

3996-30/301 et al

Verwaltung.

151

004051

MONATSBERICHT

LABORATORIUM AMSTERDAM.

Nr. 9.

Januar/Februar 1944.

Betriebsnummer: 0/1900/0040.

004052

I.

ERZEUGUNG FÜR DEN  
NIEDERLÄNDISCHEN MARKT.

I. ERZEUGUNG FÜR DEN  
NIEDERLÄNDISCHEN MARKT.

I-1. HERSTELLUNG VON SCHMIERFETTEN.

Die Anlage zur Bereitung von konsistenten Fetten war in der Periode Januar-Februar 1944 normal im Betrieb und produzierte in diesem Zeitraum die folgenden Mengen:

6	t FA 1
50	" F 1
6	" Spritzfett
5	" Huntefett
2.5	" Wasserpumpenfett
3.5	" R 175
12	" R 140
14	" Emulsionsfett.

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

1. Bohröl.

Hergestellt : 19260 kg M 5  
8690 " Emulgator Halbprodukt.

2. Schneidöl.

Hergestellt : 2075 kg Nofatöl  
Noch in Bestel- : 5000 " "  
lung

3. Rohrgewindeschmier.

Hergestellt : 895 kg  
Noch in Bestel- : 1000 " "  
lung

004054

- 2 -

4. Verschiedene durch Mischen herzustellende Öle.

Hergestellt	:	4349 kg	Cardanöl
	:	1997 "	Cardanöl 2.7
	:	497 "	POP I
	:	694 "	SCO 13
	:	5940 "	C 5.

5. Regenerierung von Kompressoröl.

Verarbeitet	:	29000 kg	gebrauchtes Kompressoröl,
daraus bereitet und abgeliefert	:	16346 "	leichte Kohlenwasserstoffe
	:	4060 "	regeneriertes Kompressoröl.

6. Transformator- und Turbinenöle.

Abgeliefert	:	1060 kg	regeneriertes Transformatoröl
	:	316 "	gedoptes Turbinenöl.

7. Regenerierung von verschiedenen anderen gebrauchten Schmierölen.

Sechs Partien, wovon			
verarbeitet	:	3884 kg	
abgeliefert	:	3241 "	

8. Destillation verschiedener flüchtiger Produkte.

Verarbeitet	:	3404 kg	
abgeliefert	:	3133 "	

9. Herstellung technischer Natronlauge für eigenen Gebrauch.

Abgeliefert	:	2796 kg.	
-------------	---	----------	--

10. Destillation von Öl für das Laboratorium.

Verarbeitet	:	1965 kg	
abgeliefert	:	1806 "	

I-3. HERSTELLUNG VON SCHÄDLINGSBE-  
KÄMPFUNGSMITTELN.

In den Monaten Januar und Februar wurden 53 bzw. 161 Litertonnen des Universalwinter-spritzmittels Shell W.U.117 hergestellt.

Die Installation Pernis bereitete von Mitte Dezember bis Mitte Januar 30 Tonnen des Blattlausbekämpfungsmittels Shell Nitroleum.

I-4. HERSTELLUNG VON BITUMENEMULSIONEN  
UND GLASERKITTERSATZ.

Die Produktion in den Monaten Januar und Februar betrug:

	<u>Januar</u>	<u>Februar</u>
C 13 S (Emulsion für Glaserkitt- ersatz)	8.2 t	2.4 t
C 13 HPC (Emulsion für Schutz- anstriche)	12.2 "	7.0 "

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

1. Herstellung von Tetrahydronaphthalin.

In den Monaten Januar-Februar wurde aus 62.5 t Naphthalin 63.2 t Bakosol hergestellt.  
Durchschnittliche Ausbeute: 101.3 %.

2. Herstellung von Methylcyclohexanol.

Keine Produktion in den Monaten Januar-Februar.

004056

- 4 -

I-6.

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

In den Monaten Januar-Februar wurde  
aus 20,4 t Glukose (100 %) 18,0 t Sorbitol (100 %)  
hergestellt.

30400

004057

II.

ALLGEMEINE FORSCHUNGSARBEITEN  
AUF DEM  
ERDÖL- UND MINERALÖLGEBIETE.

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

---

II-A-1.

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

UNTERSUCHUNGSTHEMA:

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

Der chemisch-analytische Teil dieser Untersuchungen wird im Amsterdamer Laboratorium ausgeführt. Daneben haben wir die Universität von Amsterdam mit einer spektrographischen Gesteinsanalyse beauftragt, während in der Landwirtschaftshochschule in Wageningen eine röntgenographische Sedimentuntersuchung für uns angestellt wird.

ZUSAMMENFASSUNG DER UNTERSUCHUNG:

Zu a).

Im Rahmen der vergleichenden Benzinuntersuchung zur Ermittlung geochemischer Kennzeichen von Rohölen wurden vor kurzem die Analysen von 13 Benzinen fertig. Die Resultate gehen dahin, dass die Benzine von Nord-Sumatra durch dieselben Größen charakterisiert werden können wie die von Süd-Sumatra, jedoch mit anderen numerischen Werten. Die Anzahl ausgeführter Analysen von Nord-Sumatra ist erst 9, was zu wenig ist für ein wohlfundiertes Urteil. Sobald eine weitere Serie Benzine aus diesem Gebiete analysiert worden ist, werden wir ausführlicher auf die Resultate zurückkommen.



Die Untersuchung der hydrierten Mittelfraktionen von 6 Rohölen wurde fortgesetzt. Die Rektifizierung wurde beendet; mit der Untersuchung der erhaltenen Fraktionen wurde angefangen.

Ein neuer Teil der Ölforschung wurde in Angriff genommen, nämlich die Bereitung von Erdöl-Asche und deren spektrographische Prüfung. Hiermit wird bezweckt einerseits festzustellen, ob die zu findende Assoziation von Spurenelementen charakteristisch ist für Rohöle aus bestimmten Fundstellen, andererseits einen Anhaltspunkt zu haben beim Finden von Charakteristika von Ölmuttergesteinen. Diese Untersuchung befindet sich im Stadium der Ausarbeitung einer Methodik für die Aschebereitung; spektrographische Prüfung der Asche fand noch nicht statt.

Zu b).

Fortgesetzt wurden die Versuche um auf spektrographischem Wege Kennzeichen von Ölmuttergesteinen zu finden. Ein Bericht über die in den letzten Monaten in der Universität von Amsterdam ausgeführten Arbeiten wurde uns im Laufe des Monats März zugesagt.

Die Röntgenuntersuchung von Gesteinen in Wageningen wird regelmässig fortgesetzt. Immer mehr stellt sich heraus, dass auf diesem Wege eine interessante Einsicht in die Sedimentierungsverhältnisse eines Beckens erhalten werden kann.

Im Laboratorium selbst wurde auch die Untersuchung von Kohlenstoff- und Stickstoffgehalten von Gesteinen aus einem Ölgebiet fortgesetzt. Von der angegebenen Serie von 50 Mustern sind nunmehr 35 fertig. Nach Beendigung dieser Serie wird auf die Resultate eingegangen werden.

GEPLANTE UNTERSUCHUNG:

Fortsetzung der vergleichenden Benzinuntersuchung und der Untersuchung der Mittelfraktionen von sechs Ölen zur Feststellung von geochemischen Kennzeichen von Rohölen.

Ascheanalysen von Rohölen und spektrographische und röntgenographische Untersuchung von Gesteinen, mit dem Zweck Kennzeichen von

Ölmuttergesteinen zu finden. Beendigung von Kohlenstoff- und Stickstoffbestimmungen in einer Serie von 50 Gesteinmustern mit dem selben Zwecke.

II-A-2.

-----  
UNTERSUCHUNGEN VON BOHRKERNEN  
AUS DEN BOHRUNGEN IM OSTEN DER  
NIEDERLANDE.

UNTERSUCHUNGSTHEMA:

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

ZUSAMMENFASSUNG DER UNTERSUCHUNG:

Untersucht wurden Muster des Gildehauser und Bentheimer Sandsteins aus den Bohrungen Almelo-Oost, Oldenzaal 5 und Tubbergen. Es stellt sich heraus, dass für lokalen Gebrauch in den Ost-Niederlanden ein Unterschied zwischen dem Bentheimer und dem Gildehauser Sandstein mineralogisch möglich ist. Muster dieser Sandsteinschichten aus dem Gebiete von Bentheim wurden angefragt, um zu prüfen ob die gefundenen Kennzeichen auch für regionalen Gebrauch in Betracht kämen.

GEPLANTE UNTERSUCHUNG:

In Erwartung der Muster aus dem Gebiete von Bentheim, sowohl von Buntsandstein wie von Bentheimer und Gildehauser Sandstein, wird die Untersuchung mit Mustern der Bohrungen Odijk und Breukelen fortgesetzt.

II-A-3.

SEDIMENT-PETROGRAPHISCHE  
FORSCHUNG: KORNGRÖSSEUNTER-  
SUCHUNG.

UNTERSUCHUNGSTHEMA:

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

ZUSAMMENFASSUNG DER UNTERSUCHUNG:

Im Anschluss an die bereits in Bearbeitung befindlichen Berichte betr. die Korngrösseuntersuchung von Sedimentgestein wurde ein Bericht über die Entstehungsweise, die Form und die Korngrösseverteilung des Sedimentes abgefasst.

II-A-4.

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

1. Eigenschaften von ölführenden Schichten.

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

UNTERSUCHUNGSTHEMA:

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

Vorversuche hatten herausgestellt, dass der SP-Effekt gegenüber Gesteinen mit niedriger Permeabilität und gutem elektrischem Leitvermögen klein war.

Versucht wurde Tonformationen zwischen anderen einzuschliessen und auf diese Weise Messungen an wenig permeablen Formationen auszuführen.

ZUSAMMENFASSUNG DER UNTERSUCHUNG:

Es wurde die nachstehende Serie Versuche angestellt, wobei die Formationen von oben nach unten in der Reihenfolge der Numerierung aufgebaut wurden:

- A. 1. Oberkirchner Sandstein, gefüllt mit Dünenwasser, spez. Widerstand 16.600  $\Omega$ .
2. Chinesischer Ton, mit Dünenwasser angemacht, spez. Widerstand etwa 1.000  $\Omega$ .
3. Oberkirchner Sandstein wie 1.

Es ergab sich, dass das Potential gegenüber den Sandsteinen dem gegenüber der Tonformation gleich war.

- B. 1. Oberkirchner Sandstein, wie oben.
2. Chinesischer Ton, mit 5 % NaCl-Lösung angemacht, spez. Widerstand etwa 60  $\Omega$ .
3. Oberkirchner Sandstein, wie 1.

Das SP-Potential war hierbei gegenüber der Tonformation diesmal klein.

Das Leitvermögen dieser wenig permeablen Tonformationen spielt also eine wichtige Rolle bei der Entstehung des SP-Effektes.

GEPLANTE UNTERSUCHUNG:

Fortsetzung der Messungen des SP-Effektes gegenüber Tonformationen mit verschiedenem Salzgehalt.

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

UNTERSUCHUNGSTHEMA:

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

ZUSAMMENFASSUNG DER UNTERSUCHUNG:

Sämtliche in der Berichtsperiode angestellten Versuche scheiterten an den auftretenden Leckagen der eingekitteten Kerne. Dies ist vermutlich darauf zurückzuführen, dass die Kerne nicht ganz flach sind und beim Rotieren um die Längsachse ein wenig verdieren, wodurch die Metallschicht sich allmählich löst.

Beim vorgesehenen Einkittverfahren mit Woods Metall ist der ganze Kern in einem Eisenmantel eingeschlossen, so dass dieses Übel nicht mehr auftreten kann.

Inzwischen ist die Nachricht eingegangen, dass uns eine Ankaufbewilligung für Woods Metall erteilt werden wird.

GEPLANTE UNTERSUCHUNG:

Fortsetzung der Versuche sobald die Kerne neu in Woods Metall eingekittet sind, was erst nach Ablieferung des Woods Metalls möglich ist.

II-A-5.

-----

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

UNTERSUCHUNGSTHEMA:

Bestimmung des Einflusses der Geschwindigkeit auf die Ausbeute.

In der vorigen Periode stellte sich heraus, dass die nachträgliche Ausbeute bei einem Versuch mit einer Mischung von P 34 und P 403 bei einer Geschwindigkeit von 20.0 m pro Jahr auffallend gross war.

ZUSAMMENFASSUNG DER UNTERSUCHUNG:

Es wurde ein neuer Versuch ausgeführt mit der Mischung von P 34 und P 403 im Kern mit einer Permeabilität von  $2000 \times 10^{-11} \text{ cm}^2$  bei einer Verdrängungsgeschwindigkeit von 3.95 m/Jahr. Als das erste Wasser heraustrat betrug die Ölausbeute 47.3 %, während die nachträgliche Ausbeute 10.2 % betrug, so dass die Gesamtausbeute hierbei 57.5 % war. Auch jetzt trat also wieder eine grosse nachträgliche Ausbeute auf, die vermutlich der Anwesenheit von P 403 zuzuschreiben ist.

GEPLANTE UNTERSUCHUNG:

Da mit diesem Kern der Einfluss der Geschwindigkeit auf das Rendement genügend untersucht worden ist, werden hiermit einige Versuche betreffen den Einfluss der Grenzflächenspannung auf die Ausbeute angestellt werden.

II-A-6.

DAS AUFFINDEN EINES ERSATZMITTELS FÜR ZEMENT ZUM ABDICHTEN DER BOHRLOCHSOHLE.

Infolge der Evakuierung der betr. Abteilung aus dem Haag fand noch keine Besprechung statt.

II-A-7.

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

1a) Das Verhalten konzentrierter Sulfitabfallaugs-  
spülungen.

UNTERSUCHUNGSTHEMA:

Prüfung ob der Bohrfortschritt mit Sulfitabfallaugespülungen besser ist als mit gewöhnlichen Spülungen.

ZUSAMMENFASSUNG DER UNTERSUCHUNG:

Die Versuche betr. den Bohrfortschritt mit Sulfitabfallaugespülung im Vergleich zu Wasser- und gewöhnlichen Spülungen wurden auf natürlichem Sandstein fortgesetzt. Auch dabei stellte sich heraus, dass der Bohrfortschritt mit Sulfitaugespülung am geringsten war und mit Wasser am besten. Die Unterschiede waren weniger gross als beim Bohren mit den Zementwürfeln.

GEPLANTE UNTERSUCHUNG:

Da obige Untersuchung ergab, dass Sulfitaugespülung was Bohrfortschritt anbelangt keine Vorzüge vor gewöhnlicher Spülung hat, wurde weitere Prüfung der Sulfitaugespülungen eingestellt.

Anlässlich der Resultate wurde geschlossen, dass man durch die Wahl einer bestimmten Spülung allerdings Einfluss auf den Bohrfortschritt ausüben kann. Es wurde also beschlossen eine allgemeine Untersuchung nach den die Bohrfortschritte beeinflussenden Faktoren durchzuführen.

