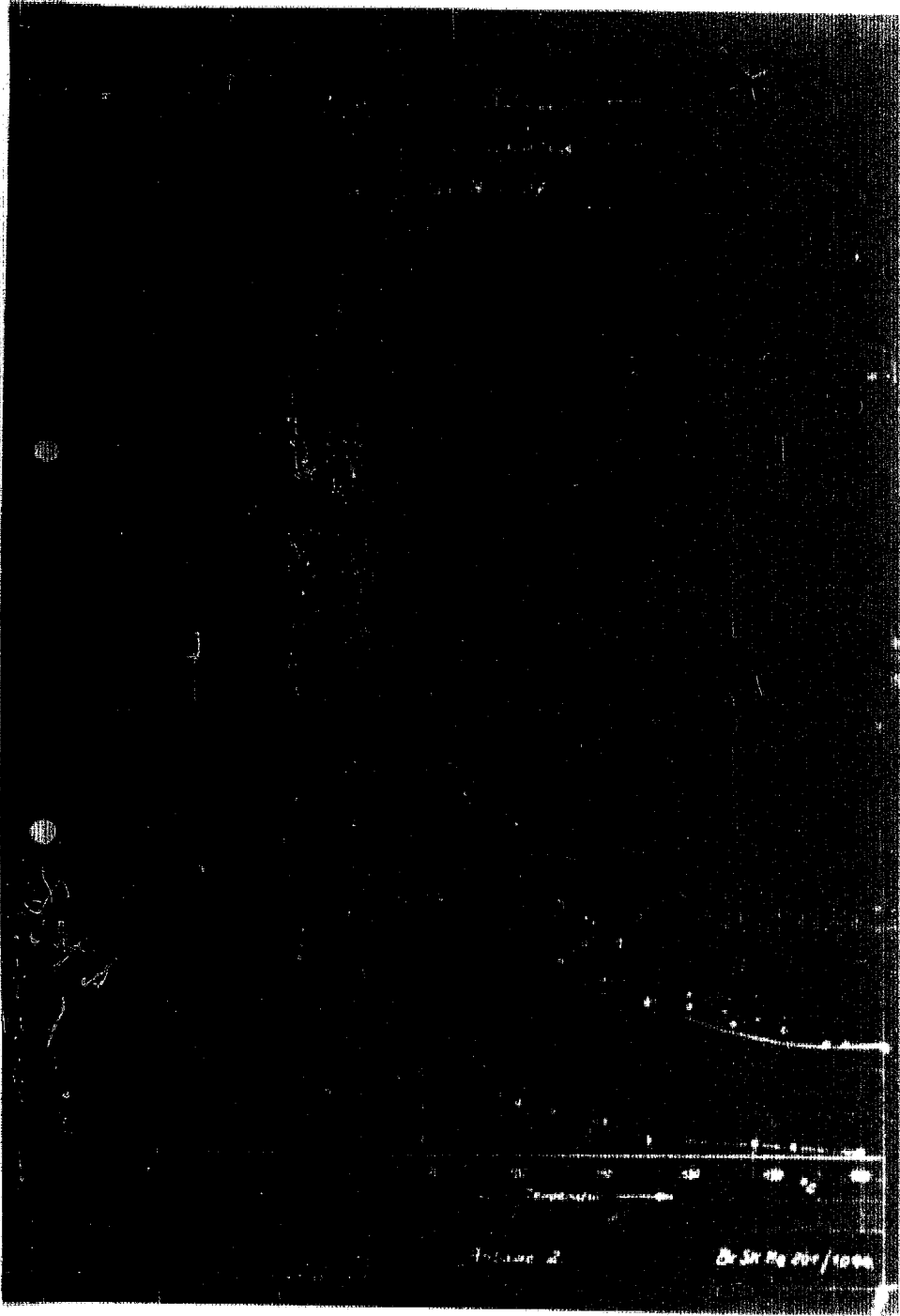


Temperature

Intensity

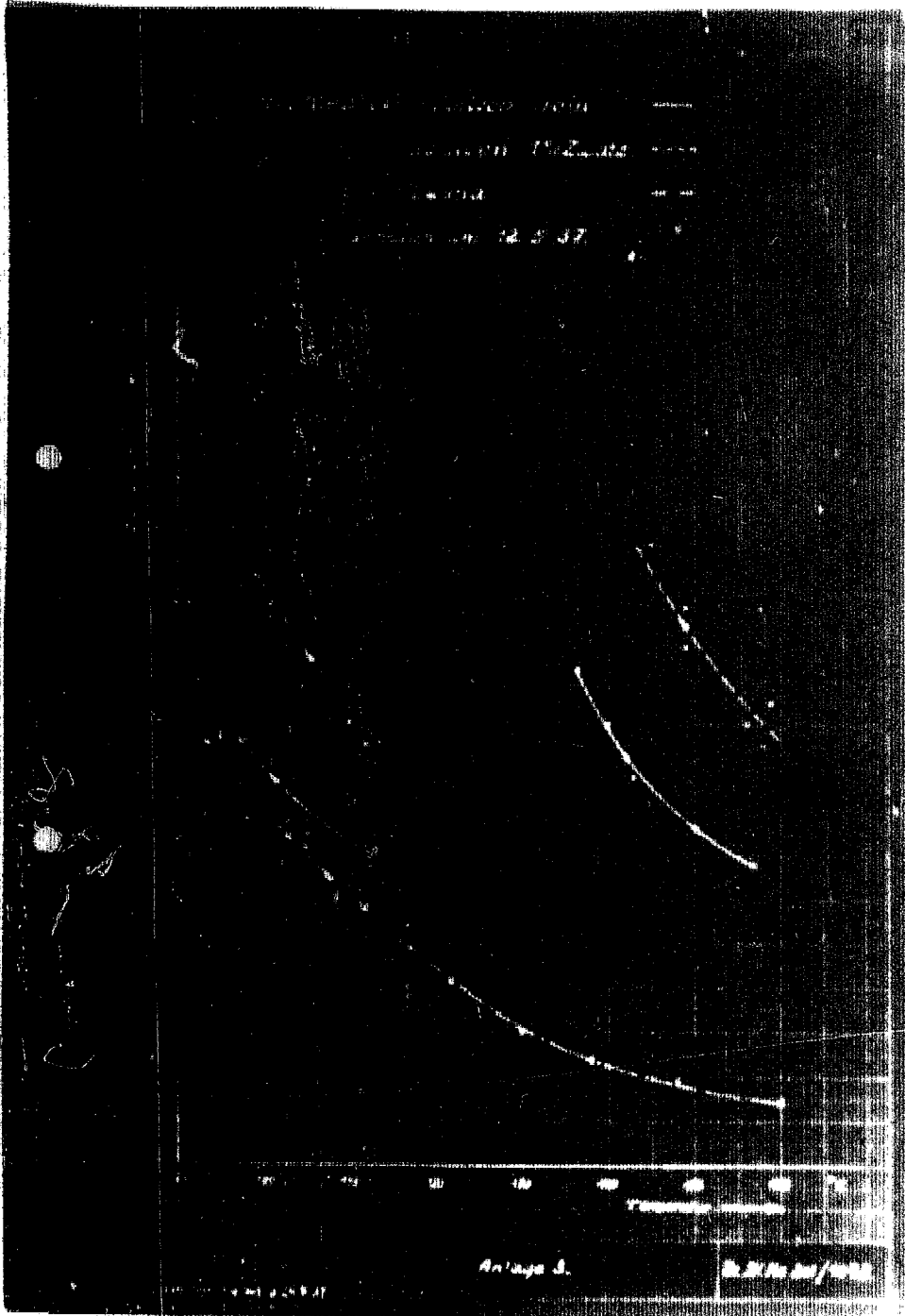
Dr. H. M. ...