Mit dieser allgemeinen Untersuchung wurde bereits angefangen:

b) Untersuchung der den Bohrfortschritt beeinflussenden Faktoren.

Es wurde in Sandstein mit einem Kernbohrer mit Diamantkrone gebohrt. Die Kraft auf dem Hebel der Bohrmaschine betrug 3 kg, was einem etwa 7-fachen Meisseldruck entspricht. Es wurden die folgenden Resultate erhalten:

		Bohrfortschritt in mm während 30 Min.
Wasser		durchschn. 43
Pontische Spülung, geflockt	s.G. 1.30	28
ditto	" 1.25	25
"	" 1.20	24
"	" 1.15	23
Pontische Spülung, peptisiert	s.G. 1.45	13
ditto	" 1.40	13
"	" 1.35	14
"	" 1.30	13

Aus dieser ersten Serie geht hervor, dass Wasser den besten Bohrfortschritt aufweist und peptisierte Spülung die schlechteste.

#### GEPLANTE UNTERSUCHUNG:

Fortsetzung der Versuche unter anderen Bedingungen.

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

#### ZUSAMMENFASSUNG DER UNTERSUCHUNG:

Die erste Serie Versuche wurde ausgeführt mit einer Spülung (spez. Gew. 1.60), zusammengesetzt aus 47.8 % Wasser, 34.4 % Baryt und 17.8 % Ton. Die Resultate sind in nachstehender Tabelle zusammengestellt:

ZAHLENTAFEL 1.

Versuch Nr.	Durchströmgeschwindigkeit Liter/Minute	Im Überlauf anwesend	
		% Baryt der Gesamtmenge	% Ton der Gesamtmenge
1	21.0	7.8	28.7
2	etwa 25	10.8	33.1
3	32.3	11.9	33.1

Die Barytverluste sind also ziemlich hoch.

Durch Tonzusatz wurde die Spülung nun auf spez. Gew. 1.66 gebracht. Der Tongehalt betrug dann 33.2 %. Hiermit wurde Versuch 5 durchgeführt. Da die Spülung ziemlich viskös und sehr thixotrop war, ist sie mit Wasser bis zu spez. Gew. 1.60



verdünnt worden; danach wurden die Versuche 6, 7 und 9 angestellt. Schliesslich wurde die Spülung weiter bis zu spez. Gew. 1.50 und 1.39 verdünnt, wonach die Versuche 10 bzw. 11 ausgeführt wurden.

ZÄHLENTAFEL 2.

Versuch Nr.	Durchströmgeschwindigkeit/ Liter/Minute	Im Überlauf anwesend	
		% Baryt der Gesamtmenge	% Ton der Gesamtmenge
5	22.9	28.0	64.5
6 *)	32.1	32.4	49.8
7	27.1	22.8	54.2
9 *)	21.3	27.9	64.3
10	25.6	19.7	56.0
11	27.1	16.2	50.0

\*) Bei diesen Versuchen war die Suspension nicht völlig peptisiert.

Es erscheint jetzt noch prämatür Schlussfolgerungen aus diesen Versuchen zu ziehen; zwar fällt es auf, dass die Barytverluste ziemlich hoch sind und die Verbesserung im Verhältnis Baryt:Ton nicht sehr gross ist.

#### GEPLANTE UNTERSUCHUNG:

Fortsetzung der Versuche mit anderen Spülungen.

II-A-8.

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

Wegen Personalmangel konnte an diesem Auftrag nicht gearbeitet werden.

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

---

---

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

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

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

Zu prüfen ist:

- 1°. ob bei Extraktion eines Öls mit  $SbCl_3$  die Naphthensäuren mit extrahiert werden;
- 2°. ob mit Hilfe von  $SbCl_3$  Naphthensäuren mit einem Ölgehalt < 5 Gew. % erhalten werden können.

Zunächst wurde nur der erste Punkt berücksichtigt.

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

Als Grundstoffe wurden verwendet abdestilliertes La Rosa Gasöl (Anfangssiedepunkt  $265^\circ C$ ) aus TMC 1317 und Tia Juana Schmieröl-Bulkdestillat TMC 3159.

Für die Extraktionsbedingungen und die Säurezahlen der erhaltenen Produkte wird auf nachstehende Tabelle verwiesen.

## ZAHLENTAFEL 3.

Grundstoff	Abdestillierte La-Rosa Gasöl	Tia Juana Schmieröl-Bulk <sup>2</sup> destillat
Extrahiert mit	2 x 50 Vol. % $\text{SbCl}_3$	3 x 50 Vol. % $\text{SbCl}_3$
Extraktionstemperatur	80° C	80° C
Ausbeute an:		
erste Raffinat	75 Gew. % auf Grundstoff	53 Gew. % auf Grundstoff
zweites "	63 " " " "	44.5 " " " "
drittes "	—	42 " " " "
Säurezahl Grundstoff	2.1	4.6
erste Raffinat	0.72	2.4
zweites "	0.2	0.97
drittes "	—	0.72
Prozentsatz Naphthensäure insgesamt extrahiert	93 %	93.5 %

Aus der Tabelle geht hervor, dass durch Extraktion mit  $\text{SbCl}_3$  nicht nur die Aromate, sondern auch ein grosser Teil der Naphthensäure entfernt werden.

GEPLANTE UNTERSUCHUNG:

Die Extraktionsbedingungen, erforderlichlich zur Steigerung des Prozentsatzes extrahierter Naphthensäuren bis auf 97 - 98 Gew.%, werden geprüft werden.

Weiter wird der zweite, im Zweck der Untersuchung genannte Punkt in Angriff genommen werden.

2. UNTERSUCHUNGSTHEMA:

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

ZUSAMMENFASSUNG DER UNTERSUCHUNG:a) Rückgewinnung von  $\text{SbCl}_3$  in der gläsernen Destillationsapparatur.

In der gläsernen Destillationsapparatur, welche eine Nachahmung in verkleinertem Maszstab von der ersten Säule der semitechnischen Eisenapparatur ist, wurden Versuche angestellt mit Iraq R-Phase, die erhalten war durch Extraktion von Iraq Rückstand mit 56 Vol. %  $\text{SbCl}_3$  bei 80° C (siehe vorigen Monatsbericht Seite 18). Der Zweck war die minimale Zersetzung zu bestimmen, die bei der Regenerierung des Mira-Sols aus der Iraq R-Phase in Abwesenheit von Eisen und

Eisenverbindungen auftritt.

Grundsätzlich stellen sich hier beim Finden zuverlässiger Zersetzungswerte genau dieselben Schwierigkeiten entgegen wie bei der Eisenapparatur. Leitet man die Zersetzungswerte aus der Menge entwickelter Salzsäure ab, so findet man zu hohe Werte (freies  $\text{HCl}$  im  $\text{SbCl}_3$ , ausserdem Feuchtigkeitsanziehung und also Bildung von  $\text{HCl} + \text{SbOCl}$ ); leitet man sie dagegen ab aus der Menge Antimon, die im Bodenprodukt der Destillation vorhanden ist, so findet man zu niedrige Werte, da ein Teil des Antimons auf der Raschig Ringenfüllung der Säule zurückbleibt.

Die einzige Methode, welche der wirklichen Zersetzung mehr oder weniger gleich kommt, ist die Bestimmung der Menge Sb im Bodenprodukt + ganzen Säuleninhalt nach jedem Versuch. Dabei bestimmt man dann immer noch Zersetzungswerte, die den Mittelwert über die ganze Destillationsdauer darstellen (also auch über die Anfangs- und Endstadien, während denen der Zustand nicht stationär ist).

Da obenerwähnte Methode sehr schwierig und zeitraubend ist, wurde sie denn auch bei den ersten Vorversuchen noch nicht angewandt. Bei diesen Versuchen wurde hauptsächlich das Rückflussverhältnis beachtet, das nötig ist um keine leichten Ölbestandteile mit dem  $\text{SbCl}_3$  mit überdestillieren zu lassen.

Die Destillationsversuche wurden wie folgt ausgeführt:

Die R-Phase wird via einen Verdampfer in die Säule eingeführt. Der Verdampfer und der Teil der Säule unterhalb des Einlasses sind beide mit einem Heizmantel umgeben, wodurch gesättigter Methylnaphtalindampf von  $200^\circ \text{C}$  geleitet wird. Unten in der Säule führt man Xyloldampf von  $200^\circ \text{C}$  ein zur Abstreifung des  $\text{SbCl}_3$  und weiter einen sehr geringen Strom trocknen Stickstoffs zur Ausspülung des gebildeten Salzsäuredampfes aus der Säule.

Im oberen Ende der Säule ist ein eingebauter Kondensator angebracht mit dessen Hilfe Rückfluss möglich ist. Die Rückflussmenge wird abgeleitet aus der Menge zirkulierenden Kühlöls und aus der Temperatursteigerung, welcher dieses im Kondensator unterliegt.

004071

- 18 -

Die das obere Ende passierenden Dämpfe werden in zwei Stufen kondensiert. Die erste Kondensationsstufe erfolgt mit Kühlwasser von 80° C und die zweite mit Kühlwasser von 20° C. Im Empfänger des ersten Kondensators sammelt sich hauptsächlich  $\text{SbCl}_3$  und in dem des zweiten in der Hauptsache Xylol. Die noch nicht kondensierten Dämpfe (hauptsächlich  $\text{N}_2$  und  $\text{HCl}$ ) werden dann via Lauge-töpfe durch die Vakuumpumpe abgesogen.

Die Destillationsbedingungen und Resultate einiger Versuche sind in nachstehender Tabelle zusammengestellt:

ZAHLENTAFEL 4.

Versuch Nr.	Menge eingeführte Iraq R-Phase kg/St.	Menge Abstreif-xylol kg/St.	Rückfluss-verhältnis	Prozentsatz nicht-abgestreiftes $\text{SbCl}_3$ (1)	Prozentsatz zersetztes $\text{SbCl}_3$ (1)		Prozentsatz Öl, mit überdestilliert mit $\text{SbCl}_3$ (1)
					ber. aus $\text{HCl}$	ber. aus $\text{Sb}$	
1	1.5	0.36	0	1.3 Gew.%	0.5 <sup>Gew.%</sup>	0.02	23 Vol.%
2	1.6	0.64	etwa 1:1	1.1 " "	0.5	0.02	5.5 " "
3	1.6	1.0	1:1	1.7 " "	1.1	0.05	6.3 " "
4	1.65	0.82	3.4:1	16.3	2.1	0.02	9 " "

(1) Sämtliche Prozentsätze sind berechnet auf die eingeführte Menge  $\text{SbCl}_3$ .

(2) Visuell bestimmt.

Die Zahlen der ersten zwei Versuche sind Durchschnittswerte über die ganze Destillationsdauer. Danach wurden einige Änderungen in der Apparatur angebracht, die es uns ermöglichten, während des stationären Zustandes Proben zu entnehmen. Die Zahlen der Versuche 3 und 4 beziehen sich also darauf.

#### Prozentsatz nicht-abgestreiftes $\text{SbCl}_3$ .

Bei der Beurteilung dieses Prozentsatzes soll man die nachfolgenden zwei Faktoren berücksichtigen. Steigerung der Menge Abstreifxylole verursacht eine Abnahme der Menge nicht-abgestreiftes  $\text{SbCl}_3$ , Steigerung des Rückflussverhältnisses vielmehr eine Zunahme.

Bei den Versuchen überwiegt bald der eine, bald der andere Faktor. Bei Versuch 4 ist der Prozentsatz nicht-abgestreiftes  $\text{SbCl}_3$  sehr hoch infolge des grossen Rückflussverhältnisses. Dieser Prozentsatz kann herabgesetzt werden indem man den Teil der Säule unterhalb des Einlasses länger macht.

#### Prozentsatz zersetztes $\text{SbCl}_3$ .

Obwohl bereits eher bemerkt wurde, dass die Prozentsätze zersetztes  $\text{SbCl}_3$ , sowohl berechnet aus der Menge entwickelter  $\text{HCl}$  wie aus der Menge gebildeten  $\text{Sb}$ , nicht zuverlässig sind, ist es doch wohl deutlich, dass Steigerung des Rückflussverhältnisses die  $\text{SbCl}_3$ -Zersetzung fördert. Dies lässt sich erklären aus der Tatsache, dass der Rückfluss die  $\text{SbCl}_3$ -Konzentration des Öles, das im abstreifenden Teil der Säule herunterströmt, erhöht.

#### Prozentsatz Öl, mit überdestilliert mit $\text{SbCl}_3$ .

Die Werte für die Prozentsätze leichte Ölbestandteile, die mit dem  $\text{SbCl}_3$  mit überdestillieren, sind für die ersten drei Versuche zu niedrig. Bei diesen Versuchen ist nämlich nur der Inhalt des Empfängers des ersten Kondensators analysiert, da angenommen wurde, dass die Ölmenge, die in den Empfänger des zweiten Kondensators gerät, nur sehr gering sein wird. Dies war jedoch nicht der Fall, so dass beim vierten Versuch der Inhalt beider Empfänger analysiert wurde. Weiter soll bemerkt werden, dass beim dritten Versuch der Rückfluss ab und zu versagte, da die Pumpe, die zur Zirkulation des Kühlöls diente, einige Male aussetzte.

Wie man sieht, wird ein ziemlich grosses Rückflussverhältnis nötig sein um den Prozentsatz Öl, womit das  $\text{SbCl}_3$  verunreinigt wird, bis auf z.B. 1 Vol.% zu reduzieren. Eine andere Möglichkeit ist Verlängerung der Säule oberhalb des Einlasses.

Beide Mittel sind jedoch wenig vorteilhaft mit Rücksicht auf die  $\text{SbCl}_3$ -Zersetzung.

Besser erscheint es uns die leichten Fraktionen der Ölrückstände, die man mit  $\text{SbCl}_3$  zu raffinieren wünscht, vorher durch eine scharfe Rektifizierung bis zu einem genügend hohen Anfangssiedepunkt (vermutlich etwa  $270^\circ \text{C}$  bei 5 cm Hg-Druck) abzudestillieren.

Weiter kann noch bemerkt werden, dass sowohl vom mit Mira-Sol extrahierten Iraq Rückstand wie vom Öl, das beim ersten Versuch mit dem  $\text{SbCl}_3$  mit überdestillierte, analytische Rektifikationen ausgeführt wurden, um festzustellen, ob bei der Mira-Sol-Regenerierung Spaltung des Öls aufgetreten war. Das überdestillierte Öl besass denselben Anfangssiedepunkt wie der Iraq Rückstand, so dass auf diesem Wege also keine Spaltung nachgewiesen werden konnte.

Eine zweite Andeutung, dass die Spaltung jedenfalls sehr gering ist, wurde der Tatsache entnommen, dass die Bromzahl des überdestillierten Öls nur 0.5 beträgt, was innerhalb des Bestimmungsfehlers liegt.

Die Versuche mit der gläsernen Destillationsapparatur sind vorläufig eingestellt mit Rücksicht auf die Vorbereitungen für Versuche mit der halbtechnischen eisernen Apparatur.

#### b) Die halbtechnische eiserne Apparatur.

Die Revision der halbtechnischen Apparatur ist nunmehr fertig. Eine neue Abstreifsäule wurde eingebaut, verschiedene Leitungen wurden abgeändert, usw. Einige Schwierigkeiten betreffend das Vakuumdichtsein wurden gelöst, wonach die Apparatur mit Dichloräthan trockendestilliert wurde. Darauf wurden die Destillationssäulen geprüft mittels einer Destillation mit nur Xylol als Ausgangsmaterial, wobei sie richtig befunden wurden.

Bevor eingehende Extraktions- und Regenerationsversuche angestellt werden können, wird erst der  $\text{SbCl}_3$ -Vorrat bis zu etwa 100 kg ergänzt werden.

c) Bereitung  $\text{SbCl}_3$ 

Bereits im vorigen Monatsbericht wurde mitgeteilt (siehe Seite 19), dass die eiserne Apparatur, in der die Bereitung von  $\text{SbCl}_3$  in halbertechnischem Maszstab aus Sb und  $\text{Cl}_2$ -Gas ausgeführt wurde, durch das  $\text{Cl}_2$ -Gas stark korrodiert wurde. Zwar brachte die Emaillierung des Ringverteilers und des Thermometerrohres einige Verbesserung, aber nachdem noch etwa 25 kg  $\text{SbCl}_3$  bereitet war, war die Wand der Apparatur an verschiedenen Stellen durchkorrodiert. Emaillierung der ganzen Apparatur ist nicht möglich, da ihre Form sich dazu nicht eignet (keine fließenden Übergänge der begrenzenden Wände).

Auf den Bau einer neuen Apparatur, die sich wohl für Emaillierung eignen würde, wurde verzichtet, da angenommen wurde, dass die Gefahr vor Abspringen von Stückchen Email gross ist. Wir beschlossen deshalb auf eine Glasapparatur überzugehen, die jedoch den Nachteil einer kleineren Leistung hat. Der Bau der Glasapparatur ist grundsätzlich dem der eisernen gleich und wird hier also nicht näher beschrieben werden.

Beim ersten Versuch wurde bequemlichkeitshalber zuerst nur  $\text{Cl}_2$ -Gas eingeführt und danach erst das gebildete  $\text{SbCl}_3$  abdestilliert. Während dieser Destillation trat aus einer noch nicht ganz aufgeklärten Ursache eine Explosion auf, welche die Apparatur vernichtete. Eine mögliche Erklärung dieser Explosion wäre, dass die Temperatur gegen Ende der Chloreinleitung zu niedrig war (das angebrachte Thermometer konnte infolge Anlaufen nicht gut abgelesen werden), so dass neben  $\text{SbCl}_3$  auch  $\text{SbCl}_5$  gebildet wurde. Beim Abdestillieren des  $\text{SbCl}_3$  tritt dann Dissoziation des  $\text{SbCl}_5$  in  $\text{SbCl}_3$  und  $\text{Cl}_2$  auf, wobei das freikommende  $\text{Cl}_2$ -Gas mit den letzten Resten unumgesetztes metallisches Sb reagiert. Dabei kommt viel Wärme frei, wodurch die Dissoziation des  $\text{SbCl}_5$  immer schneller verläuft und also immer mehr Chlorgas freikommt, das dann wiederum mit dem metallischen Sb  $\text{SbCl}_3$  + Wärme gibt. Die Menge in kurzer Zeit freikommende Wärme könnte nun so gross gewesen sein, dass die dadurch entstandene Menge  $\text{SbCl}_3$ -Dampf durch die Apparatur nicht verarbeitet werden konnte.



Inzwischen wurde eine neue Glasapparatur gebaut und werden die Versuche fortgesetzt werden. Die Temperatur während der Chloreinleitung wird nun automatisch zwischen 200° C und dem Siedepunkt von  $\text{SbCl}_3$  (223° C) gehalten werden, wodurch die Menge  $\text{SbCl}_5$ , die neben  $\text{SbCl}_3$  gebildet werden kann, nur äusserst klein sein wird. Die Explosionsgefahr beim Abdestillieren des  $\text{SbCl}_3$  durch obige Ursache wird u.E. dann sehr gering sein.

II-B-2.

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

SCHMIERÖL-RAFFINAGE DURCH PERKOLATION ÜBER BAUXIT.

1. UNTERSUCHUNGSTHEMA:

Prüfung der neuen Apparate für adiabatische und für isothermische Regeneration des Bauxits.

Wegen einer notwendigen Reparatur am Flüssigkeitsbad der isothermischen Apparatur musste die Untersuchung damit unterbrochen werden.

Die adiabatische Apparatur arbeitet noch nicht ganz zufriedenstellend, aber es konnte bereits festgestellt werden, dass der Bauxit darin bei einer Regeneration mit einer Mischung von Luft und Rauchgas seine Aktivität wenigstens zum grössten Teil behält.

2. UNTERSUCHUNGSTHEMA:

Fortgesetzte Versuche in der kleinen Laboratoriumsapparatur.

1°. Da von einem früheren Versuch Bauxit zur Verfügung stand, der einigermaßen feucht war (durch Wasseraufnahme aus der Luft zu einem Gehalt von 3 %), wurde ausprobiert inwiefern dieser feuchte Bauxit noch für

Perkolation brauchbar war.

Nahezu gleich nach Anfang des Versuchs verstopfte sich die Perkolationssäule und wurde auch die Regeneration durch Verstopfungen erschwert. Bauxit soll also entweder gleich vor dem Gebrauch getrocknet werden oder nach Trocknung bis zum Gebrauch unter Luftausschluss aufbewahrt werden.

- 2°. Von einigen Perkolationsfraktionen, erhalten bei der Perkolation unseres normalen abgearbeiteten Motoröls, wurde die Stabilität bestimmt im Vergleich zu der Stabilität eines mit Säure, Kalk und Terrana behandelten Öls aus demselben Ausgangsprodukt. Dabei stellte sich heraus, dass das Dämpfen eines Perkolats, was übrigens auch bereits zur Verbesserung des Geruchs erfolgen muss, notwendig ist zur Erzielung einer B.A.M.-Probe, die der des üblicherweise behandelten Öls gleichwertig ist. Dämpfen vor und nach der Perkolation ergab eine bessere B.A.M.-Probe als das üblicherweise behandelte Öl. Die Farbestabilität in Gegenwart von Eisen war bei den Perkolaten (gedämpft und nicht-gedämpft) besser als die des üblicherweise behandelten Öls.

### 3. UNTERSUCHUNGSTHEMA:

Anwendung von Bauxitperkolation auf gesäuertes und mit Ammoniak-neutralisiertes venezolanisches Destillat.

Das Perkolat des behandelten Öls ist gut farbenstabil, sogar wenn 9 x das Gewicht an Öl durch den Bauxit perkoliert worden ist. Die erzielte Farbe des Perkolats ist bei all unseren Versuchen jedoch noch immer dunkler als die des nicht-stabilen mit  $\text{NH}_3$  neutralisierten Ausgangsproduktes. Es gibt sogar eine Andeutung, dass die Perkolation bei  $160^\circ \text{C}$  eine stärkere Dunkelfärbung verursacht als Perkolation bei  $200^\circ \text{C}$ . In Anbetracht der guten Farbe, die mit einer Terranabehandlung aus einem mit  $\text{NH}_3$  neutralisierten Öl erhalten werden kann, wird die Untersuchung zur Erzielung einer einwandfreien Perkolatfarbe weiter fortgesetzt werden.

Zur Orientierung können nachstehende Zahlen dienen:

ZARLENTAFEL 5.

Öl gesäuert und mit Ammoniak neutralisiert:

	unbehandelt	nachbehandelt mit 3 % Terrana	Perkolliert über Bauxit		
			260° C	300° C	160° C
Farbe Union	4½	4-	5- bis 7	4½ bis 6	5- bis 6+
Verseifungszahl	nicht be- stimmt	nicht bestimmt	< 0.01	< 0.01	nicht best.
Säurezahl	ditto	0	0	0	ditto

II-B-3.

VERBESSERUNG VON EXTRAKTIONS-  
VERFAHREN.

In der Berichtsperiode wurden keine experimentelle Untersuchungen vorgenommen.

II-B-4.

KONSTITUTIONSERMITTLUNG VON  
MINERALÖLEN DURCH SPEKTRAL-  
ANALYSE.Raman-Analyse.

Infolge Defektwerdens der als Lichtquelle dienenden Quecksilberlampe und Schwierigkeiten bei deren Reparatur, wurden in der Berichtsperiode praktisch keine Raman-Spektren photographiert. Wohl wurde eine Anzahl Typen photographische Platten auf ihre Eignung für Raman-analytische Arbeit geprüft. Die bisher benutzten Platten Agfa spektralblau rapid waren nicht ganz befriedigend. Die erzielte Schwärzung war nicht hoch genug. Infolge des niedrigen Wertes des Schwarzschildexponenten bei geringen Intensitäten hatte eine Verlängerung der Belichtungszeit nur wenig Einfluss auf die Schwärzung. Geprüft wurden einige Platten mit grösserer Empfindlichkeit, wobei eine kürzere Belichtungszeit genügen dürfte. Diese waren immer zu grobkörnig für eine genaue Raman-Analyse. Die Platten Agfa spektralblau hart sind zwar bei grösseren Intensitäten weniger empfindlich

als die Platten Agfa blau rapid, doch dies wird bei kleinen Intensitäten und grossen Belichtungszeiten durch den höheren Wert des Schwarzschildexponenten reichlich kompensiert. Ausserdem scheinen die "blau hart" Platten noch etwas feinkörniger zu sein. Sobald wieder eine Quecksilberlampe zur Verfügung kommt, wird die Brauchbarkeit dieses Typus Platten für Raman-Analyse weiter geprüft werden.

## II-B-5.

MESSUNG VON GAS-FLÜSSIGKEITS-  
GLEICHGEWICHTEN.Gas-Flüssigkeitsgleichgewichte von Kohlen-  
wasserstoff-Schwefeldioxyd-Gemischen.

Die Apparatur für die Messungen bei höherem Druck wurde in Gebrauch genommen und bewährte sich nach einigen kleinen Abänderungen ausgezeichnet.

Die Systeme  $\text{SO}_2 - n \text{C}_7$  bzw.  $n \text{C}_9$  wurden bei 3 und 5 Atm. gemessen, bei Temperaturen von  $20^\circ$  bis  $200^\circ$ , wenigstens insoweit es sich um die Zusammensetzung der Flüssigkeitsphase handelt.

Wir beschäftigen uns jetzt mit dem System  $\text{SO}_2 - n \text{C}_{16}$  und der Bestimmung der Dampfphasezusammensetzung sämtlicher drei Systeme. Die Resultate werden besprochen werden sobald die Messungen beendet sind.

II-B-6.

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

1. Versuche im Ausrührautoklav.

Mit den Versuchen betreffend die Einstellung des Wassergehaltes wurde noch nicht angefangen, da wir erst feststellen wollten, was ein weniger gewandter Fettkocher mit dem Ausrührautoklav erreichen kann.

Wir liessen dazu zwei Personen je acht Male dasselbe Fett kochen, ohne Aufsicht, nur unter Angabe der zu wählenden Bedingungen. Obwohl keine der Füllungen misslang, stellte sich heraus, dass nicht genau genug gearbeitet worden war um eine grosse Reproduzierbarkeit zu erzielen. Die Penetrationen nach Kneten der bereiteten Fette schwankten zwischen 284 und 320, bei der Hälfte der Fette schwankten sie zwischen 300 und 312. Aus den Arbeitsheften und Analysen ging weiter hervor, dass die nachfolgenden Schwankungen auftraten:

Kühlgeschwindigkeit	1.4 bis 2.4° C/Minute.
Rührzeit	35 bis 51 Minuten.
Säuregrad	0.04 bis 0.10.
Wassergehalt	0.63 bis 0.75 %.

Aus diesen Resultaten ist also zu entnehmen, dass man zur Erzielung einer sehr guten Reproduzierbarkeit für die Bedienung der Apparatur vom Arbeiter allerdings genaue und sorgfältige Arbeit verlangen, oder die Bereitung mehr automatisieren soll.

2. Kolloidchemische Untersuchung.

Rheologisches Verhalten konsistenter Fette.

Dr. Saal hat abgeleitet, dass es einen bestimmten Zusammenhang gibt zwischen der Penetration eines Konus in ein Fett und der Fließgrenze  $\tau_0$  dieses Fettes, wenn man bei der Bestimmung der Penetration einige Vorsichtsmassnahmen berücksichtigt. Die Formel, welche diesen Zusammenhang darstellt, lautet:

$$\tau_0 = \frac{P}{0.5x} = \frac{P}{(h \cdot \tan \frac{1}{2} \alpha)^2 \cdot x}$$

Darin ist:

- P das Gewicht des Konus.
- O die tragende Oberfläche.
- h die Penetrationstiefe.
- $\alpha$  der Spitzenwinkel des Konus.
- x ein Faktor, der abhängig ist vom Spitzenwinkel des Konus und vom Grad des Gleitschlupfes oder der Haftung des Fettes am Konus.

Wir haben diese Beziehung in einem Vorversuch mit einem Konus mit einem Spitzenwinkel von  $30^\circ$  geprüft mit Fetten verschiedener Konsistenz. Aus der Penetration wurde nach der Formel die Fließgrenze berechnet und diese mit der gemessenen Fließgrenze verglichen (siehe Bericht Nr. 7). Bei vollkommener Haftung und einem Spitzenwinkel von  $30^\circ$  ist  $x = 7.8$ .

Aus nachstehender Tabelle geht hervor, dass die Übereinstimmung zwischen berechnetem und gemessenem Wert der Fließgrenze ziemlich gut ist.

Die Versuche werden fortgesetzt, wobei auch mit dem A.S.T.M.-Konus gearbeitet werden soll.

ZAHLENFADEL 6.

Penetration $30^\circ$ Konus	56	97	120	184	200	225	275	320	321
Fließgrenze ber.	75	39.5	22.7	11.0	9.3	7.3	4.9	3.6	3.6
" gem.	80	36	23	11	9.5	6	5	3.1	3.1
Fett Nr.	A	B	D	F	E	O	K	G	H

II-B-7.

ENTWICKELN VON ANALYSEMETHODEN  
FÜR KOHLENWASSERSTOFFGEMISCHTE  
AUS DEM SCHMIERÖLGEBIETE: GRUPPEN-  
ANALYSE UND STRUKTURANALYSE ZUR  
AUFKLÄRUNG DER CHEMISCHEN KONSTITUTION  
VON SCHMIERÖLEN.