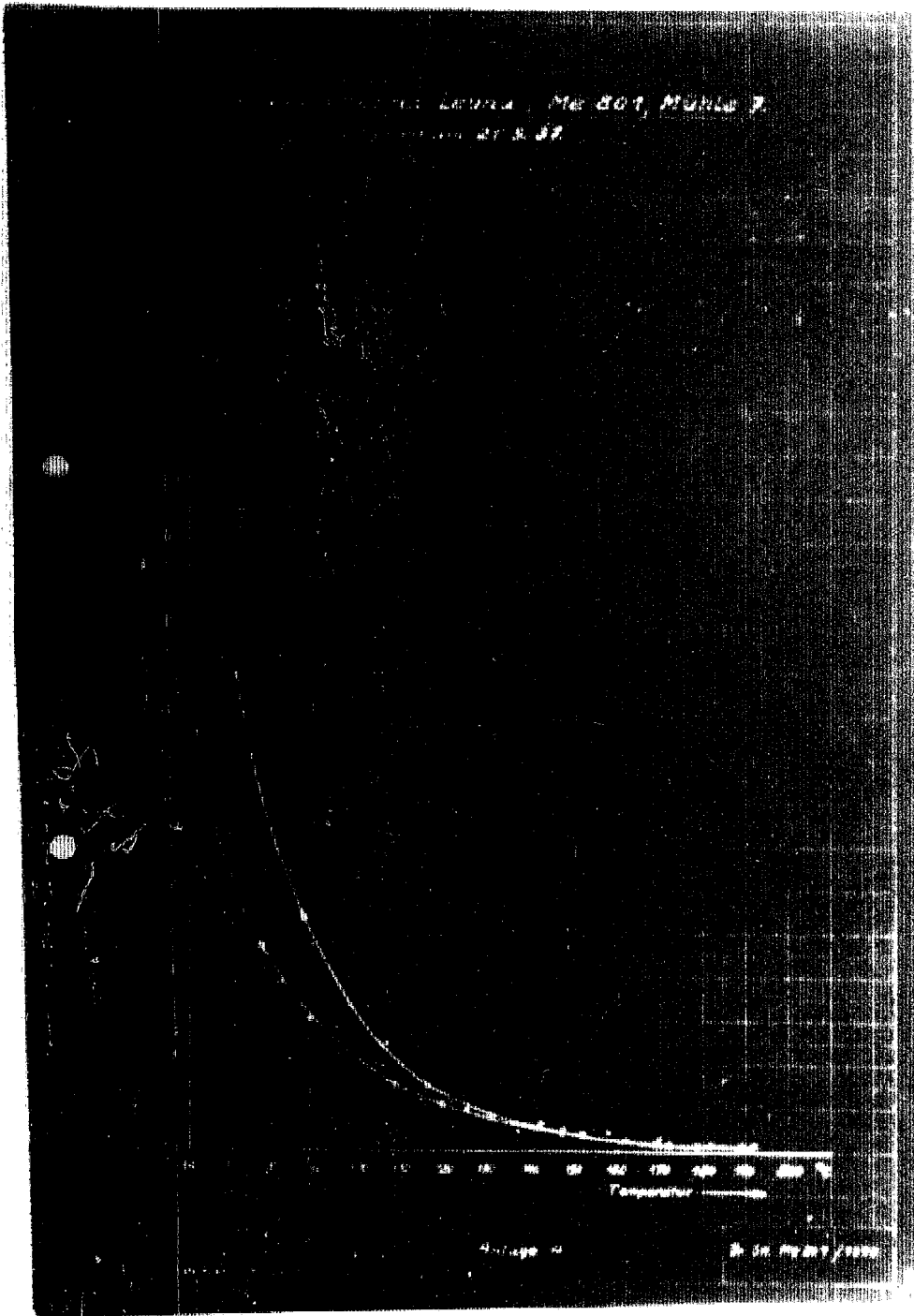
THE UNIVERSITY OF CHICAGO  
DEPARTMENT OF CHEMISTRY  
CHICAGO, ILL.  
JANUARY 12, 1937



Analysis of

1.2.12.37

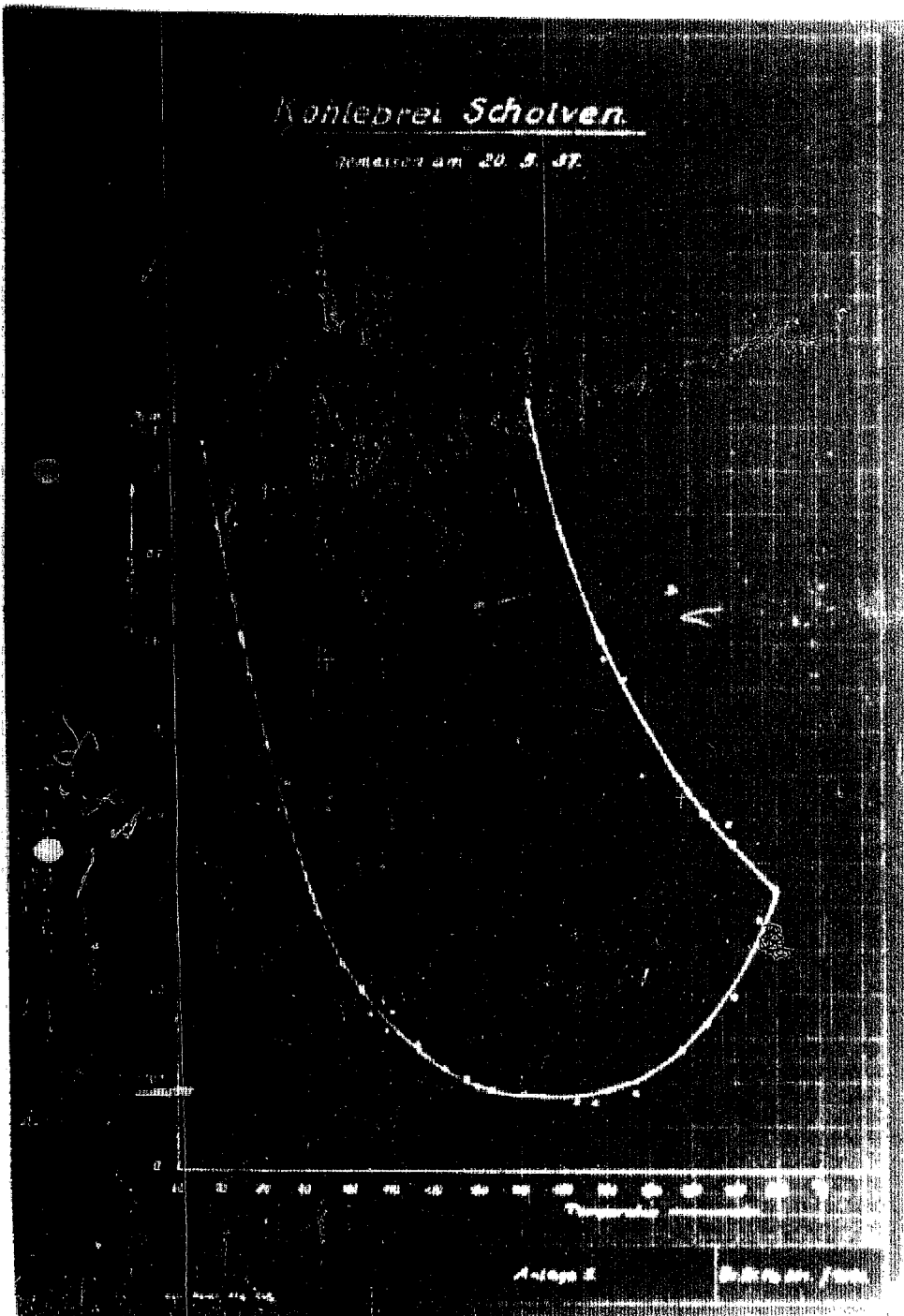




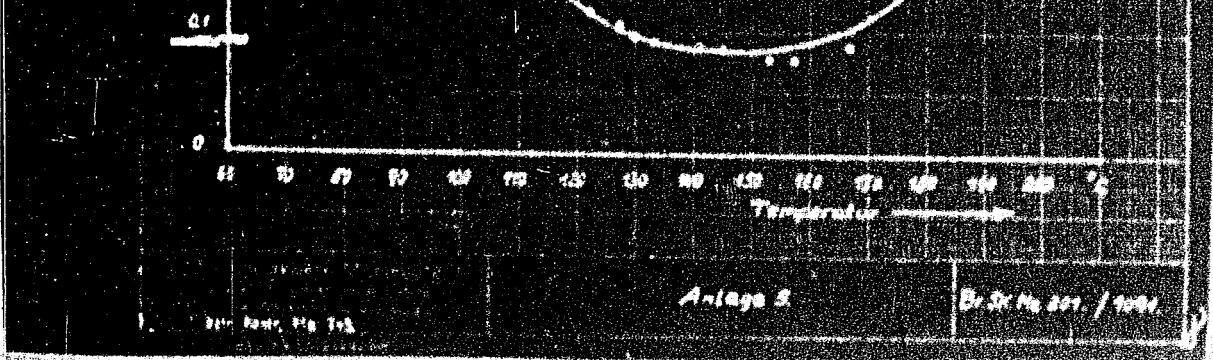


# Kohlebret Scholven.

gemessen am 20. 5. 57.







TITLE PAGE

17. Sparbeizen.  
Wall-saving cleaning compounds.

Frame No. 598



I. G. Ludwigshafen

Hochdruckversuche

698

An  
Herrn  
Dr. Hupfer

Ihre Zeichen: \_\_\_\_\_ Ihre Nachricht vom: \_\_\_\_\_ Unsere Nachricht vom: \_\_\_\_\_ Unser Hauptort: \_\_\_\_\_ Unsere Zeichen: \_\_\_\_\_ Ludwigshafen a. Rh.  
6007 Dr. DI/LR 334 10.12.43 G.

Betreff: S p a r b e i z e n .

Um die bisweilen unvermeidliche Reinigung von verstopften Gehäusen durch Ausschuern möglichst schonend zu gestalten, wird aufgrund von Versuchen des hiesigen Materialprüfungsbetriebes das untenstehende Verfahren empfohlen:

Säure mit 100 gr. HCl per Liter und Zusatz von 1 cc Propargylalkohol bei 50° zu verwenden und anschließend gründlich mit Wasser nachspülen.

Dipl. Ing. Schaaf vom Materialprüfungsbetrieb machte in seinem Bericht vom 17.5.43 über die Wirkung verschiedener Sparbeizen folgende Angaben:

"Obwohl die Schutzwirkung der Weiszucke auf das Eisen unbestritten ist, ist es trotzdem falsch, von einer Korrosionsverminderung zu sprechen. Die Korrosion ist trotz alles nicht merklich. So vermindert z.B. ein 25maliges Beizen der Korrosion während je zwei Stunden die Wandstärke um etwa:

2,0 mm	ohne Beize
0,4 mm	mit Hexamethylentetramin
0,07 mm	mit Propargylalkohol
0,2 mm	mit Weisze Sparbeize
0,3 mm	mit Butindiol

Diese Angriffe sind, zumal sie sich bei langen Röhren nicht als gleichmäßiger Angriff auswirken dürften, nicht merklich, so dass lediglich bei dem Propargylalkohol von einer erheblichen Schutzwirkung gesprochen werden kann".