1. Sammlung repräsentativer Erdölfractionen.

Zur Erweiterung unserer Sammlung mit Erdölfractionen von höherem Molekulargewicht haben wir einige Versuche mit einer zu unserer Verfügung stehenden Hochvakuumdestillationsapparatur nach dem von Waterman angegebenen Film-Prinzip angestellt. Der Rückstand unserer vormaligen Destillation des Penna-Öles wurde im Filmdestillationsapparat in Hochvakuum erhitzt und lieferte ein Destillat, dessen Molekulargewicht merklich höher sein muss als das der bei normaler Destillation erhaltenen letzten Fraction.

Auf diese Weise wollen wir versuchen unsere Sammlung allmählich mit einigen repräsentativen Fractionen von höherem Molekulargewicht zu vermehren.

2. Exakte Gruppenanalyse der Erdölfractionen.

Es wurden noch etwa 20 Elementaranalysen von nicht-hydrierten oder partiell hydrierten Fractionen verrichtet, so dass jetzt ausser den Analysen der Tarakan- und Penna-Fractionen auch die der Southern-, Bilik- und Oklahoma-Fractionen fertiggestellt worden sind. Es fehlen nun nur noch Analysen der Miri-Fractionen.

3. Prüfung und Verbesserung der Waterman-Ringanalyse.

Die im vorigen Bericht erwähnte Beziehung zwischen Wasserstoffgehalt und spezifischer Refraktion (nach Lorentz-Lorenz) ist jetzt einer Revision des ursprünglichen Waterman'schen Liniennetzes zur Analyse völlig gesättigter Erdölfractionen zu Grunde gelegt. Siehe Amsterdamer Bericht Nr. 9228: "Die Ringanalyse von Erdölfractionen I. Die Analyse völlig gesättigter Ölen", von J.J. Leendertse und P. Gouverneur.

Zur Vorbereitung dieser Arbeit haben wir auch eingehend die Frage studiert, welche spezifische Refraktion für die Ringanalyse am geeignetsten ist, die nach Lorentz-Lorenz

$$\left( \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{1}{d} \right)$$

oder die nach Gladstone und Dale  $\left( \frac{n - 1}{d} \right)$ .

Wir kamen zu der Schlussfolgerung, dass für unsren Zweck die erstgenannte bevorzugt werden muss. Die Begründung dieses Vorzuges wollen wir in einen gesonderten Bericht festlegen.

Weitere Aufnahmen des Ultraviolettspektrums einiger völlig gesättigten Erdölfraktionen, welche absichtlich mit kleinen Mengen Aromat verunreinigt waren, zeigten, dass die Ultraviolettaufnahme noch etwas kleinere Aromatgehalte anzeigte als die chemische Reaktion mit Schwefelsäure und Formaldehyd; die Resultate der beiden Methoden liefen aber völlig parallel, so dass für unsren Zweck (Kontrolle ob der Aromatgehalt kleiner ist als etwa 0.1 % der C-Atome in Aromatstruktur) die Formaldehydmethode völlig ausreicht.

## II-B-9.

### ENTWICKLUNG VON REKTIKATIONSANLAGEN FÜR DEN LABORATORIUMS- GEBRAUCH.

Zur Prüfung der Trennwirkung von Füllkörperschichten benutzten wir bis jetzt die Systeme n.Heptan - Methylcyclohexan ( $\alpha = 1.07$ ) und Isooktan - n.Oktan ( $\alpha \sim 2$ ). Das erste ist sehr geeignet für Säulen mit hoher Bödenzahl, während letzteres vorwiegend für kurze Füllkörperschichten benutzt wird. Die Untersuchung von Rektifizierapparaten mittlerer Trennwirkung erfordert jedoch ein System mit einem Dampfdruckverhältnis von etwa 1.2. Wir wählten dazu das System 3-Methylheptan - n.Oktan.



Da im Schrifttum keine Angaben über das Dampf-Flüssigkeitsgleichgewicht vorlagen, waren wir gezwungen dieses Gleichgewicht zu bestimmen, und benutzten dazu den in beigegebener Figur dargestellten Apparat. Die Konstruktion desselben ist grundsätzlich schon von D.F. Othmer (Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. 4 (1932), 232) veröffentlicht. Die Flüssigkeitsmischung wird in der Blase A elektrisch geheizt. Der Dampfraum, der sich unmittelbar über der siedenden Flüssigkeit befindet, wird vor Abkühlung oder Erhitzung geschützt durch einen Dampfstrom aus der Blase B, dessen Temperatur mit Hilfe eines bei D angeschlossenen Druckreglers genau abzustimmen ist. Diese Anordnung verhindert eine Verdampfung von Flüssigkeitstropfen, die bis zu einer gewissen Höhe der Kolonne von Dampf aus A mitgerissen werden. Eine elektrisch geheizte Spirale E verursacht weiter eine Überhitzung des Dampfes, der im Kondensator völlig verflüssigt und in der Vorlage C gesammelt wird. Im stationären Betrieb fließt ein Teil des Kondensats regelmässig in die Blase A zurück.

Zur Bestimmung des X-x-Diagrammes muss eine Reihe zueinander gehörender Proben aus A und C analysiert werden.

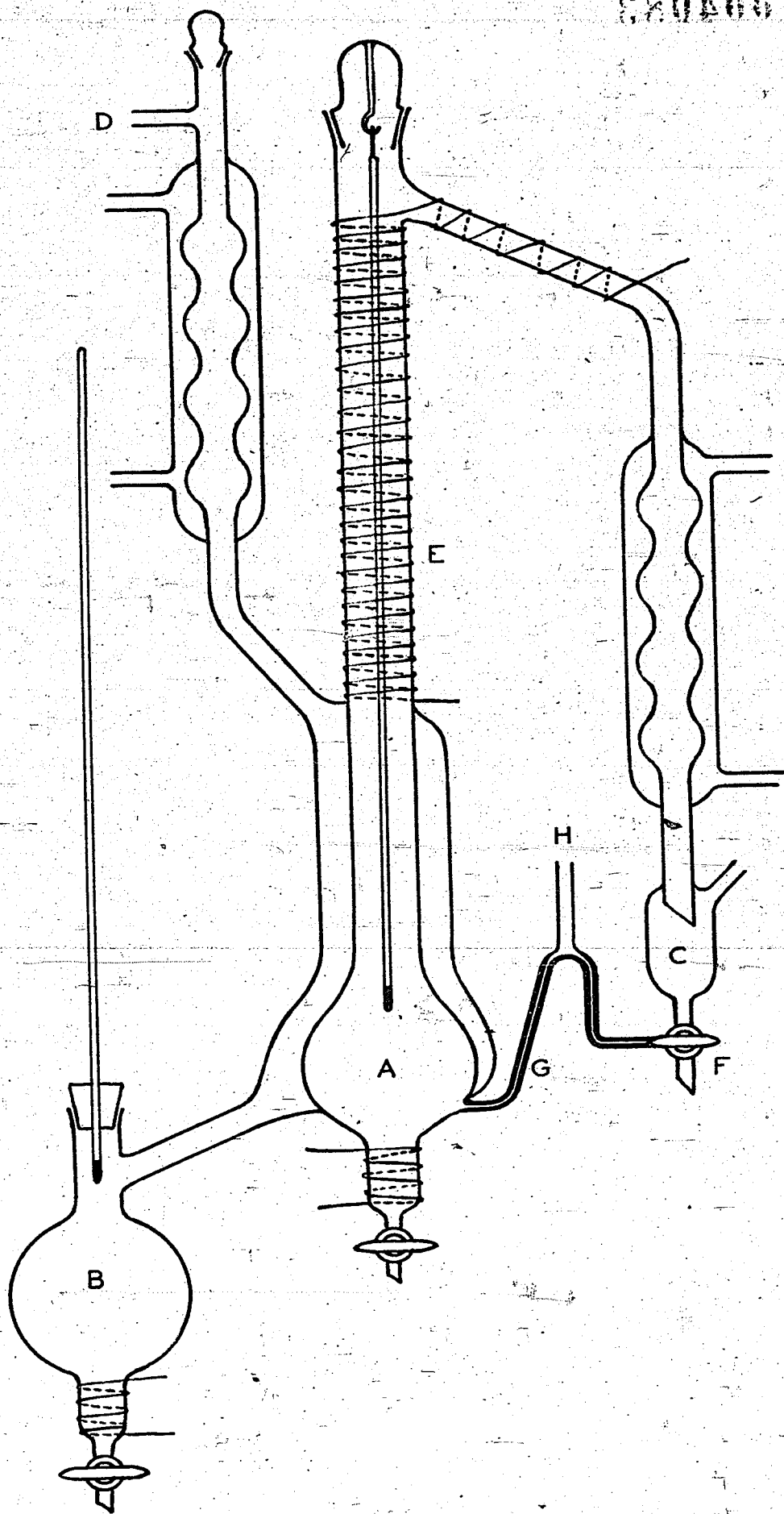
Die Wirkung des Apparats wurde geprüft mit dem System Athylalkohol - Wasser. Die erhaltenen Ergebnisse waren mit den besten Literaturangaben (J.S. Carey & W.K. Lewis, Ind. Eng. Chem. 24 (1932), 882; E. Kirschbaum & F. Gerstner, V.D.I. Beiheft Verfahrenstechnik 1939, No. 1, S. 10) in guter Übereinstimmung.

Die Analyse der 3-Methylheptan - n. Oktan-Mischungen geschah mit Hilfe der Siedepunkte, die in einem Cottrell-Apparat bestimmt wurden. Es zeigte sich, dass die gefundenen Werte sich in gutem Einklang befanden mit den theoretischen (nach dem Raoult'schen Gesetz berechneten) Zusammensetzungen. Für die weiteren Berechnungen wurde deshalb die Gültigkeit dieses Gesetzes angenommen.

Anschliessend wurden auch noch die Sättigungsdrucke des 3-Methylheptans, wovon ebenfalls keine Daten vorhanden waren, im Siedebereich des Systems (119.05-125.65° C) gemessen. Das Dampfdruckverhältnis 3-Methylheptan/n. Oktan durchläuft in diesem Gebiete die Werte 1.214 bis 1.207.

220400

004084



L.B.P.M.A.

BENAMING: Verbesserte Othmer-Apparatur zur Bestimmung von Flüssigkeit - Dampf - Gleichgewichten

No 20405-A4

Die Prüfung der Trennwirkung verschiedener Säulen, die wohl oder nicht mit Füllkörpern versehen sind, ist jetzt im Gange. Das nächste Mal werden wir einen Überblick der erhaltenen Resultate geben.

II-B-10.

ERHÖHUNG DES KLOPFWERTES VON KRAFTSTOFFEN DURCH ISOMERISATION UND DEHYDRIERUNG.

UNTERSUCHUNGSTHEMA:

Entschwefelung von Kohlenwasserstoffprodukten.

ZUSAMMENFASSUNG DER UNTERSUCHUNG:

Zur Feststellung inwiefern Thiophene mit Hilfe von Bauxit aus Benzenen entfernt werden können, wurden einige Versuche in Laboratoriumsmaßstab ausgeführt, wobei als thiophenhaltiger Grundstoff ein vorher entschwefeltes Iraq S.R. Benzin gewählt wurde, dem darauf wieder eine bekannte Menge Thiophen zugesetzt wurde.

Es wurde nun in Übereinstimmung mit den im vorigen Monatsbericht beschriebenen Resultaten gefunden, dass die Entfernung des "natürlichen" Schwefels, der in Benzin anwesend ist, mit Hilfe von Bauxit (durch Behandlung mit 10 % Salzsäure eisenfrei gemacht) sehr gut möglich ist.

So wurde das obengenannte Iraq S.R. Benzin mit einem eigenen S-Gehalt von 0.1 Gew. % bei 400° C und 1 Atm. Druck über Bauxit geleitet mit einem Durchsatz von 0.5 l/kg/St. Nach 42 Stunden wurde ein Produkt mit etwa 0.01 % S erhalten; dieser Prozentsatz blieb während des Versuches praktisch konstant. Dem so erhaltenen Produkt wurde Thiophen zugesetzt bis der gesamte S-Gehalt 0.09 Gew. % betrug. Wurde dieser Grundstoff nun unter den gleichen Bedingungen über Bauxit geleitet, so blieb der S-Gehalt praktisch unverändert.

Thiophen lässt sich also unter diesen Bedingungen mit Bauxit nicht entfernen.

Es wurde nun zur Entfernung des S aus Gasöl übergegangen.

Als Grundstoff wurde ein Quayarah Gasöl gewählt (Siedebereich 200 - 331° C) mit einem S-Gehalt von 2.18 Gew. %.

Es stellte sich heraus, dass über Bauxit bei 400° C und einem Durchsatz von 0.5 kg Gasöl/1/St. nur eine teilweise Entschwefelung stattfand. In den ersten 5 Stunden wurde 1.25 % S in dem Produkt gefunden; während des Versuches nahm dieser Gehalt jedoch stark zu, nach 20 Stunden wurde bereits 1.75 % gefunden. Der durch Gebrauch verunreinigte Katalysator liess sich mit Luft schnell regenerieren und hatte dann wieder seine ursprüngliche Aktivität.

Bessere Resultate wurden mit aktiviertem  $Al_2O_3$  erzielt (nach einer Säurebehandlung). Dabei wurde unter obigen Bedingungen nach den ersten 5 Stunden ein Produkt mit 1.15 % S und nach 20 Stunden mit 1.3 % S gefunden.

Erhöhung der Reaktionstemperatur auf 425° C verbesserte die Entschwefelung nicht, während gleichfalls weniger Produkt auf Einlass gefunden wurde als bei 400° C, wobei dies immer 99 % betrug.

#### GEPLANTE UNTERSUCHUNG:

Sowohl mit thiophenhaltigen Benzinen wie mit Gasölen werden Versuche auf höhere Temperatur ausgeführt werden, wobei die Kontaktzeit mit Rücksicht auf Spaltung kurz gehalten werden wird. Wir denken dies zu erreichen durch Anwendung eines hohen Durchsatzes oder durch Beimischung indifferenten Gase.

II-B-11.

BERECHNUNG DER GRUNDLAGEN FÜR DIE  
 ÜBERTRAGUNG CHEMISCHER REAKTIONEN,  
 INSBESONDERE KATALYTISCHER REAK-  
 TIONEN, VOM LABORATORIUM IN DIE  
 PRAXIS.

#### 1. UNTERSUCHUNGSTHEMA:

Messapparatur für Strömungswiderstand und Wärmeübertragung.

Die im vorigen Monatsbericht angekündigte Apparaturänderung ist inzwischen ausgeführt worden. Das Messrohr besteht jetzt aus drei Teilen, nämlich aus einem Ansatzstück von 70 cm Länge zur Eliminierung beim Eintritt entstehender Wirbel des Gasstromes, weiter aus einem 30 cm langen Teil, in dem die Wärmeübertragung stattfindet, und schliesslich aus dem gleichfalls 30 cm langen Teil, in dem die Auslasstemperatur des Gases mittels einer speziellen Kompensierungsvorrichtung gemessen wird. Dies hat zum Zweck Wärmeaustausch zwischen dem durchströmenden Gas und der Rohrwand zu kompensieren, wozu letztgenannter Teil des Messrohres mit einer elektrischen Heizwicklung versehen ist.

Bei einigen Vorversuchen mit dem neuen Messrohr trat noch die Schwierigkeit auf, dass eine erhebliche Wärmeströmung via das Material des eigentlichen Messrohres nach dem Teil, in dem die Auslasstemperatur des Gases gemessen wird, stattfand. Dadurch blieb die Wandtemperatur etwa  $2^{\circ}\text{C}$  über der Gastemperatur, so dass also noch Erhitzung des Gases erfolgte, was bei den Messungen mit dem leeren Rohr zu unrichtigen Werten führte.

Durch Anbringung eines Ringes aus einem besonderen wärmeisolierenden Material kann diese Schwierigkeit hoffentlich behoben werden.

#### ZUSAMMENFASSUNG DER UNTERSUCHUNGEN:

Anlässlich der Resultate, erhalten mit dem ursprünglichen 100 cm langen Messrohr unter turbulenten Strömungsbedingungen, kamen wir zu den Schlussfolgerungen, die zur Abänderung des Messrohres führten.

Die Ergebnisse der Messungen im laminären Strömungsgebiet geben zunächst den Eindruck, dass dabei die Anwesenheit von Füllkörpern den Wärmeübergangskoeffizient nicht oder wenig beeinflusst, während dies dagegen im turbulenten Strömungsgebiet wohl der Fall ist. Wie die Untersuchungen von Galburn und von Kling nachwiesen, kann dabei der Wärmeübergangskoeffizient 5 - 8 Male grösser sein als in einem leeren Rohr.

## 2. UNTERSUCHUNGSTHEMA:

Studium der Wärmewirtschaft und des Reaktionsverlaufs bei zonären katalytischen Reaktionen.

Als letzte Versuchsserie im freistrahrenden Reaktor haben wir einige Versuche betr. die Oxydation von Methanol mit Luft angestellt mit körnigem Silber als Katalysator, zur Prüfung der Umsetzung und des Temperaturverlaufs bei diesem Katalysator.

Danach sind wir zur Ausführung einiger Vorversuche im Badreaktor (Reaktor in einem Bad konstanter Temperatur) übergegangen. Für die Begründung der auf diese Weise ausgeführten Versuche verweisen wir auf Monatsbericht Nr. 5.

## ZUSAMMENFASSUNG DER UNTERSUCHUNG:

Der Unterschied zwischen zentraler Katalysatortemperatur und Wandtemperatur ist beim Silberkornkatalysator sehr viel geringer als bei den bisher untersuchten Katalysatoren. Dies ist eine Folge des sehr hohen Wärmeleitvermögens des Silberkornkatalysators. Die bei gleicher Wandtemperatur auftretende niedrige Katalysatortemperatur hat zur Folge, dass grössere Durchführgeschwindigkeiten angewandt werden können als bei den früher benutzten Katalysatoren, ohne dass schädliche hohe Temperaturen und also Nebenreaktionen (Bildung von CO) auftreten.

Auch mit diesem Katalysator könnte eine sehr hohe Umsetzung des Methanols erzielt werden mit kurzen Katalysatorfüllungen von z. B. etwa 2 cm Länge; die Reaktionszone befindet sich also wiederum ganz vorne im Katalysator.

Im Badreaktor haben wir einige Versuche mit dem Silber-Bimsstein-Kontakt bei variierender Badtemperatur ausgeführt. Dabei haben wir zunächst feststellen können, dass bereits bei einer Badtemperatur von 225° C die Reaktion zwischen Methanol und Luft merkbar wurde.

Beim Silber auf Bimsstein-Katalysator fanden wir hohe zentrale Temperaturen. Offenbar hat infolge des geringen Wärmeleitvermögens dieses Katalysators die Wandtemperatur nur wenig Einfluss auf die zentrale Temperatur. Weil die an der Wand liegenden Teile des Katalysators eine verhältnismässig niedrige Temperatur

besitzen, ist die Gesamtumsetzung des Methanols in diesem Reaktortyp niedriger als im freistrahrenden Reaktor, wobei vorne im Katalysator die Temperatur über den ganzen Durchmesser hoch ist.

Bei einer Badtemperatur von  $400^{\circ}\text{C}$  wies der Silberkornkatalysator nur eine Temperatursteigerung von etwa  $25^{\circ}\text{C}$  auf. Das hohe Wärmeleitvermögen verhinderte die Bildung einer Temperaturpike also sehr effektiv.

Die Umsetzung von Methanol zu Formaldehyd verlief infolge dieser niedrigen Temperatur sehr unvollständig (28 % statt 65 - 70 %).

Da der Katalysator über seine ganze Länge wärmer als  $400^{\circ}\text{C}$  war, fanden wir bei diesem Versuch eine viel stärkere Gesamttoxycation als bei den Versuchen im freistrahrenden Reaktor.

#### GEPLANTE UNTERSUCHUNG:

Nach Prüfung des Badreaktors mit Hilfe der Formalinreaktion auf sein Verhalten, werden wir ihn für die Oxydation von  $\text{SO}_2$  zu  $\text{SO}_3$  über Vanadiumoxydkatalysatoren einrichten.

Diese Reaktion hat vor der Formalinreaktion den Vorzug, dass der Chemismus der Reaktion übersichtlicher ist.

#### 3. UNTERSUCHUNGSTHEMA:

Zusammenhang zwischen Reaktionsverlauf und Grösse und Form der Katalysatorteilchen.

Hat man einen Katalysator in Kornform mit zahlreichen Poren, so kann man annehmen, dass der grösste Teil der Katalysatoroberfläche in den Poren der einzelnen Körner liegt. Man kann sich nun fragen inwiefern diese Oberfläche ausgenutzt wird; bereits im Jahre 1939 wurde von Thiele in einer theoretischen Abhandlung hingewiesen auf die Beziehung, die zwischen katalytischer Aktivität und Teilchengrösse des Katalysators bestehen soll.

Für das Studium dieses Zusammenhanges haben wir als Proberreaktion die Isomerisation von Isobuten zu Normalbuten gewählt, da diese Reaktion nur einen geringen thermischen Effekt hat. Als Katalysator benutzten wir Terrana.

Geht man von reinem Isobuten aus, so tritt als Nebenreaktion eine bedeutende Polymerisation auf; dies kann man umgehen, indem man von einer Mischung von Buten und Butan ausgeht.

Die Reaktion verläuft bei normalem Druck bei einer Temperatur variierend zwischen 350 - 400° C. Vom Katalysatormaterial Terrana haben wir Tabletten verschiedener Grösse gepresst, und durch Verpulvern von Tabletten wurden auch Katalysatorkörner erhalten.

Die gasförmigen Reaktionsprodukte werden nach der Methode von Bunte-Jaeger analysiert.

Der Isobutengehalt wird einzeln bestimmt nach der Methode von Newton und Buckler, verbessert durch van der Hoeven (Bericht Nr. 9016).

Zur Vergleichung der Aktivität der Katalysatoren nehmen wir als Maszstab die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante K, wobei angenommen wird, dass die Isomerisation eine Reaktion der ersten Ordnung ist.

#### ZUSAMMENFASSUNG DER UNTERSUCHUNG:

Um einen befriedigenden Eindruck der Aktivität des Katalysators zu erhalten ist es, wie Vorversuche nachweisen, notwendig den Aktivitätsverlauf über einige Stunden zu bestimmen.

Da gleichzeitig bei den Vorversuchen eine starke Kohlenabsetzung auf dem Katalysator gefunden wurde, wurde an Tabletten von 5 mm die Kohlenabsetzung gemessen nach verschiedener Versuchsdauer, variierend zwischen  $\frac{1}{4}$  bis 8 Stunden (unter gleichen Reaktionsbedingungen). Es ergibt sich nun, dass die Kohlenabsetzung, die zu Anfang am stärksten ist, in den ersten  $3\frac{1}{2}$  Stunden bereits auf 3 % des Katalysatorgewichts steigt und in den folgenden  $4\frac{1}{2}$  Stunden allmählich bis zu 4 % zunimmt.

Diese Kohlenabsetzung soll man als eine Spalthydrierung betrachten, wobei aus Buten Butan und Kohlenstoff gebildet werden.



II-B-12.

PHYSIKALISCH-CHEMISCHE UNTERSUCHUNGEN ÜBER KATALYSE UND KATALYSATOREN.

1. UNTERSUCHUNGSTHEMA:

Messung der Oberfläche von Kupfer-Magnesiumoxyd-Katalysatoren.

ZUSAMMENFASSUNG DER UNTERSUCHUNG:

Wie in Monatsbericht Nr. 7 schon geplant wurde, bereiteten wir noch einige Katalysatoren mit verschiedenem Verhältnis Cu : MgO um die Reproduzierbarkeit der Bereitung festzustellen. Obwohl versucht wurde die Bedingungen während der Bereitung möglichst gleich zu wählen mit den bei einer früheren Serie benutzten, waren die Oberflächen bei den neuen Präparaten etwas kleiner und wich die erhaltene Zusammensetzung Cu : MgO merklich von dem geplanten Verhältnis ab. Dennoch war jetzt die Duplizierung schon viel besser als bei den im Monatsbericht Nr. 7 beschriebenen Präparaten. Ein systematisches Studium der Bereitungsmethode wurde weiter noch nicht gemacht, da wir erst katalytische Eigenschaften und Höchsttemperaturadsorption unserer bestehenden Serie untersuchen wollten, und die Oberflächenmessapparatur für andere Zwecke benötigt war.

Eine Übersicht der Oberflächen unserer Normalserie Katalysatoren (○) und der oben genannten Präparate (x) gibt Schaubild worin die Grösse der Oberfläche als Funktion der analytisch bestimmten Zusammensetzung Cu : MgO gegeben wird (ausgezogene Linie) neben der unten zu besprechenden aktivierten Adsorption von Wasserstoff (punktierte Linie) und den Katalyseresultaten (strichpunktierte Linie).

GEPLANTE WEITERE UNTERSUCHUNG:

Wir werden in der kommenden Zeit wohl noch einmal näher auf die Reproduzierbarkeit der Bereitung und deren Einfluss auf die Oberflächenentwicklung eingehen. Vorläufig wird aber das Hauptinteresse auf aktivierte Adsorption und katalytisches Benehmen fallen.

2. UNTERSUCHUNGSTHEMA:

Versuche über katalytische Aktivität von Cu-MgO-Katalysatoren.

ZUSAMMENFASSUNG DER UNTERSUCHUNG:

Während der Berichtsperiode gelang es uns einige vergleichende Messungen über die Aktivität von Cu-MgO Katalysatoren verschiedener Zusammensetzung auszuführen. Dabei wurde die Hydrierung von Methyläthylketon zum Butylalkohol studiert und zwar wurde über eine bestimmte Menge Katalysator eine genau dosierte Menge elektrolytisch entwickelten Wasserstoffs geleitet, die eine bestimmte Menge Keton mitführte. Hinter dem Katalysator wird das Reaktionsprodukt ausgefroren und die nicht-umgesetzte Menge Wasserstoff gemessen. Daraus lässt sich berechnen wieviel Prozent des Ketons hydriert wurde. Man macht nun für jeden Katalysator Messungen bei mehreren Temperaturen um sicher zu sein, dass man im Gebiete arbeitet wo bei steigender Temperatur die Hydrierung günstiger wird und also die umgekehrte Reaktion noch nicht mitspielt. Aus den erhaltenen Umsatz-Temperatur-Kurven für die verschiedenen Katalysatoren lässt sich nun leicht ablesen wie sich die Aktivitäten der verschiedenen Katalysatoren bei einer Versuchstemperatur verhalten und man kann diese Aktivitäten als Funktion der Katalysatorzusammensetzung auftragen. Dies ist in Schaubild gemacht worden und zwar für eine Temperatur von etwa 110° C. Es sei gleich vorweggenommen, dass wir die Absolutgenauigkeit der Kurve nicht hoch anschlagen. Dafür gab es bei den Versuchen zuviel Schwierigkeiten mit der Dosierung der kleinen Mengen Keton und der Messung der übriggebliebenen Mengen Wasserstoff. Die Form der Kurve halten wir aber für richtig und daraus lassen sich schon einige interessante Schlüsse ziehen:

1. Bei den Messungen war immer ein gleich grosses Gewicht an binärem Katalysator anwesend im Reaktionsrohr. Das bedeutet aber, dass bei den Magnesiumreichen Katalysatoren erheblich weniger Kupfer anwesend war. Tatsächlich verhielten bei den Messpunkten 1 bis 5 die anwesenden Kupfermengen sich wie

1 : 0.90 : 0.69 : 0.31 : 0.16.

Trägt man dem Rechnung, so verhalten sich die Aktivitäten pro Gewichtseinheit Kupfer als

1 : 1.4 : 2.4 : 4.1 : 4.9

und man sieht wie bei zunehmender Verdünnung des Kupfers mit MgO die Aktivität pro Gewichtseinheit immer zunimmt.

2. Ein einfacher Zusammenhang zwischen Oberfläche und Katalyseresultaten darf man nicht erwarten, da die gemessene Oberfläche sich auf beide Komponenten bezieht, während für die Katalyse nur das Kupfer eine Rolle spielt.
3. Grundverschieden ist die Lage bei der aktivierten Adsorption von Wasserstoff. Erstens sind hier die Messungen auch wieder bezogen auf gleiches Gewicht an binärem Katalysator und zweitens ist anzunehmen, dass hier, wie bei der Katalyse, nur das Kupfer eine Rolle spielt. Tatsächlich zeigt sich nun, dass die maximal aktiviert adsorbierten Mengen Wasserstoff (näheres hierüber siehe unten) einen wenigstens qualitativ gleichartigen Verlauf zeigen mit der Zusammensetzung der binären Katalysatoren wie die katalytischen Aktivitäten. Wir glauben, dass hier zum ersten Male ein derartiger Zusammenhang von aktivierter Adsorption und Katalyse im binären System gezeigt worden ist.

#### GEPLANTE WEITERE UNTERSUCHUNG:

Wir möchten den jetzt gefundenen interessanten Zusammenhang näher studieren und müssen dazu vor allem genauere Messungen der katalytischen Aktivität machen. Im bestehenden Apparat ist dies nicht möglich; es soll somit eine bessere Methode zur Dosierung des Ketons und zur Messung des Wasserstoffs entwickelt werden.