Dr. Simon/Süssenguth  
Ober. Ing. Raichle  
Dr. Donath  
Dr. Wittmann  
Organiker  
Umlauf Ingenieure  
Ober. Matr. Hahl  
Matr. Meister  
Dr. Dinkler

2451-1965-AM-451  
Page 07

TITLE PAGE

Analytical:

18. Eine exakte, potentiometrische Schnellbestimmung des basischen Stickstoffes in Mittelölen.  
An exact rapid potentiometric determination of basic nitrogen in middle oils.

Frans Nos. 699 - 711



Reinhold

P. Köpcke

**Eine exakte, potentiometrische Schnellbestimmung des basischen Stickstoffes in Mittellösl.**

699

**Zusammenfassung.**

Es wurde eine einfache, potentiometrische Methode ausgearbeitet, die eine schnelle und exakte Bestimmung des basischen Stickstoffes in Mittellösl erlaubt. Die Methode arbeitet in wasserfreier Lösung (Glaszelle) und vermeidet daher die durch Hydrolyse bedingten Fehler. Gegenüber der bisherigen Methode sind als Vorteile wesentlich verminderter Arbeitsaufwand und größere Genauigkeit, insbesondere bei kleinen Mengenzahlen zu erwähnen. Außerdem wird für diese Bestimmungsmethode höchstens der zehnte Teil (10%) Mittellösl gegenüber der bisherigen Methode (1 Liter) benötigt.

Der in Mittellösl enthaltene Stickstoff liegt in Form von schwach basischen Verbindungen, hauptsächlich primäres und sekundäres Amine, neben Aminophenolen, tertiären Aminen und heterocyclischen Stickstoffverbindungen vor.

Innerhalb der Stickstoffgehalt von Mittellösl kann durch eine schnelle Extraktion des zu untersuchenden Stoffes mit 10%iger Essigsäure, nachfolgender alkalischer Destillation des sauren Essigsäureextraktes und Eduttitration der in eine Vorlage überführten Basen, basische Stickstoffbestimmung mit Hilfe der potentiometrischen Methode mit Dissoziationskonstanten bis  $10^{-10}$  möglich gemacht ist. Der Äquivalenzpunkt von Säure und Base tritt als ein Knickpunkt in der Titrationskurve, sondern nur aus einer Eigenstromkurve der Titrationskurve erkennbar. Bei niedrigem Säuregehalt (bis 0,1%) läßt sich der Äquivalenzpunkt in wässriger Lösung infolge des hohen der Äquivalenzpunkt potentiometrisch nicht mehr mit genügender Genauigkeit ermitteln.

Auf Grund der vorstehenden Ausführungen ließen sich auch Bestimmungen, insbesondere Amino- in wasserfreier Lösung, mit Hilfe der potentiometrischen Methode durchzuführen. Dabei wurden die Dissoziationskonstanten für verschiedene Amine für Äquivalente (bis zu verschiedenen) von 1 bis 1000 bestimmt. Die Ergebnisse zeigen, daß die durch Essigsäure verursachte Verschiebung der Äquivalenzpunkte, d. h. der Verlauf der Titrationskurve, bei Änderung des Säuregehaltes von 0,1 bis 10% titrierenden Base, im wesentlichen unverändert bleibt. Der Verlauf der Titrationskurve ist jedoch unabhängig von der Äquivalenzmenge der zu titrierenden Base. Die Ergebnisse zeigen, daß der Verlauf der Titrationskurve ohne Einwirkung des Säuregehaltes verläuft wird. Es lassen sich also basische Stickstoffbestimmungen in wässriger Lösung von Phenolen bestimmen.

700  
77685

Die Anwendung dieser Methode zur Bestimmung des basischen Stickstoffes von Mittellösl schien daher zweckdienlich. In Mittellösl bewegen sich die Stickstoffgehalte von 2-1000 mg N/Liter Mittellösl, wobei das Gebiet von 0-50 mg N/Liter Mittellösl für die Bestimmung von besonderem technischen Interesse ist.

Bei der Bestimmung von basischen Stickstoffverbindungen in wässriger Lösung muß stets ein Überschuß von Essigsäure vorhanden sein, die als Lösungsmittel fungiert. Solche unhandlichen Gefäße bei der Titration vermeiden werden, spezialisiert sich für Mittellösl mit niedrigen Stickstoffgehalten die Anwendung von 10% Essigsäure zur Titration.

Zur Bestimmung der Basen wurde die potentiometrische Methode mit Glaselektrode und Kalomel-Elektrode verwendet, da die teuren basischen Mittellösl aus größten Teil dunkelfarbige Produkte darstellen und daher die Anwendung geeigneter Farbstoffindikatoren nicht immer möglich ist. Die Verwendung der robusteren Antimon-Elektrode statt der Glaselektrode scheint wegen des Schwermetallgehaltes verfahrenloser Mittellösl nicht angebracht und außerdem Empfindlichkeitsverluste bei einem konstanten Sauerstoffpartialdruck, der durch die permanente Indication mit der Antimon-Elektrode notwendig ist, zur Bestimmung von sauerstoffempfindlichen Aminen, insbesondere Aminophenolen, führen.

**Versuchsanordnung.** In einem 40 ccm Titrierbecherglas ist eine Indicationselektrode eine niedrige, eine Glaselektrode und eine Äquivalenzpunktselektrode eine mit Kaliumchlorid gesättigte Kalomel-Elektrode eingebaut. Die Elektroden stehen in Kontakt miteinander und mit einer Schleifenanordnung in Verbindung. Als Hilfselektrode dient ein Multiflaggalvanometer mit einer Empfindlichkeit von  $2 \cdot 10^{-9}$  A/cm. Der Titrationsbecherglas ist außerdem mit einem Magnetrührer versehen. Siehe Bild 1.

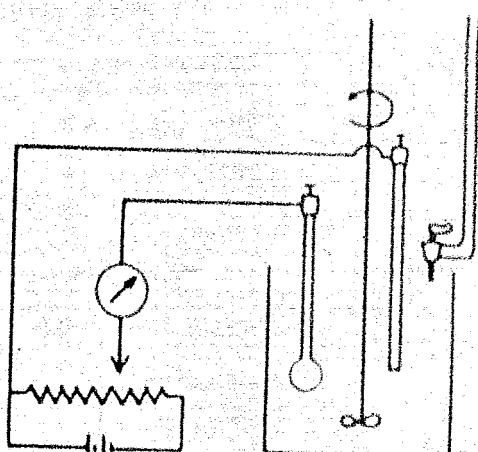


Bild 1



trode einbaut. Die Elektroden stehen in Kopparationsschaltung mit einer Schleifenanbrücke in Verbindung. Als Voltmeter dient ein Multiflangalvanometer mit einer Empfindlichkeit von  $2 \cdot 10^{-9}$  A/cm. Der Titrationswert ist auf einer Skala abgelesen. Siehe Bild 1.

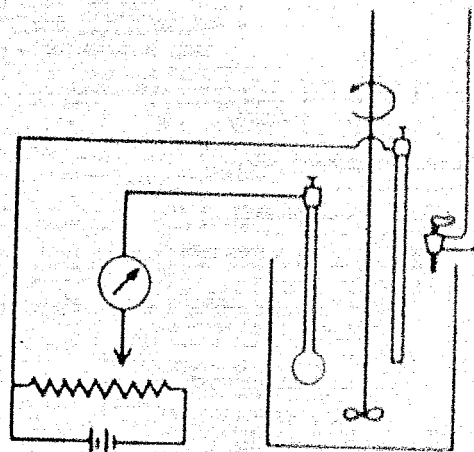


Bild 1

701

Das Verhältnis Lösungsmittel (Nieszig) zu 1 ml entspricht 1 der Leitfähigkeit des Lösungsmittels. Bei Verwendung von Nieszig und verschiedenen Mitteln wird bei einem Mischungsverhältnis 1:1 eine deutliche Abnahme der Leitfähigkeit zu beobachten. Um dies zu vermeiden, wird bei den Titrationen das Verhältnis Nieszig : Mittel = 2 : 1 nicht überschritten.

Die verwendete Glaselektrode kommutiert nach dem Ausschlag ihres eigenen Potential zum Gleichstrom. Nach Einstellung des Eigenpotential so langem ab, bis auch eine frisch gefüllte Glaselektrode sofort als Indikatorelektrode benutzt werden kann, weil bei den Titrationen lediglich der Potentialverlauf im Äquivalenzpunkt interessiert.

Substanzen: An analysenreinen Substanzen standen 1 ml. Monocyclohexylamin und Cyclohexin zur Verfügung.

Titrationen mit  $n/10$  Perchlorsäure. Aus einer 50,6 g Perchlorsäure wurde durch Verdünnen mit Wasser eine  $n/10$  Perchlorsäure hergestellt. Das von der Perchlorsäure herrührende Wasser wurde mit der theoretisch notwendigen Menge Perchlorsäurehydrat zu Essigsäure umgesetzt. Bei dieser Essigsäure Perchlorsäure wurde dann durch Titration von ca. 95 mg analysenreiner Substanz in Essigsäure gelöst, bestimmt. Zwei Bestimmungen, die sich innerhalb 3 Wochen auseinanderziehen und mit verschiedenen Substanzen durchgeführt werden, verhalten sich wie folgt:

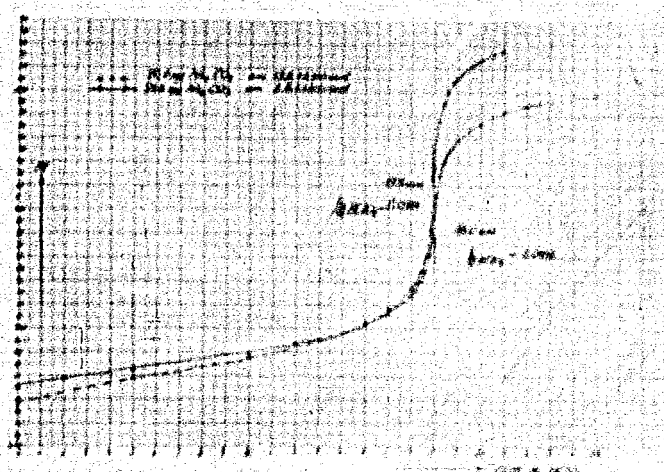


Bild 2

702

Die Titer ergeben sich zu 0,006 und 0,01, wobei die Perchlorsäure als konstant angesehen ist.