#### 3. UNTERSUCHUNGSTHEMA:

Die röntgenographische Untersuchung von Cu-MgO-Katalysatoren.

#### ZUSAMMENFASSUNG DER UNTERSUCHUNG:

Während der Berichtsperiode wurde das Studium der basischen Kupfersalze weitergeführt,

wobei unter anderem ein basisches Sulfat gefunden wurde, das wahrscheinlich dem basischen Nitrat sehr ähnlich gebaut ist und bisher in der Literatur nicht beschrieben wurde. Weiter wurde versucht mit der Röntgenmethode Klarheit zu schaffen in den obenbeschriebenen Schwierigkeiten bei der Bereitung der Katalysatoren mit reproduzierbarer Oberfläche und Zusammensetzung. Dies gelang nur sehr teilweise; ein klarer Zusammenhang zwischen Röntgenbild und Oberfläche (den es ja in manchen Fällen gibt) haben wir hier noch nicht finden können.

Übrigens war die Röntgenabteilung während der Berichtsperiode sehr beansprucht durch einen Auftrag zur Untersuchung der Asphaltene aus Coevorden (Holland)-Öl, der schnell bearbeitet werden musste.

#### GEPLANTE WEITERE UNTERSUCHUNG:

Fortsetzung der Messungen an nicht-reduzierten Katalysatoren; Studium der vorerhitzten Katalysatoren (Oxydstadium); Studium einiger Kontakte im reduzierten Zustande.

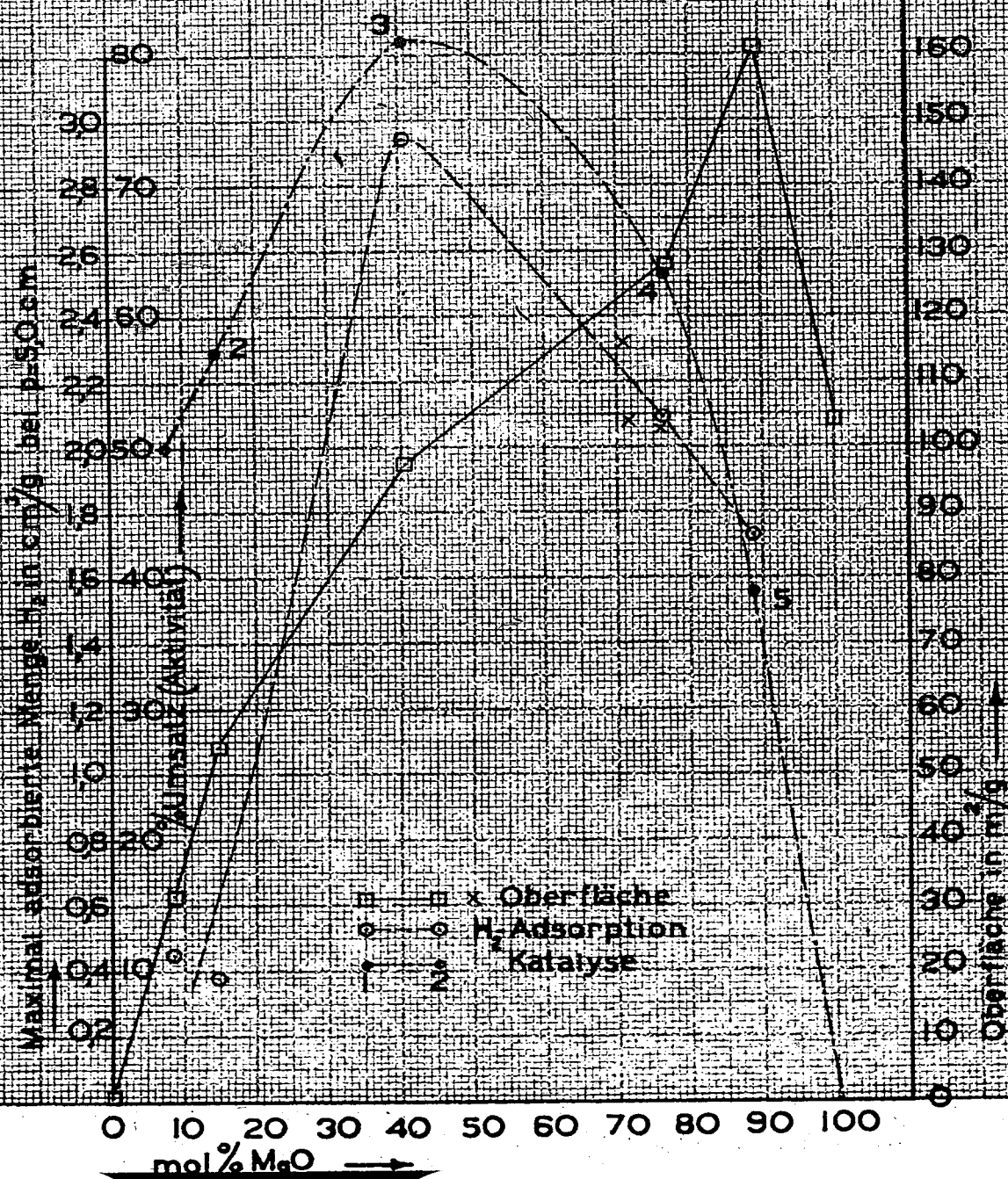
#### 4. UNTERSUCHUNGSTHEMA:

Adsorptionsmessungen bei höheren Temperaturen an Cu-MgO Katalysatoren.

#### ZUSAMMENFASSUNG DER UNTERSUCHUNG:

Während der Berichtsperiode wurde die aktivierte Adsorption von Wasserstoff an fünf Katalysatoren unserer Normalserie gemessen. Dazu wurden Isobaren bei 5.0 cm Druck aufgenommen im Temperaturintervall 0 - 100° C, wozu an jedem Katalysator bei etwa sechs verschiedenen Temperaturen gemessen wurde. Die erhaltenen Isobaren zeigten alle ein mehr oder weniger ausgeprägtes Maximum, während sich weiter herausstellte, dass die pro Gramm binären Katalysator aufgenommene Wasserstoffmenge von der Zusammensetzung des Kontakts stark abhängig war. Merkwürdig ist, dass die beiden kupferreichsten Katalysatoren am wenigsten adsorbieren und dass dort auch das Maximum in der Isobare am wenigsten ausgeprägt ist.

Oberfläche, akt. H<sub>2</sub>-adsorption  
und katalyse an Cu-MgO katalysatoren



5987-B4

Trägt man die maximal aktiviert adsorbierten Mengen Wasserstoff als Funktion der Zusammensetzung im Diagramm auf, so resultiert die strichpunktierte Linie des Schaubildes. Wie stark Magnesiumoxyd das Vermögen des Kupfers zur aktivierten  $H_2$ -Adsorption steigert, leuchtet ein falls man<sup>2</sup> bedenkt, dass hier (wie bei der Katalyse) die Zahlen für 1 Gramm Mischkontakt angegeben sind.

Merkwürdig ist weiter die Zeit, benötigt zur Gleichgewichtseinstellung in verschiedenen Teilen der Isobare. Im Gebiete sehr niedriger Temperaturen (van der Waals'sche Adsorption) sind die Zeiten kurz (einige Minuten), im steigenden Teil der Isobare werden sie sehr viel länger (bis zu vielen Stunden) um dann bei höheren Temperaturen als die des Maximums wieder merklich abzufallen, ohne jedoch in die Ordnung weniger Minuten zu kommen.

#### GEPLANTE WEITERE UNTERSUCHUNG:

Da es jetzt aussieht als ob zwischen aktivierter  $H_2$ - Adsorption und katalytischem Benehmen ein enger Zusammenhang besteht, scheint es angebracht, einmal nachzugehen wie es mit der Adsorption eines eventuell zu hydrierenden Substrats steht. Messungen mit Methyläthylketon lassen sich aber kaum machen ohne eine ganz besondere Apparatur zu bauen. Wir werden deshalb einige Messungen mit Äthylen machen und unsere Apparatur dazu etwas abändern.

II-B-13.

#### AUFBAUREAKTIONEN DURCH PHOTO- CHEMISCHE ENDSTÄNDIGE ANLAGE- RUNG VON HALOGENWASSERSTOFF AN OLEFINE.

Die Versuche betreffend die Anlagerung von HCl an Allylchlorid mit Hilfe besonderer Kettenanreger in der Strömungsapparatur wurden fortgesetzt.

Die nachfolgenden Kettenanreger wurden unter den im vorigen Bericht erwähnten Bedingungen untersucht:

- a) Nitrourethan
- b)  $\alpha$ -Mesitylnitrimin.

In beiden Fällen wurde kein 1.3-Dichlorpropan gebildet; wohl wurden etwa 10 % 1.2-Dichlorpropan und etwa 5 % Polymer gefunden.

Da die nachstehenden Kettenanreger sich nicht in Allylchlorid lösen und also nicht geeignet waren zur Anwendung in der Strömungsapparatur, wurden mit diesen Stoffen einige Autoklavversuche durchgeführt:

- a) Formhydroxamsäure
- b) Acethydroxamsäure
- c) Formamidoxim.

Die Versuche wurden auf ganz ähnliche Weise wie früher mit Benzoylperoxyd in einem Autoklav ausgeführt.

In einer Glasküvette wurden pro Mol Allylchlorid 2 Mol Salzsäure bei  $-80^{\circ}\text{C}$  kondensiert. Nach Zusatz des zu prüfenden Kettenanregers wurde die Küvette in einen Autoklav gestellt und danach bis  $120^{\circ}\text{C}$  erhitzt. Nach Ablassen der Autoklav-einheit und Auswaschen des Reaktionsproduktes wurde dies analysiert.

Es stellte sich nun heraus, dass von der Bildung einiger Prozente Polymer abgesehen, keine Reaktion auftrat.

Nach diesen Versuchen wurde zur Kontrolle ein Versuch mit Benzoylperoxyd ausgeführt, der die normale Umsetzung ergab.

Mit der Strömungsapparatur wurden noch einige Versuche mit Sauerstoffzusatz zur Allylchlorid-Salzsäuremischung ausgeführt. Um die Sauerstoffdosierung genau ausführen zu können, wurde ein Sauerstoff-Stickstoffgemisch mit 8 %  $\text{O}_2$  verwendet.

- 43 -

Versuchsbedingungen:

Temperatur	200° C
Druck	25 Atm.
<u>HCl</u>	
Allylchlorid	2 Mol.
Einwirkungszeit	
bei 200° C	etwa 3 Min.
Versuchsdauer	6 Stunden.

Zwei Versuche mit je soviel Sauerstoff wie dem aktiven Sauerstoff von 5 bzw. 20 Gew.% Benzoylperoxyd entspricht, ergaben kein günstiges Resultat. Es wurden nur einige Prozente 1.2-Dichlorpropan und Polymer gebildet.

Wir werden nun noch einige Versuche mit der Strömungsapparatur ausführen, wobei einige Kettenanreger, die bei der Reaktionstemperatur flüchtig sind und mit Salzsäure nicht oder nur derart reagieren, dass das Reaktionsprodukt wieder als Anreger fungieren kann, in Anwendung kommen werden.

II-B-14.

GRUNDLEGENDE UNTERSUCHUNGEN AUF  
DEM GEBIETE INDUZIERTER KETTEN-  
REAKTIONEN ZUR BEREITUNG HOCH-  
WERTIGER BENZINE, SCHMIERÖLE  
ODER CHEMISCH-INDUSTRIELLER  
ERZEUGNISSE.

In der Berichtsperiode wurden Untersuchungen angestellt über die Wirkung von Bleitetraäthyl auf die Polymerisation von Propen und Äthen. Es wurde gearbeitet bei einem maximalen Anfangsdruck von 250 Atm. und Temperaturen variierend zwischen 240 und 360° C.

Bei der Polymerisation von Propan fanden wir ein schwaches Maximum von 131 in der Anregerausbeute bei 310°. Dieser Wert liegt höher als der früher gefundene (75), weil bei den damaligen Versuchen der Anreger noch nicht ganz zersetzt d.h. völlig wirksam geworden war, und bei der neuen Versuchsserie wohl.



Bei einer Reaktionstemperatur von 320° C wurde der Einfluss des Anfangsdrucks des Propens auf die Anregerausbeute geprüft. Es trat ein Rückgang dieses Wertes bei fallendem Anfangsdruck auf. Der Verlauf ist linear.

ZAHLENTAFEL 7.

Anfangsdruck in Atm.	Anregerausbeute
260	88
175	74
123	34
46	22
26	12
17	0

Die Polymerisation von Äthen konnte leichter durch Bleitetraäthyl induziert werden als die von Propen. Bei einem Äthendruck von 250 Atm. fanden wir Anregerausbeuten, die wesentlich höher waren. Es tritt hier ein Maximum von 460 auf bei 276° C. Der Einfluss des Druckes auf die Anregerausbeute von Bleitetraäthyl war gleichfalls linear abnehmend bei fallendem Druck.

ZAHLENTAFEL 8.

Mittlerer Druck in Atm.	Anregerausbeute bei 280° C	Anregerausbeute bei 240° C
215	475	-
225	-	313
300	750	-
580	2275	1980

Die Arrheniusgleichung für die thermische Äthenpolymerisation (welche Reaktion bei 250 Atm. gleichfalls als eine Reaktion der ersten Ordnung beschrieben werden kann) war:

$$\ln k = 20.9 - \frac{37000}{RT}$$

Der Wert der Aktivierungsenergie von 37000 kal. ist gut in Übereinstimmung mit einem Wert, der Pease (J. Am. Chem. Soc. 53, 1158 (1930)) angibt, nämlich 35000 kal.

Bei beiden Kohlenwasserstoffen wurde die Arrheniusgleichung für die Tetraäthylzerersetzung bestimmt. Wir fanden:

$$\text{in Propenmilieu : } \ln k = 18.1 - \frac{31300}{RT}$$

$$\text{in Äthenmilieu : } \ln k = 13.7 - \frac{23200}{RT}$$

Vergleicht man diese Formeln mit denen, welche durch Leermakers (J. Am. Chem. Soc. 55, 4508 (1933)) für die Zersetzung von Bleitetraäthyl in verdünnter Gasphase gefunden wurde, nämlich:

$$\ln k = 27.8 - \frac{36900}{RT}$$

so ergibt sich, dass die erstgenannten Gleichungen davon vollkommen abweichen. Sowohl die Aktivierungsenergie wie der Frequenzfaktor ist in beiden Fällen niedriger.

Das Verhältnis der Geschwindigkeiten, die sich aus den genannten Gleichungen berechnen lassen, sind in nachstehender Tabelle zusammengestellt.

ZAHLENTAFEL 9.