Die Titerstellung wurde mit  $n/10$  Perich, in Nieszig gelöst, wiederholt. Dazu wurden 2,0794 g Peridin auf 250 ccm mit Nieszig aufgefüllt und davon 10 ccm in 500 Nieszig titriert. Der Titer errechnet sich aus der in Bild 3.

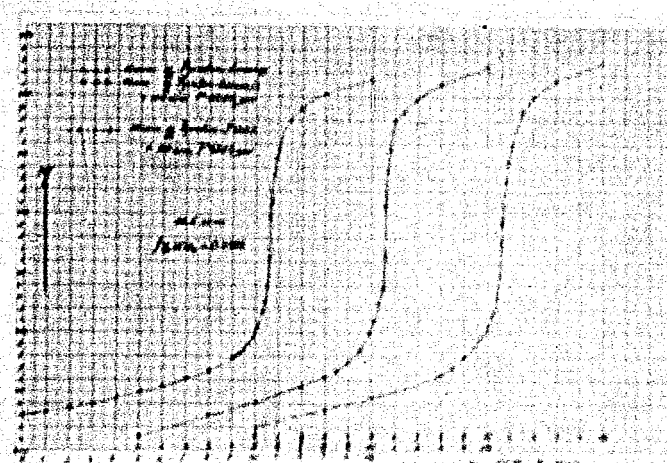


Bild 3



Die Titer ergeben sich als konstante  
10 Perchlorure als Konstante

Die Titerstellung wurde  
wiederholt. Dazu wurden 2,0764 g Perchl.  
aufgef. 114 und davon 10 mm in 100 ml  
errechnet sich aus der in Bild 1

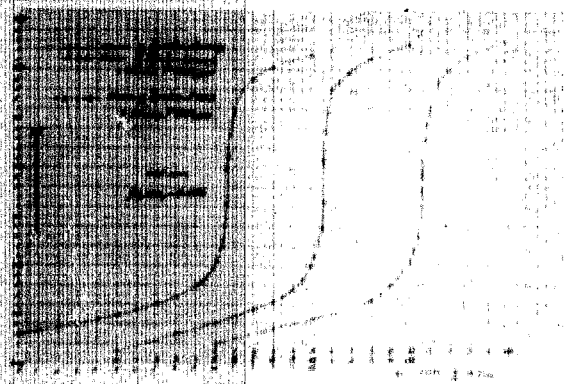


Bild 1

genausten Titrationen

Die Titration von 10 mm Perchl. mit  
von 10 mm starker Perchl. wurde  
wobei die 10 mm Perchl. erst  
wurden und dann die 10 mm starker  
ausgesetzt wurden. Bei der  
1200 in 100 ml und ein Teil  
heit der Lösung wurde so eingeteilt  
verteilte Suspension bildete  
verhält sich der Spiegel  
ohne Beschleunigung der  
mit der ohne Beschleunigung



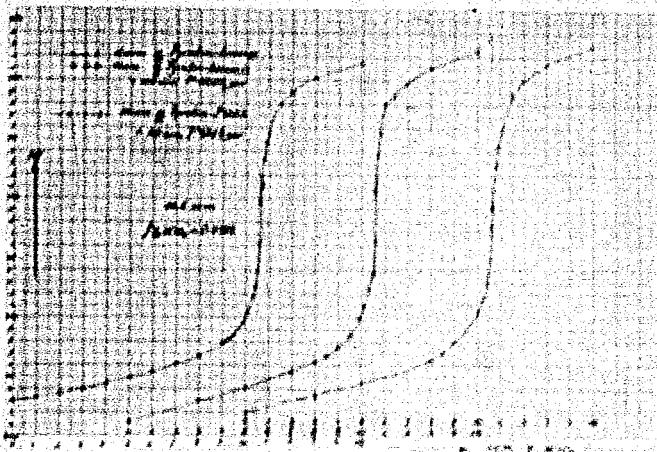


Bild 3

gezeichneten Titrationskurve zu Bild 2.

Die Titration von 10 ccm n. Pyridin wurde nun in Gegenwart von 10 ccm stickstofffreies Benzol oder Gasol P. 1303 wiederholt, wobei die 10 ccm n. Pyridin erst mit dem 10 ccm Benzol versetzt wurden und dann die als Lösungsmittel dienenden 20 ccm Benzol zugesetzt wurden. Bei dieser Beaktion löst sich ein Teil des 12,3 in Benzol und ein Teil bleibt ungelöst. Die Genauigkeit des Führers wurde so eingestellt, daß sich eine gleichmäßig verteilte Suspension bildet. Die Titrierung dieser Suspension verhält sich den Spiegelgalvenmeter ebenso wie bei der Titration ohne Gaslösungs. Der erhaltene Titrationswert stimmt überein mit dem ohne Gaslösungs gefundene überein.

703

Ebenso wurden nun 10 ccm einer  $\frac{1}{10}$  Pyridinlösung unter Zusatz von 10 ccm gereinigtem Bruchsaal Gasol titriert, die durch Verdünnen von 2,0794 g Pyridin mit stickstofffreiem Bruchsaal hergestellt war. Die Titration liefert den gleichen Wert, wie die mit der  $\frac{1}{10}$  Pyridin-Benzol-Lösung und zeigt damit, daß das in der gelöste Amin bei der Titration quantitativ erfasst wird und außerdem, daß das gereinigte Bruchsaal Gasol stickstofffrei ist. Das stickstofffreie Gasol wurde aus 120 ccm Benzol durch einmaliges Waschen mit 5%iger Schwefelsäure mit destilliertem Wasser, ein drittes Mal mit Petroläther und mit destilliertem Wasser und nachfolgendes Trocknen mit Silicagel und Calciumchlorid gewonnen.

Bei diesen Versuchen wurde beobachtet, daß sich die stickstoffhaltigen Benzol-Lösungen meist schon nach ein bis zwei Legen der Suspension stark bräunen. Dabei nimmt der Titrationswert ab. Die Amine sind in gereinigtem Bruchsaal Gasol hingegen konstant in ihrem Titrationswert konstant, was die Wirkung des Benzol-Lösungsmittels auf die Titration bestätigt.

Als eine weitere Titrationsmethode für verschiedene Amine wurden folgender interessante Versuch durchgeführt:

25 ccm Weinsäure die aus P. 1303 von 2,1431 g Weinsäure wurde in 20 ccm Benzol titriert und bei einer Verdünnung mit 20 ccm des gleichen Gasol 2 mg amphoteren Amine zugesetzt. Der Verlauf dieser Titrationskurve ist in Bild 4.

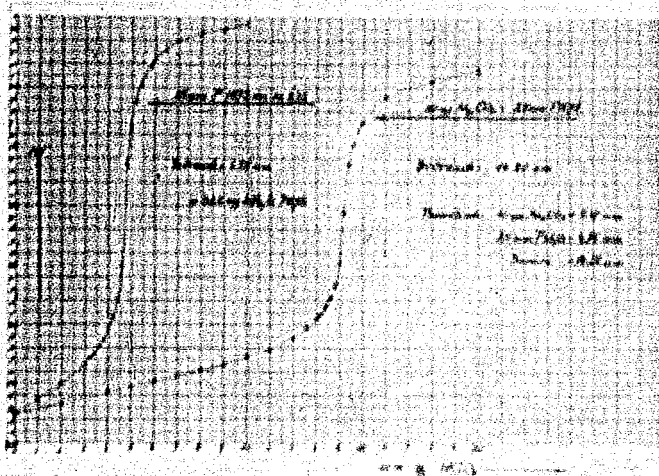
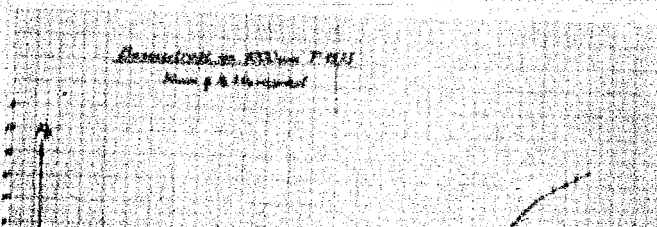


Bild 4

704

ist prinzipiell gleich und es ist zu sehen, daß sich die Amine in basischen Verbindungen titrieren können und somit die Reaktion gut ablesbar ist. Für die Bestimmung von 2 mg Amine 20 ccm 20 mg Soda errechnet sich Absorption mit 10 ccm Benzol, während 14,75 ccm gefundener Weinsäure 10 ccm Benzol ergibt eine Absorption von 522 mg Benzol. Die Titration der Amine in Benzol-Lösung ist in Bild 5 dargestellt.