Temp. °C	k Bleitetraäthyl $\times 10^5$		
	nach Leermakers	in Äthenmilieu	in Propenmilieu
285	410	72	4
310	1700	180	13
330	4900	550	32
350	13000	1700	74

Hieraus ist ersichtlich, dass die Zersetzung des Bleitetraäthyls in einer Temperaturstrecke von 285-350° C in Äthenmilieu einen Faktor 6 bis 20 langsamer verläuft als in verdünnter Gasphase, während in Propenmilieu die Geschwindigkeit 100-200 Male kleiner ist.

Bei der Untersuchung nach der Art der gebildeten Polymerisationsprodukte hat sich herausgestellt, dass der Anreger keinen Einfluss auf die Zusammensetzung des Polymers ausübt, doch dass diese nur durch die Reaktionstemperatur bestimmt wird. Eine bei einer bestimmten Reaktionstemperatur ausgeführte thermische Polymerisation gibt Produkte derselben Zusammensetzung wie eine bei derselben Temperatur ausgeführte induzierte Polymerisation.

II-B-15.

UNTERSUCHUNG NACH DER KORROSIVEN  
WIRKUNG VON ERDÖL-NAPHTENSAUREN  
AUF METALLE.

UNTERSUCHUNGSTHEMA:

Einige ergänzende Versuche mit Chrom-  
stählen.

ZUSAMMENFASSUNG DER UNTERSUCHUNG:

Die wenigen zur Verfügung gekommenen  
Werte eignen sich noch nicht zu einer näheren  
Besprechung.

II-B-16.

GASANALYSE DURCH VERDAMPFUNG  
IM HOCHVAKUUM.

Wie im vorigen Bericht erwähnt,  
verursacht die gleichzeitige Anwesenheit von Propan  
Schwierigkeiten bei der Analyse von Methan-Äthylen-  
Äthan-Gemischen. Diese Schwierigkeiten werden wahr-  
scheinlich verursacht durch Lösung des Äthans im  
flüssigen Propan, wodurch der Dampfdruck des Äthans  
so weit sinkt, dass dieses gelöste Äthan bei  $-196^{\circ}\text{C}$   
schwer abpumpbar wird.

Wir haben nun versucht schon bei der  
Kondensation des Gemisches eine bessere Trennung  
der Komponenten zu erzielen:

- a) durch eine verbesserte Regulierung des Tempe-  
raturgefälles im Kondensationsrohr;
- b) durch Vergrößerung der Kondensationsstrecke  
(Anbringen von Einstülpungen nach Art der  
"Vigreux"-Rektifikationskolonnen).

Da die hiermit erzielten Resultate  
noch unbefriedigend waren, haben wir versucht das  
Auftreten des flüssigen Propans zu vermeiden  
durch Kühlung bis etwa  $-205^{\circ}\text{C}$  (Einblasen von  
Wasserstoff in den flüssigen Stickstoff); hierdurch  
wird eventuelle Unterkühlung des Propans (Schmelz-  
punkt  $-187^{\circ}\text{C}$ ) aufgehoben. Abpumpen des Äthans  
bei dieser Temperatur ist aber nicht möglich;

Abpumpen nachdem die Temperatur wieder auf  $-196^{\circ}\text{C}$  gebracht worden war zeigte keine Verbesserung gegenüber früheren Resultaten.

Drittens haben wir versucht das Hochvakuum der Pumpe zu verbessern durch Vorschalten einer zweiten (zweistufigen) Diffusionspumpe; auch hierdurch wurde die Äthylen-Äthan-Propan-Trennung nicht merkbar verbessert.

Eine befriedigende Trennung wurde erst erreicht durch Vorschalten eines in flüssigem Sauerstoff ( $-183^{\circ}\text{C}$ ) gekühlten Kondensationsrohres: das Propan wurde hierin auch beim Abpumpen völlig zurückgehalten, während Äthylen und Äthan hieraus leicht abpumpbar waren und mittels nachheriger Kühlung durch flüssigen Stickstoff scharf analysiert werden konnten.

Anschliessend an die Trennung von Propan und Isobutan haben wir auch noch Gemenge von Isobutan und n. Butan untersucht. Es stellte sich heraus, dass bei sorgfältigem Arbeiten auch hier scharfe Übergänge erzielt werden konnten, woraus für Gemenge mit einem Verhältnis n. Butan/Isobutan  $> 1$  der Gehalt an Isobutan und n. Butan mit einer Genauigkeit von etwa 2 % berechnet werden konnte. Durch Anwesenheit von Propan wird diese Analyse nicht gestört.

Diese Untersuchung wurde hiermit abgeschlossen. Das gesetzte Ziel wurde erreicht: die Entwicklung einer Analysenmethode für gasförmige Kohlenwasserstoffe; die ausführbar ist mit viel kleineren Gasmustern als die Podbielniak ( $0.5\text{ cm}^3$  statt  $5-10\text{ dm}^3$ ) und die weniger kostspielig ist (an Arbeit, Apparatur und Verbrauch von flüssigem Stickstoff).

II-B-17.

#### BEREITUNG VON STRASSENBAU- BITUMINA AUS PARAFFINHAL- TIGEN BITUMINA.

Zur Fortsetzung der Versuche wurden, wie bereits im Monatsbericht Nr. 7 angekündigt, Bitumina bereitet, denen 10 % Weichparaffin zugesetzt wurden. Diese Bitumina wurden darauf bis zur Penetration des Ausgangsbitumens abdestilliert.

004103

- 48 -

Es stellte sich jedoch heraus, dass praktisch alles Paraffin durch die Destillation verloren geht.

Um doch ein Bitumen mit gut 4 % Paraffin und mit einer Penetration bei 25° C zwischen 50 und 60 zu erhalten, wurden darauf einer Mischung, bestehend aus 70 Teilen Mexphalt 10/20 und 30 Teilen Mexphalt 20/30, 10 % Weichparaffin zugesetzt.

Die Eigenschaften dieser Bitumen-Paraffin-Mischung waren:

Pen./25° C = 60. Schmelzpunkt R & K 47½° C.  
(Kristallisiertes) Paraffin 4.7 %.

Dieses Bitumen wird als Bindemittel einem Mineralaggregat zugesetzt werden; danach werden die Eigenschaften mit einer Mineralaggregat-Bitumenmischung, bereitet mit normalem Mexphalt 50/60, verglichen werden.

II-B-18.

HERSTELLUNG VON GASÖLEN AUS  
SCHWEFELREICHEN PARAFFINISCHEN  
ROHÖLEN DURCH DRUCKHYDRIERUNG.

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

II-B-19.

ANLAGERUNG VON METHAN AN  
ERDÖLRÜCKSTÄNDE ZUR HERSTEL-  
LUNG DÜNNFLÜSSIGER PRODUKTE  
MIT HÖHEREM WASSERSTOFFGEHALT.

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

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

---

II-C-1

IDENTIFIZIERUNG VON VERSCHMUT-  
ZUNGSPRODUKTEN IN VERBRENNUNGS-  
MOTOREN.

Die für die Analyse von Verschmutzungsprodukten angewandte Methode ist zum ersten Mal in Bericht Nr. 8813 II beschrieben. Das war jedoch noch nicht ihre endgültige Form, da diese Art Produkte, die im Motor vorkommen, eine sehr grosse Verschiedenheit aufweist; erst eine grosse Anzahl Daten kann es uns ermöglichen die beste Methode für all diese Produkte festzusetzen. Grundsätzlich ist die Methode jedoch gleich geblieben. Eine der anfänglich zweifelhaften Fragen war, ob die Trennung in verschiedene Fraktionen wohl mit den kennzeichnendsten Unterschieden dieser Fraktionen zusammenfiel. Wir haben deshalb ein Gemisch aus Lacksäuren, ausser nach der Normalmethode, auch nach einer ganz anderen Methode geprüft. Die Normalmethode beruht auf der Differenz in Löslichkeit der Kaliumseifen in Äthylalkohol-Benzol-Mischung und wir haben daneben eine Trennung durchgeführt, die nur auf der Differenz in Löslichkeit der Säuren selbst beruht. Letzteres erfolgte in einer Kombination von Lösungsmitteln. Gelöst in Alkohol-Benzol wurde das Gemisch mit Äther präzipitiert und der Niederschlag entspricht, was Säurezahl, Verseifungszahl und Löslichkeit in einer grossen Anzahl Lösungsmittel betrifft, gut den Säuren, deren K-Seifen unlöslich sind in Alkohol-Benzol-Mischung. Das in Äther lösliche Produkt wurde noch mit Benzin getrennt in einen löslichen und unlöslichen Teil. Bei Vergleich dieser Produkte mit den Säuren, deren Kaliumsalz in Alkohol-Benzol löslich ist, stellte sich heraus, dass diese Säuren noch eine Säure enthalten müssen, die sehr gut in Benzin löslich ist. Auf Grund davon wurde die Kaliumseifenmethode noch ergänzt, indem der in Benzin lösliche Teil separat isoliert wurde.

Über diesen Vergleich der beiden Trennungsmethoden kann ausgesagt werden, dass er ergab, dass beide Methoden ungefähr dieselbe Trennung zwischen den verschiedenen Lacksäuren herbeiführten; damit hat die Wahrscheinlichkeit der Richtigkeit dieser Kaliumseifenmethode zugenommen.

Um Näheres zu ermitteln über die Faktoren, welche die Verschmutzung im Motor, insbesondere im Dieselmotor, beeinflussen, haben wir eine Serie Versuche mit einem Caterpillar Dieselmotor ausgeführt.

Eins der ersten Untersuchungsthemen war der Einfluss der Flüchtigkeit und des Raffinierungsgrades des Schmieröls auf die Verschmutzung. Es hatte sich nämlich herausgestellt, dass ein rohes venezolanisches Destillat von Curaçao (weite Siedegrenzen, Viskosität  $E_{50} = 9$ ) bei einer 100-stündigen Motorprobe eine besonders starke Verschmutzung gegeben hatte. Als Mass für die Verschmutzung wurde angenommen die Summe der Absetzungen an verschiedenen Stellen im Motor und des unlöslichen Schmutzes im gebrauchten Öl, abzüglich der Asche.

Nach einem 18-stündigen Motorversuch war diese Gesamtmenge Schmutz beim genannten rohen venezolanischen Destillat durchschnittlich 19 g und bei Versuchen mit säureraffiniertem venezolanischem Destillat aus Hamburg ( $BE_2$ ;  $E_{50} = 9$ ) viel geringer, nämlich nur 6.6 g durchschnittlich.

Da die Verschmutzungsprodukte in einem Dieselmotor hauptsächlich als unvollständige Verbrennungsprodukte zu betrachten sind, könnte ausser der chemischen Stabilität auch die Flüchtigkeit des Schmiermittels eine Rolle spielen.

Zur Überprüfung dieser Annahme wurde aus einem venezolanischen Rohöl ein Schmierölredestillat bereitet (naphthensäurefrei) von  $E_{50} = 4.8$ , d. i. flüchtiger als obengenanntes Hamburger Schmieröl. Einige Portionen dieses Redestillats wurden auf verschiedene Weise raffiniert, nämlich:

- a) 4 %  $H_2SO_4$ , danach  $\frac{1}{2}$  % Kalk und 4 % Terrana
- b) 10 % " " " " " " " " 4 % "
- c) in Benzinlösung behandelt mit 70 % Terrana zur Entfernung sämtlicher Harze.

Das Resultat der Motorversuche mit den vier Ölarten war wie folgt:

	E <sub>50</sub>	Durchschn. Totalver- schmutzung
Unbehandeltes Redestillat	4.8	11.0 g
ditto raffiniert mit 4 % H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	4.5	9.0 "
" " " 10 " "	4.5	9.3 "
" mit Terrana harzfrei gemacht	4.4	9.3 "

Daraus ergibt sich, dass die Raffinage mit 4 % H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> eine Abnahme der Verschmutzung herbeiführt, doch dass stärkere Raffinage keinen weiteren Einfluss hat ebensowenig wie totale Entharzung.

Die Verschmutzung bleibt nach Säurebehandlung noch grösser als beim obengenannten Hamburger Schmieröl E<sub>50</sub> = 9, woraus man auf einen wenigstens gleich grossen Einfluss der Flüchtigkeit schliessen könnte. Es werden jedoch noch weitere Versuche zur Erzielung einer zuverlässigen Schlussfolgerung angestellt.

II-C-2.

OXYDATIONSBESTÄNDIGKEIT VON  
SCHMIERÖLEN IM ZUSAMMENHANG  
MIT DER KONSTITUTION DER AUS-  
GANGSSTOFFE.

1. UNTERSUCHUNGSTHEMA:

Studium über die Kinetik des Oxydationsprozesses.

Bei der Berechnung der Reaktionsgeschwindigkeit der Oxydationsreaktion wird angenommen, dass es sich um eine bimolekulare Reaktion handelt. In diesem Fall ist es möglich zu einer brauchbaren mathematischen Beziehung zwischen der aufgenommenen Sauerstoffmenge und der Zeit zu kommen. (Siehe den Septemberbericht).



Bei dieser bimolekularen Reaktion wird also angenommen, dass die Oxydationsgeschwindigkeit direkt proportional ist mit der Konzentration des Sauerstoffs und mit der Konzentration des Öles. Letztere kann durch das grosse Uebermass Öl als konstant angenommen werden. Folglich muss die Reaktionsgeschwindigkeit direkt proportional sein mit der Konzentration des Sauerstoffs.

Nun ist die Tatsache, dass die auf Grund dieser Annahme ausgeführten Berechnungen ziemlich gute Resultate ergeben, schon ein gewisser Anhalt für diese Auffassung; ein experimenteller Nachweis dieser Proportion bleibt jedoch erforderlich.

Bei einem Oxydationsversuch mit einem venezolanischen Raffinat aus Hamburg wurde die Aufnahmegeschwindigkeit von Sauerstoff gemessen bei verschiedenen Rührgeschwindigkeiten bei 1 Atm. und bei  $\frac{1}{2}$  Atm. Sauerstoffdruck.

Der Versuch wurde durchgeführt in einem ringförmigen Glasrohr, das ungefähr zur Hälfte mit Öl gefüllt ist. Die verschiedenen Rührgeschwindigkeiten (Rührintensitäten) werden erzielt indem man diesen Ring in horizontaler Stellung stillstehen oder unter verschiedenen Winkeln mit verschiedenen Geschwindigkeiten kanteln lässt. Dadurch können sehr verschiedene Rührintensitäten erhalten werden.

Die Resultate dieser Versuche folgen nachstehend; die Aufnahmegeschwindigkeit des Sauerstoffs ist ausgedrückt in  $\text{cm}^3$  Sauerstoff von  $0^\circ \text{C}$  und 76 cm Quecksilberdruck pro  $100 \text{ cm}^3$  Öl.

Die Temperatur beim Versuch war  $200^\circ \text{C}$ .

Aufnahmegeschwindigkeit von Sauerstoff durch  $\text{BE}_3$   
bei  $200^\circ \text{C}$ .