Ist prinzipiell gleich und es wird, das die in ...  
zwischen Verbindungen ...  
gut übereinstimmen. Für die Bestimmung ...  
mg Soda extrahiert man ...  
während 14,25 ...  
eine Asenanzahl von ...  
Titration mit ...  
in wässriger Lösung, ...

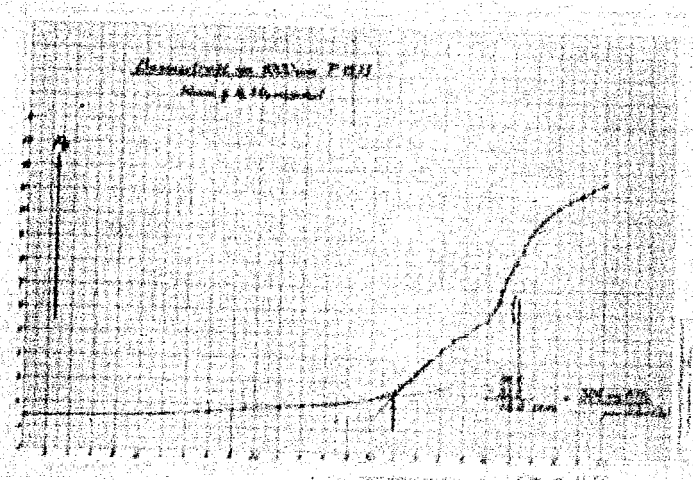


Bild 5

aufgeführt sei 306 mg ...

Für die genaue Bestimmung ...  
des N-Wertes der vorgelegte ...  
Für 2 ...  
B. Perchlorsäure. Dieser kleine ...  
mit H Perchlorsäure ...

Aus den bisher angeführten ...  
süre ist zu ersehen, daß der ...  
punkt etwa ...  
bei den Stickstoffbasen ...

Nach diesen orientierenden Versuchen ...  
nisse bei Titrationen mit ...  
werden, daß die Potential ...  
und daß der N-Wert ...

Titrationen mit  $\frac{1}{100}$  Perchlorsäure

$\frac{1}{100}$  Perchlorsäure wird ...  
mit ...

$\frac{1}{100}$  Ammoniumsalze werden ...  
analytischer Ammoniumsalze ...  
stofffreie Bruckerler ...

Bei Titrationen mit  $\frac{1}{100}$  Perchlorsäure ...  
sprünge für  $\frac{1}{100}$   $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Lösungen ...  
gerade noch möglich ist, in ...  
punkt von Soda und Perchlorsäure ...  
zu erkennen. Dagegen geben ...  
 $\frac{1}{100}$  molarer Konzentration mit  $\frac{1}{100}$  ...  
geprägte Potentialsprünge.

N-Wert: Versucht man den N-Wert ...  
erhalten, so erhält man ...  
die aber einen ...  
direkte N-Wertbestimmung ...  
N-Wert indirekt durch ...  
dinlösung ermittelt. Aus ...

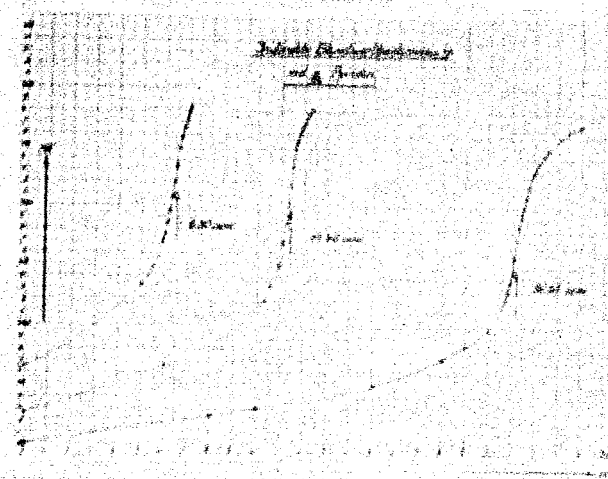


Bild 6



706  
1

gemessenen Kurven ergeben die folgende Werte:

I.	für 5 cem $\frac{H}{100}$ Peridin	6,50	cem $\frac{H}{100}$ Perchlorsäure
II.	10 " " "	11,40	
III.	20 " " "	21,20	

Es errechnet sich aus je zwei Bestimmungen folgendes

Aus I u. II:

$$a + \frac{a}{4} = 6,50; \quad a = 19,6; \quad e = 1,50$$

$$a + \frac{a}{2} = 11,40;$$

Aus I u. III:

$$a + \frac{a}{4} = 6,50; \quad a = 19,6; \quad e = 1,50$$

$$a + \frac{a}{2} = 21,20;$$

Aus II u. III:

$$a + \frac{a}{2} = 11,40; \quad a = 19,6; \quad e = 1,60$$

$$a + \frac{a}{2} = 21,20;$$

Der Blindwert ergibt sich für 200 cem Eisessig zu 1,6 cem  $\frac{H}{100}$  Perchlorsäure. Der Mittelwert für die  $\frac{H}{100}$  Perchlorsäure ist

$$\frac{H}{100} \text{ Mittelwert} = \frac{9,01 \cdot 20}{19,6} = 9,0121.$$

Aus einer Reihe von Beobachtungen geht hervor, daß der Blindwert für verschiedene Rieselgrößen nicht konstant ist. Eine weitere Blindwertbestimmung an einer zweiten, größeren Rieselgröße wurde mit  $\frac{H}{100}$  Clalazin durchgeführt. Die Titrationsskurven verhalten sich

Bild 7

707

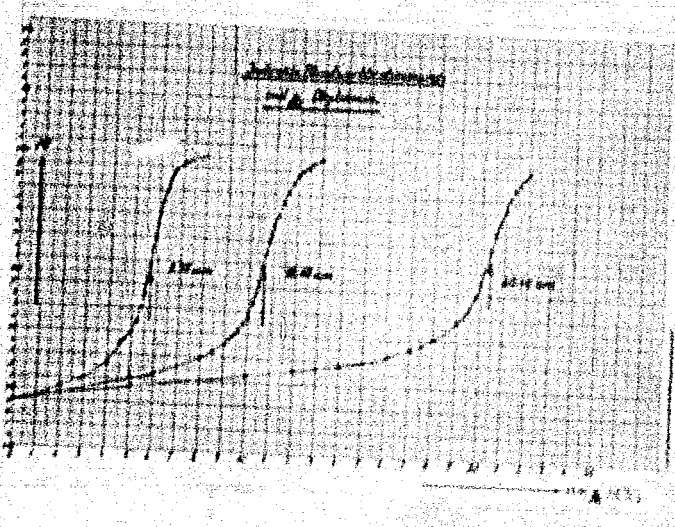


Bild 7

den  
 Auswertungsarten für 1, 2 und 3 (s. B. 1) mit 0,75 + 10,65 und 23,40 cm<sup>3</sup> Perchloratwert (s. B. 1) mit  
 5 und 10 cm<sup>3</sup> 1,0000 g  
 10 " 20 " 1,0000 g  
 10 " 20 " 1,0000 g

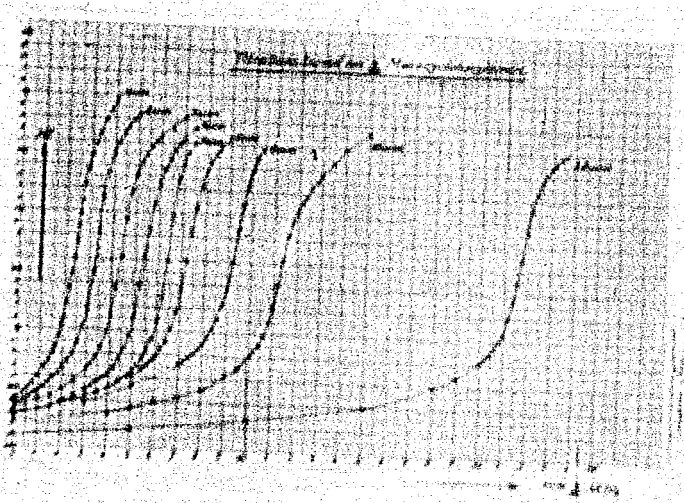
für den Blindwert 0,90 cm<sup>3</sup> Perchloratwert (s. B. 1) mit 0,90 cm<sup>3</sup>  
 ist  $\frac{0,90}{1,0000} = 0,9000$ .

Für die genaue Bestimmung von Wasserstoffperoxid wird eine  
 Blindwertbestimmung des versetzten Wasserstoffs erforderlich sein.  
 Der Blindwert wird nach dem durchgeführten Versuch berechnet.

Inzwischen wurde bei zwei weiteren Versuchsreihen festgestellt,  
 dass ihr Blindwert 0 ist, sodaß der Blindwert vernachlässigt werden  
 kann.

708

Die ungenutzten ...  
 ...  
 ...  
 ...  
 ...

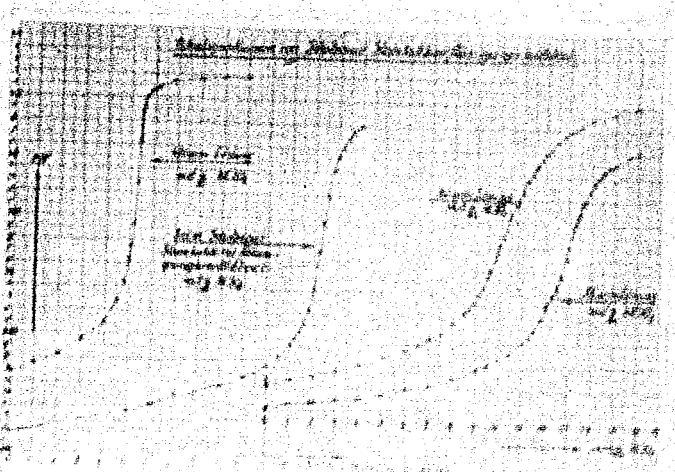




Angewandte ooc. H <sub>2</sub> O Lösung	Amin- wert mg 100 g	Versuchs- wert mg 100 g	Vergleichs- wert mg 100 g	Differenz
1,0	1,71	2,4	1,9	0,27
2,0	3,43	3,4	2,9	0,23
3,0	5,14	4,4	3,9	0,21
4,0	6,86	5,4	4,9	0,19
5,0	8,57	6,4	5,9	0,18
6,0	10,28	7,3	6,8	0,18
8,	13,72	8,3	7,8	0,17
10,0	17,14	11,3	8,8	0,17
20,0	34,3	21,7	18,8	0,20

Die Aminmengen bis zu 10 ooc. H<sub>2</sub>O wurden in einer 10 ooc. Mikrodrette, die 20 ooc. mit einer Pipette abgemessen wurden. Die aufgetretenen Differenzen betragen bei dieser Versuchsanordnung bis zu 0,2 mg NH<sub>3</sub>/Liter H<sub>2</sub>O, wobei der Wert für 20 ooc. mit 0,20 mg NH<sub>3</sub> herausfällt. Es kann daher angenommen werden, dass bei Ammoniakbestimmungen keine großen Fehler (bis zu 0,2 mg NH<sub>3</sub>/Liter) bei Ammoniakmengen (bis ca. 20 mg NH<sub>3</sub>/Liter H<sub>2</sub>O) auftreten, während bei hohen Ammoniakmengen (oberhalb 100 mg NH<sub>3</sub>/Liter H<sub>2</sub>O) die Fehlergrenze durch die Nachbestimmung durch die Abwesenheit der Ammoniakmengen gegeben sind.

An einem Beispiel sei die Berechnung eines Ammoniakwertes aus dem Ergebnis der Titration mit N-Nachweisung gezeigt.



5 ooc. des Mittels... 10 ooc. des Mittels... 20 ooc. des Mittels... 5 ooc. P 1271... 20 ooc. P 1271...

20,0 ooc. ... 10,0 ooc. ... 5,0 ooc. ...

Die Versuchsbedingungen... Ammoniakmengen... Fehlergrenze...

710



5 von den Mittelw. ...  
 10 von den 2. ...  
 15 von den 3. ...  
 20 von den 4. ...  
 25 von den 5. ...  
 30 von den 6. ...  
 35 von den 7. ...  
 40 von den 8. ...  
 45 von den 9. ...  
 50 von den 10. ...

Angewandte Angewandte ...  
 von F. 1871 ...  
 von F. 1872 ...  
 von F. 1873 ...  
 von F. 1874 ...  
 von F. 1875 ...

- 2.1 von ...
- 2.2 von ...
- 2.3 von ...
- 2.4 von ...
- 2.5 von ...

Die ...  
 ...  
 ...



5. von des Mittelteil ...  
 20. von des ...  
 10. von des ...

711

TITLE PAGE

19. Methode zur Bestimmung der leicht oxy-  
 dierbaren Anteile (mehrwertigen Phenole) in  
 Teeren und dergl. durch Sauerstoffabsorption  
 in alkalischen Medium.  
 Method for determining the easily oxidisable  
 portions (polyvalent phenols) in tar and  
 similar products by oxygen absorption in  
 alkaline media.

Frank Nos. 712-716



19. Methode zur Bestimmung der leicht oxydierbaren Anteile (mehrwertigen Phenole) in Teeren und dergl. durch Sauerstoffabsorption in alkalischen Medium.

Method for determining the easily oxidizable portions (polyvalent phenols) in tar and similar products by oxygen absorption in alkaline media.

Frage Nos. 712 - 713

Hochdruckversuch  
zu 1.

*Quelle* ... *Marz 1945/47* ... *L. Hoff*

Methode zur Bestimmung der leicht oxydierbaren Anteile (mehrwertigen Phenole) in Teeren und dergl. durch Sauerstoffabsorption in alkalischen Medium.

712

Zusammenfassung

Es wurde eine Methode ausgearbeitet, mittels welcher sich mit wenig Substanz (max. 2 ccm) in kurzer Zeit (max. 1 Stunde) bestimmen der Gehalt an leicht oxydierbaren Anteilen (mehrwertigen Phenolen) in Teeren und dergl. ermitteln lässt. n-Mittelöl aus Brauer leer ergibt z.B. eine Sauerstoffabsorption, welche einem Gehalt von 55 gr Brenzcatechin pro Liter Mittelöl entspricht. Weiterhin wurde der zeitliche Verlauf der Sauerstoffabsorption einiger Produkte vergleichsweise untersucht.

Ausführung:

Bei der Entphenolierung von Mittelöl aus Brauer Teer mit saurem Natriumcarbonat wurde beobachtet, dass im Schütteltrichter jeweils ein merklicher Unterdruck entsteht, welcher auf die Sauerstoffaufnahme durch die Alkalipheno-phenolate der im Mittelöl enthaltenen mehrwertigen Phenole (Brenzcatechin) zurückzuführen ist. Die Sauerstoffaufnahme von Alkalipheno-phenolaten mehrwertiger Phenole und solche enthaltender Produkte wurde daher quantitativ verfolgt. Hierzu diente eine Apparatur, bestehend aus einer Schüttelzelle mit angeschlossenen graduiertem Meßrohr, wie sie zur Bestimmung der Hydrierzahl verwendet wird. Während bei der üblichen Gasanalyse mit Wasserschmelze alkalischer Pyrosalzlösung aller vorhandene Sauerstoff aus dem zu untersuchenden Gasgemisch berausgenommen wird, arbeitet man umgekehrt bei der hier vorliegenden Bestimmungsmethode mit einer Sauerstoffaufnahme, um vorhandene mehrwertige Phenole völlig zu oxydieren.

Zunächst wurde festgestellt, dass einwertige Phenole (Vanillin, Cresol, Guaiacol) - wie zu erwarten - keine alkalische Sauerstoffaufnahme zeigen (Vers. 1/2). In neutralem Medium absorbieren mehrwertige Phenole ebenfalls keinen Sauerstoff (Vers. 3), in alkalischem Medium jedoch erfolgt bei ihnen die Sauerstoffaufnahme so rasch, daß sie bereits nach längstens einer Stunde praktisch beendet ist (Vers. 4/5). Bei den unten angegebenen Versuchsbedingungen werden beispielsweise pro Mol mehrwertiges Phenol folgende Atomsätze Sauerstoff aufgenommen:

Phenol	Wertigkeit	Atoms Sauerstoff-Aufnahme	
Brenzcatechin	2	etwa 5 (4,04)	7/13
Hydrochinon	2	4	6/7/5/9
Pyrogallol	3	etwa 3 (5,10)	10/11 12/13

Daß der Sauerstoff im allgemeinen in keinem genau stöchiometrischen Verhältnis aufgenommen wird, ist bei der Komplexität der entstehenden Phenoxoxydationsprodukte nicht weiter verwunderlich; wesentlich ist, daß die Werte der Sauerstoffabsorption sehr gut reproduzierbar sind (Vers. 14/15) und die Sauerstoffaufnahme mit der Phenolkonzentration parallel verläuft (Vers. 14/17).

Zweckmäßig gibt man für Gemische unbekannter Zusammensetzung (z.B. Teer mittelöle) an, wieviel gr eines Dioxybenzols (z.B. Brenzcatechin) pro Liter Produkt dieselbe alkalische Sauerstoffaufnahme zeigt.



Phenol	Wertigkeit	Atome Sauerstoff-Aufnahme	71.3
Brenzcatechin	2	etwa 5 (4,04)	6/7/8/9
Hydrochinon	2	4	10/11
Pyrogallol	3	etwa 3 (3,10)	12/13

Das der Sauerstoff im allgemeinen in keinem genau stöchiometrischen Verhältnis aufgenommen wird, ist bei der Komplexität der anstehenden Peroxydationsprodukte nicht weiter verwunderlich. Essentiell ist, dass die Werte der Sauerstoffabsorption sehr gut reproduzierbar sind (Vers. 14/16) und die Sauerstoffaufnahme mit der Phenolkonzentration parallel verläuft (Vers. 14/17).

Zweckmäßig gibt man für Gemische unbekannter Zusammensetzung (z.B. 2er-Mittel) an, wieviel gr eines Dioxybenzols (z.B. Brenzcatechin) pro Liter Produkt dieselbe alkalische Sauerstoffabsorption wie die fragliche Probe aufweisen. Mittel 81 aus Brüxer Year ergibt einen Gehalt an leicht oxydierbaren Phenolen entsprechend 55 gr Brenzcatechin pro Liter Öl (Vers. 4/2/18/19).

**Arbeitsweise:**

Nach einigen Vorversuchen erwies sich folgende Arbeitsweise als zweckmäßig: 10 ccm des zu untersuchenden Öls werden mit 15 ccm Äylol verdünnt. Von dieser Lösung werden 5 ccm zur Untersuchung verwendet, welche somit 2 ccm Öl enthalten. Wenn die angegebenen 2 ccm Öl mehr als etwa 10 ccm Sauerstoff absorbieren, muß die Ölmenge entsprechend verringert werden. Nach Zugabe von 5 ccm 10%iger Natronlauge wird bei Zimmertemperatur unter geringem Sauerstoff-Überdruck geschüttelt. Der absorbierte Sauerstoff wird auf Normalbedingungen (0°, 760 mm) reduziert angegeben.

**Schlussfolgerungen:**

Da bei Ölen, welche mehrwertige Phenole enthalten, Oxidationen und auch mit Verharzungen auszuscheiden, ist bei ihrer Vorbereitung eine gleichzeitige Einwirkung von Luft und Alkali zu vermeiden. Bei Vorliegen eines größeren Untersuchungsmaterials lassen sich zweifellos sehr Beziehungen zwischen Phenolkonstitution und Sauerstoffabsorption aufstellen. Auffallend ist, daß das 3-wertige Pyrogallol weniger Sauerstoff (3 Atome) aufnimmt als das 2-wertige Brenzcatechin (5 Atome) und Hydrochinon (4 Atome). Hinsichtlich der aufnehmbaren Menge Sauerstoff ist Gemisch Brenzcatechin in der Gasanalyse verwendeten Pyrogallol wesentlich überlegen.

Die vorliegende Methode ist nicht nur geeignet, sondern ermöglicht verschiedene Ursprungs oder verschiedener Herstellungsverfahren hinsichtlich ihres Gehaltes an mehrwertigen Phenolen zu vergleichen, sondern gestattet auch, den Wirkungsgrad von Entphenolungsmitteln quantitativ zu verfolgen. Die Versuche werden fortgesetzt.

**Versuchsprotokoll (Auszug):**

Vers.Nr.	1	2	3
Produkt mgr	200 Carbonsäure	200 4-Cresol	100 Brenzcatechin
ccm	2 Erdölmitteöl	2 Erdölmitteöl	2 Erdölmitteöl
Verd.Mittel ccm	3 Äylol	3 Äylol	3 Äylol
ccm 10%ige NaOH	5	5	5
ccm O <sub>2</sub> -Absorption	0	0	0
Vers.Nr.	4/5	6/7	8/9
Produkt mgr	-	100 Brenzcatechin	100 Brenzcatechin
ccm	2 Brüxer a-Möl	2 Erdölmitteöl	2 Erdölmitteöl
Verd.Mittel ccm	3 Äylol	3 Äylol	3 Äylol
ccm 10%ige NaOH	5	5	5
ccm O <sub>2</sub> -Absorption	55,5/55,1	47,5/48,4	48,4/48,6
Vers.Nr.	6/7	10/11	12/13
Produkt mgr	110 Brenzcatechin	100 Hydrochinon	100 Hydrochinon
ccm	2 Erdölmitteöl	2 Erdölmitteöl	2 Erdölmitteöl
Verd.Mittel ccm	3 Äylol	3 Äylol	3 Äylol
ccm 10%ige NaOH	5	5	5
ccm O <sub>2</sub> -Absorption nach			
5 Minuten	40,3/40,7	33,0/33,5	33,0/33,5
10 "	50,9/50,8	43,4/43,2	43,4/43,2
15 "	52,9/52,5	44,0/43,8	44,0/43,8
20 "	53,9/53,5	44,7/44,7	44,7/44,7
25 "	54,1/53,6	45,0/45,0	45,0/45,0
30 "	54,2/54,0	45,2/45,0	45,2/45,0
35 "	54,3/54,1	45,3/45,2	45,3/45,2
40 "	54,3/54,2	45,3/45,4	45,3/45,4

Vers.Nr. 13/32 14/32  
 Produkt n<sub>2</sub> 200 Tyrosin-H 100 Brankeut-H  
 " " 2. Leukozytoid 5. Glycerin  
 Verd.Mittel con 3 Tyol  
 con 10%<sub>1</sub> nach 3  
 con O<sub>2</sub>-Absorption  
 x ch 5 Minuten 30,3/31,2  
 10 " 23,6/24,7  
 15 " 34,7/34,9  
 20 " 35,1/34,9  
 25 " 35,3/35,0  
 30 " 35,4/35,1  
 40 "

49,27/49,4

Vers.Nr. 10/19  
 Produkt con 2. Glycerin  
 Verd.Mittel con 1 Tyol  
 con 10%<sub>1</sub> nach 3  
 con O<sub>2</sub>-Absorption  
 nach 5 Minuten 33,3/33,3  
 10 " 42,1/41,3  
 15 " 45,3/44,3  
 20 " 47,3/46,3  
 25 " 48,2/46,7  
 30 " 50,1/49,7  
 35 " 51,0/50,0  
 40 " 52,0/51,3  
 45 " 52,7/52,1  
 50 " 53,0/52,0  
 55 " 54,3/54,1  
 60 " 54,6/54,3  
 90 " 54,9/54,3  
 120 2 55,1

In Zusammenarbeit  
 mit H. Dr. Schultze (Anal. Inst. Op. 54)



TITLE PAGE

Unpublished articles:

30. Über den Vortrag von Doz. Dr. Ruedorff, Wien  
in Darmstadt am 14.7.1943. (Schwefelsäure-  
Fluor- und Eisenchloridverbindungen des  
Graphits).

On a lecture by Doz. Dr. Ruedorff of  
Vienna, given July 14, 1943 at Darmstadt.  
(Sulfuric acid, fluorine and ferric  
chloride compounds of graphite).

Frame Nos. 716 - 718

Hochdruckversuche  
La 558

Über den Vortrag von Doz. Dr. Ruedorff, Wien in Darmstadt am 14.7.1943

Durch die Beobachtungen der letzten Jahre wurde festgestellt,  
dass C immer kristallin vorliegt, wozu in feinstverteilter, sog.  
"amorpher" Form. Graphit kommt in zwei Kristallformen vor, neben der  
bekannten hexagonalen, in der jede zweite C-Schicht homöopolare, exi-  
stiert/rhombodrische, in der die Identitätsperiode in 3 C-Schichten  
umfasst. Sie ist in natürlichen Graphit zu etwa 10-15% enthalten.

In folgenden befasst sich der Vortrag hauptsächlich mit den  
Schwefelsäure-, Fluor- und Eisenchlorid-Verbindungen des Graphits;  
die Alkaliverbindungen Frödenhagens, die etwa den Formeln  $C_6Me$  und  
 $C_6Me_2$  entsprechen und die Oxydationsprodukte wie das Graphitoxyd  $C_6O$   
würden nur erwähnt.

Graphit liefert mit Oleum blaue Verbindungen, die die die  
Formel  $(C_{24})^{+}HSO_4^{-} \cdot 2H_2SO_4$  gefunden wurde; die Reaktion verläuft wohl  
zunächst als Karbonation eines Elektrons pro 24 C-Atome des Gitters



Diese blauen Bisulfate sind als zart gelbe bis rote, stark saure, saure  
Stoffe.

Analoge Verbindungen Kohlen mit Fluor ähnlich wie diese sind  
sind verschieden von dem "Graphitfluorid" von Ruff, das die Formel  
Formel  $CF$  schreibt. Ruff's Fluorid ist weiß und kristallin; es ist  
eine unpolare Verbindung, beständig gegen Wasser, zerfällt in Luft;  
es entsteht bei 400°C aus  $F_2$  und Graphit; oberhalb 400°C zerfällt es  
explosionsartig. Ebenfalls wie das Graphitoxyd  $C_6O$  liefert es im  
Strom nicht; die besten Präparate Ruff's entsprechen der Formel  $CF_2$ ,  
analog den besten Oxydpräparaten von der Formel  $C_6O_2$ .

Die blauen Fluorverbindungen Ruedorff's sind Salze, Leucht-  
polare Körper; sie entstehen durch Einleiten von Fluor in saure Lösung  
von Graphit in wasserfreier Fluosulfure, wobei der Graphit im Ver-  
lauf von etwa 20 min. sich auflöst und blaue Farbe annimmt; für diese  
Zusammensetzung wurde die Formel  $(C_{24})^{+}HF_2^{-} \cdot 2HF_2$  vorgeschlagen;  
die Zusammensetzung wurde bestimmt. Bei der Titration mit  $KJ$  in  $H_2SO_4$  wird der  
blaue Körper entfärbt, pro 240 wird 1 Äquivalent  $J_2$  frei. Diese  
blauen Verbindungen lassen sich durch Abscheiden mit  $BiCl_3$ ,  $BiCl_4$   
und  $OCl_4$  unter Wasserabschluss rein isolieren.

Neben dem gelben  $CF$  und dem blauen Salz wurde als dritte  
Graphit-Fluor-Verbindung ein Körper der Zusammensetzung  $(C_{24})^{+}F_2^{-} \cdot 2HF_2$   
aufgefunden; er entsteht aus Graphit und  $F_2$  in Gegenwart von  
 $H_2F_2$  bei 20°C; bei 90°C erfolgt Zersetzung. Er ist ein saures, blaues  
Salz und konzentrierte Schwefelsäure beständig.

Bei Behandlung mit Schwefel wird Graphit  $O_2$  in  $C_6O$   
zu  $C_6O$  auf, was etwa der Formel  $C_6O_2$  entspricht. Das Graphit

Graphit

Feins

○

○

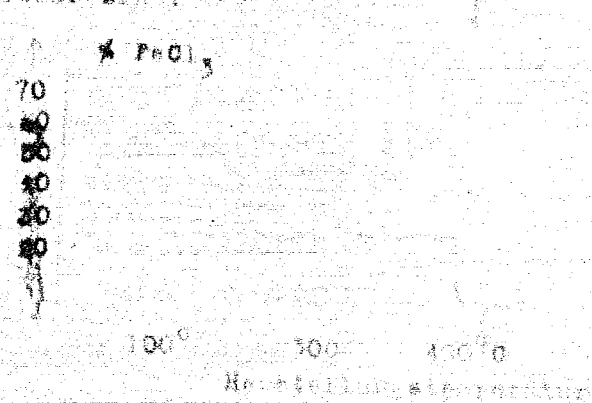
Neben dem Salzen  $CF_4$  und dem flüchtigen Kohlenstoffdioxid  $CO_2$  wurde ein Graphit-Fluor-Verbindung, ein Mitglied der Kohlenstoff-Fluor-Verbindungen  $C_nF_{2n+2}$  aufgefunden, er entsteht aus Graphit und  $F_2$  in Gegenwart von  $H_2O$  bei  $20^\circ C$ ; bei  $90^\circ C$  erfolgt rascher die Bildung von  $CF_4$  und  $CO_2$  und konzentrierte Schwefelsäure baut  $CF_4$  ab.

Bei Behandlung mit Bromdampf bildet Graphit  $CO$ ,  $CO_2$  und  $CF_4$  und  $CF_2$  auf, was eine der Formel  $C_nF_{2n+2}$  entspricht. Das  $CF_2$  ist ein

chemische Verbindungen und unvollständigen Fluorverbindungen, welche sich handelt es sich um eine Einlagerung von Brom in die Graphitstruktur. Bei den Graphitfluorverbindungen sind die Atombindungen zwischen die Summe der Atomradien. Ähnlich dürfte es bei den Bromverbindungen sein, wofür die gemessenen Röntgenbeugungsinformationen sprechen.

K in $C_nF_{2n+2}$	24,7	Br in $C_nBr_{2n+2}$	33,5	F in $CF_4$	65,0
K - Ion	16,0	Br - Ion	27,5	F - Ion	47,5
K - Atom	43,4	Br - Atom	61,0	F - Atom	112,5

Die Eisenchloridverbindungen des Graphits, welche bei der Herstellungstemperatur verschiedene Phasen  $FeCl_2$ ,  $FeCl_3$  und  $FeCl_4$  Stufen unterscheidbar sind:



Hierbei schiebt sich eine Schicht von  $FeCl_2$  zwischen die 2 bzw. 3 C-Schichten ein.

- C Die Verbindung mit dem höchsten Eisen-Gehalt
- C Gehalt an  $FeCl_3$  von 60 bis 65% bei 400°C
- C sinkt der  $FeCl_3$ -Gehalt in einer Schicht
- $Cl^-$  zwischen zwei Graphitschichten, dass der Teil der Eisen
- $Fe$  einatomig vorhanden ist, und die Verbindung
- $Cl^-$  besteht aus, dass die Hochdruckphase von  $FeCl_2$  in
- C in ein Dreieck übergeht.
- C
- C

ausgewandert in die -Ionen

Graphit wird nach dem Verfahren von ... den Metallen wie nach ... te man die in ...

Carbonat

I ... Die ... an Graphit ... diese ... durch ...





TITLE PAGE

21. Referat über die Arbeitstagung des Fachauschusses für Staubtechnik (22.10.1943). A. Fricke, Stuttgart: Über die Eigenschaften feiner Verteilungen.

Report on the technical meeting of the committee on dust techniques (Oct. 22, 1943.) A. Fricke, Stuttgart: On the properties of fine dispersions.

Frame Nos. 719 - 723



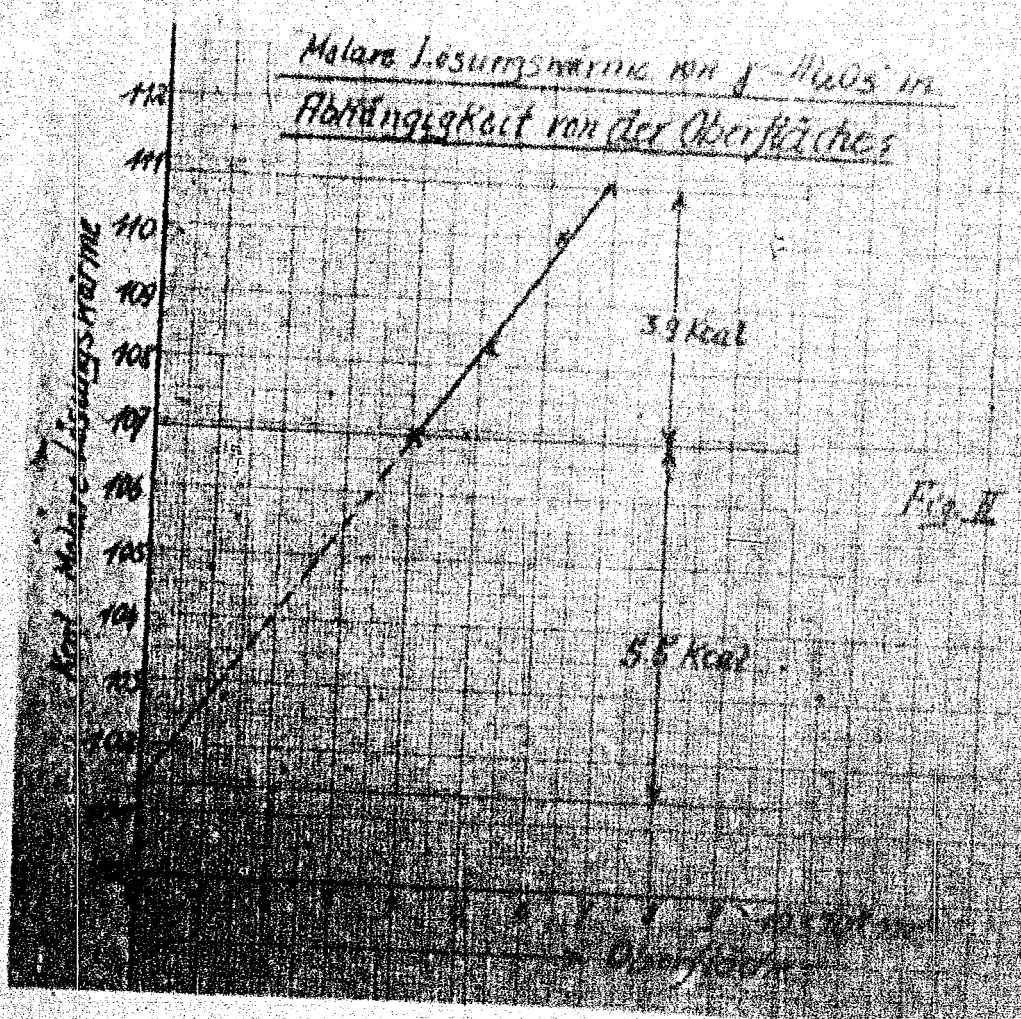
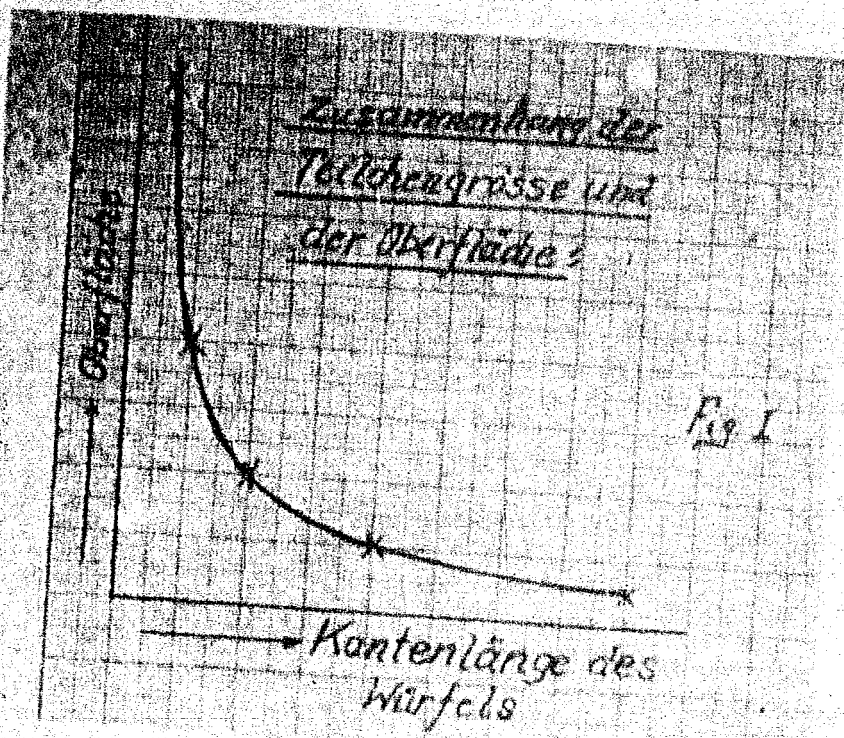






THE UNIVERSITY OF CHICAGO  
LIBRARY  
540 EAST 57TH STREET  
CHICAGO, ILL. 60637  
TEL: 773-936-3700  
WWW.CHICAGO.EDU





TITLE PAGE

22. Zum Vortrag Dr. Hopff: Neuere Erkenntnisse  
auf dem Gebiet der  $\text{AlCl}_3$ -Synthese.  
New findings in the field of  $\text{AlCl}_3$   
synthesis.



22. Zum Vortrag Dr. Hopff: Neuere Erkenntnisse  
auf dem Gebiet der Al-Cl<sub>3</sub>-Synthese.  
New findings in the field of Al-Cl<sub>3</sub>  
synthesis.

Frame Nos. 724 - 727

Handwritten notes and a small diagram or sketch are visible on this page, which is part of a sequence of frames (724-727).

724

Faint handwritten text, possibly a list or set of notes, is present on this page.

725