Rührintensität		Sauerstoffdruck	Aufgenommene Menge Sauerstoff pro 100 cc Öl	Verh. in bezug auf obige Daten
Anzahl Umdrehungen pro Minute	Tangens des Neigungswinkels			
6	1/30	1 Atm.	96	
0 (Stillstand)	-	"	87	
16	1/6	"	270	
6	1/30	"	95	
6	1/30	0.5 Atm.	51	0.53
0 (Stillstand)	-	"	49	0.56
16	1/6	"	140	0.53

Wie man sieht, ist das mittlere Verh. der Aufnahme-  
geschwindigkeiten bei  $\frac{1}{2}$  / Atm. etwas höher als 0.50.  
und 1

## 2. UNTERSUCHUNGSTHEMA:

Adsorptionsanalyse von Schmierölharzen.

Im vorigen Monatsbericht beschrieben wir eine Methode um mit Hilfe einer Adsorptionsanalyse den Harzgehalt von Schmieröl zu bestimmen. Im vergangenen Berichtsperiode prüften wir die Möglichkeit um, gleichfalls durch Adsorptionsanalyse, Schlamm und derartige Produkte, die sich bei Alterung des Schmieröls im Motor bilden, in Stoffe mit hohem und niedrigem Sauerstoffgehalt trennen zu können.

## ZUSAMMENFASSUNG DER UNTERSUCHUNG:

Der Schmierölschlamm kann man im allgemeinen trennen in Oxydationsschlamm und Lack. Meistens hat der Oxydationsschlamm einen verhältnismässig niedrigen und der Lack einen hohen Sauerstoffgehalt. Produkte mit niedrigem und hohem Sauerstoffgehalt müssen grundsätzlich mittels der Adsorptionsanalyse getrennt werden können.

Die ersten Vorversuche wurden ausgeführt mit einem Produkt, das hauptsächlich in Benzol-Alkohol gelösten Lack enthielt. Diese Lösung wurde durch eine Säule mit aktiviertem Floridin filtriert. Durch Auswaschen mit Benzol-Alkohol wurden 24 % des ursprünglichen Produktes zurückgewonnen; 76 % bleiben also in der Säule zurück. Die 24 % zurückgewonnener Stoff stimmen gut mit dem Ölgehalt des "rohen" Lackes überein. Die Produkte mit wenig oder keinem Sauerstoff werden also ausgewaschen und der Stoff mit hohem Sauerstoffgehalt, i.e. der Lack, bleibt in der Säule adsorbiert.

Wollte man also eine Trennung Lack-Oxydationsschlamm durchführen, so müsste, nachdem die Lösung einer Mischung dieser Produkte durch die Adsorptionssäule filtriert war, beim Auswaschen die Oxydationsschlamm in das Eluat geraten und der Lack adsorbiert bleiben.

Ein Versuch mit aus einem Oxydationsversuch mit BE<sub>3</sub> bei 200° C herrührendem Oxydationsschlamm wies überzeugend diese Möglichkeit nach; 99.5 % einer 2 %-igen Lösung dieses Oxydationsschlammes in Benzol-Alkohol konnte durch Auswaschen der Adsorptionssäule mit Benzol-Alkohol aus dem Eluat durch Eindampfen abgedunstet werden.

Ein Bedenken gegen ein auf obigen Daten gegründetes Verfahren wäre, dass der Lack in der Adsorptionssäule zurückbleibt. Wir haben eine Anzahl Versuche ausgeführt um zu versuchen durch Auswaschen mit stark polaren Lösungsmitteln den Lack aus der Säule zu entfernen. Tatsächlich kann man durch Auswaschen mit Mischungen von Alkohol, Benzol und Essigsäure und danach mit Mischungen von Alkohol, Benzol und Ameisensäure den Lack absondern. Zwar löst sich bei dieser Behandlung auch ein kleiner Teil des Adsorptionsmaterials, doch dieser muss einfach durch eine Sonderbehandlung vom Lack zu trennen sein.

#### GEPLANTE UNTERSUCHUNG:

Im Anschluss an frühere Versuche glauben wir, auf Grund der erzielten Resultate, eine schnelle Methode entwickeln zu können um mittels einer Adsorptionsanalyse Schlamm- und Absetzungen aus dem Motor in Produkte mit niedrigem und hohem Sauerstoffgehalt zu trennen.

II-C-3.

#### FESTSETZUNG DER AN KONSISTENTE FETTE ZU STELLENDE ANFORDERUNGEN UND ENTWICKLUNG GEEIGNETER PRÜFMETHODEN.

Die im vorigen Bericht erwähnten geplanten Veränderungen sind angebracht worden. Die Untersuchung konnte jedoch noch nicht in Angriff genommen werden, da die übrige Arbeit des mit dieser Forschung betrauten Personals, nämlich die Rhenania Untersuchung R 14 (Kontinuierliche Herstellung konsistenter Fette), alle Arbeitszeit beanspruchte.

II-C-4.

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

1. UNTERSUCHUNGSTHEMA:

Abnutzungsversuche mit 4-Kugelapparat unter Ausschaltung von Luftsauerstoff.

Die Abnutzungsversuche mit dem Vierkugelapparat ohne Schmiermittel in Luft und in mit Pyrogallol gereinigtem Stickstoff wurden fortgesetzt. Wir benutzten wieder  $\frac{1}{2}$ " stählerne S.K.F.-Kugeln, die vorher auf eine Kontaktfläche von etwa 2 mm  $\phi$  abgenutzt worden waren.

Wir arbeiteten nun mit einer verdoppelten Gleitgeschwindigkeit von etwa 1 m/Sek. und einem konstant gehaltenen durchschnittlichen Flächen-  
druck von etwa 10 kg/cm<sup>2</sup>.

Die Ergebnisse waren wie folgt:

ZAHLENTAFEL 10.

Abnutzungsversuche ohne Schmiermittel mit  $\frac{1}{2}$ " Stahl-  
kugeln. Durchschnittlicher Flächen-  
druck etwa 10 kg/cm<sup>2</sup>.  
Gleitgeschwindigkeit etwa 1 m/Sek, Versuchsdauer 1 Stunde.

	Durchschnittliche Kontaktfläche vor dem Versuch	Idem nach dem Versuch	Vergrößerung durch Abnutzung während des Versuches
In Luft	1.75 mm	4.30 mm	2.55 mm
Duplo	1.75 "	3.50 "	1.75 "
In einem Strom gereinigten Stickstoffs (etwa 100 l pro Stunde)	1.70 "	2.25 "	0.55 "
Duplo	2.30 "	2.55 "	0.35 "

Wie auch bereits früher gefunden, ist die Abnutzung bei dieser Gleitgeschwindigkeit in Luft ziemlich schlecht duplizierbar. Dies gilt mehr oder weniger auch für die Versuche in Stickstoff. Dennoch hat die Gegenwart von Stickstoff einen deutlich erniedrigenden Einfluss auf die Abnutzung. Der bei den Versuchen unter Stickstoff entstehende Schliff

besteht aus glänzenden Metallteilchen und ist also offenbar durch Fressen entstanden.

Aus Obigem geht im Vergleich zu den früher berichteten Versuchen hervor, dass bei einer Gleitgeschwindigkeit von 1 m/Sek. und einem durchschnittlichen Flächendruck von 10 kg/cm<sup>2</sup> die Grenze, wobei die Abnutzung ausschliesslich durch Oxydation stattfindet, gerade überschritten wird. Wir werden den Druck, wobei diese Grenze für die niedrigeren Gleitgeschwindigkeiten erreicht wird, jetzt auch ermitteln, so dass wir dann das ganze schmierungslose Reibungsgebiet einteilen können in einen Teil, wobei die Kombination Gleitgeschwindigkeit und Flächendruck derart ist, dass die Abnutzung ausschliesslich durch Oxydation verursacht wird, und in ein Gebiet, in dem die Abnutzung hauptsächlich auf Fressen zurückzuführen ist.

## 2. UNTERSUCHUNGSTHEMA:

### a. Abnutzungsversuche im Motor.

Die bisherigen Abnutzungsversuche mit dem Deutz Motor während der Anheizperiode haben nachgewiesen, dass die Abnutzung bei allen untersuchten Mineralölen, ungeachtet der Viskosität, gleich ist.

Wir beabsichtigen weiter eine Anzahl 8-Stundenversuche auszuführen zur Feststellung des Einflusses des Schmieröls bei längerer Laufzeit. Wir haben mit einer Versuchsserie mit Penna Öl E<sub>50</sub> = 9 angefangen. Diese ist jetzt beendet und hatte eine ziemlich gute Duplizierbarkeit. Eine Versuchsserie mit synthetischem Öl ist jetzt im Gange.

### b. Die Schwefelanalyse der Auspuffgase eines Benzinmotors wurde fortgesetzt.

Im vorigen Monatsbericht wurde erwähnt, dass eine der wichtigsten Fehlerquellen bei der S-Bestimmung in den Auspuffgasen der schwankende Druck im Auslasssystem war. Durch Anbringen einer Hemmungskapillare wurde diese Schwierigkeit behoben.

Die Bestimmungen des Gesamtschwefelgehalts stimmten nun gut mit den aus der

Auspuffgasanalyse und dem S-Gehalt des Brennstoffs berechneten überein.

Auch die  $\text{SO}_2$ -Bestimmungen mittels Absorption in alkoholischer Jodlösung stimmten sehr gut. Es stellte sich jedoch heraus, dass nach Präzipitieren mit  $\text{BaCl}_2$  viel niedrigere Werte gefunden wurden als durch Titration der Jodlösung. Die  $\text{SO}_2$ -Bestimmungen stossen also auch weiter auf Schwierigkeiten. Um dies zu umgehen sind wir dazu übergegangen erst das  $\text{SO}_3$  durch Absorption in Wasser und danach das  $\text{SO}_2$  durch Absorption in  $\text{H}_2\text{O}_2$  zu bestimmen.

Diese Analyse wurde folgendermassen ausgeführt.

Die Auspuffgase werden via eine Hemmungskapillare durch einen Waschkolben mit Wasser und danach durch eine Waschflasche mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  geleitet. Nachdem eine bestimmte Gasmenge durchgeleitet worden ist, wird die Waschflasche mit Wasser, ohne Unterbrechung der Verbindung zwischen beiden Waschflaschen, zur Entfernung des noch im Wasser befindlichen  $\text{SO}_2$  und zur Absorbierung dieses  $\text{SO}_2$  mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  in der Waschflasche ausgekocht. Diese Methode ergab gut duplizierbare Werte. Es stellte sich nun heraus, dass bei Anwendung eines Benzins mit 0.5 % S-Gehalt, etwa 60 % des S als  $\text{SO}_3$  und etwa 40 % als  $\text{SO}_2$  in den Auspuffgasen vorhanden ist.

II-C-5.

#### UNTERSUCHUNG MECHANISCHER EIGENSCHAFTEN VON STRASSENBAUMISCHUNGEN.

Bei der Ausarbeitung der Ergebnisse von Zerreissversuchen (siehe Monatsberichte September und Oktober 1943) erfuhren wir Schwierigkeiten bei der Korrelation dieser Resultate mit denen der Zell- und Druckversuche. Mit Rücksicht darauf wurden einige Versuchsreihen wiederholt. Die dabei gefundenen Werte der Zugfestigkeit waren wesentlich niedriger als bei den früheren Versuchen. Auch bei den neuen Versuchen war die Duplizierbarkeit in jeder Serie an und für sich gut. Zur Feststellung, worauf diese Differenzen zurückgeführt werden müssen, wurden ver-

schiedene Variationen im Verfahren angebracht, ohne jedoch zu einer Lösung zu führen. Jetzt wird geprüft, ob die Ursache in der Zeitdauer, während der die Versuchsstäbe gelagert wurden, liege.

Es wurden Walzversuche auf schotterhaltige Mischungen ausgeführt. Als vorläufiger Eindruck kann festgelegt werden, dass es eine grosse Übereinstimmung gibt zwischen dem Verlauf der Komprimierung dieser Mischungen und dem der früher untersuchten Mischungen (siehe Monatsbericht Mai 1943).

Da die Versuche wegen Bruch der Mischapparatur unterbrochen werden mussten, können noch keine definitiven Folgerungen gezogen werden.

Die Wirkung einer Strassendecke als einer über ihre ganze Oberfläche unterstützten Platte wird sowohl theoretisch wie an Hand von Versuchen studiert. Wir gehen dabei von einer durch Happé entwickelten Theorie aus.

Aus dem theoretischen Studium geht hervor, dass die durch Happé entwickelte Theorie nicht ganz genau ist. Es wird jetzt geprüft inwiefern sie annähernd die Wirklichkeit mit genügender Genauigkeit beschreibt.

Wir führten eine orientierende Versuchsreihe aus zur Entwicklung einer Methode, wobei die Deformation einer belasteten Platte mit genügender Genauigkeit gemessen werden kann. Dazu wurde eine Glasplatte auf Sand gelagert und belastet. Die Senkung jeder Stelle der Platte wird gemessen in bezug auf eine zweite feste Platte mit Hilfe von Interferenzringen von Natriumlicht. Diese Methode ist ausführbar und ermöglicht es Versetzungen von  $0.3 \mu$  zu bestimmen.

Es liegt in der Absicht die Theorie von Happé erst für Glasplatten zu prüfen und darauf mit Hilfe derselben Methode die Verformung einer Sandasphaltdecke zu messen.

II-C-6.

RHEOLOGIE VON BITUMEN UND  
UNTERSUCHUNG NACH DER WAS-  
SERDURCHLÄSSIGKEIT.

An diesem Gegenstand wurde in der Berichtsperiode nicht gearbeitet, da die gesamte

Abteilung mit externen Aufträgen beschäftigt war.

II-C-7.

ASPHALTBITUMENANWENDUNGEN IN  
DER INDUSTRIE UND IM BAUWERBE.

Da während der Berichtsperiode sämtliches Personal der betreffenden Abteilung mit externen Aufträgen beschäftigt war, wurde keine nennenswerte Arbeit auf dem Gebiete der B.P.M.-Forschungsarbeiten ausgeführt.

II-C-8.

VERBESSERUNG DER RHEOLOGISCHEN  
EIGENSCHAFTEN VON BITUMEN DURCH  
ZUSATZ HOCHMOLEKULARER STOFFE.

UNTERSUCHUNGSTHEMA:

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

In den vorigen Monatsberichten wurde eine Übersicht gegeben von den Eigenschaften von Asphaltbitumina, in denen Polyvinylchlorid und einige andere Kunstharze einkorporiert waren.

Zusammenfassung der Untersuchung.

Zum Vergleich mit Asphaltbitumina haben wir den Einfluss eines Zusatzes von Polyvinylchlorid zu Steinkohlenteerpech und einem Fettpech geprüft. Dazu wurden 95 Teile Steinkohlenteerpech bzw. Stearinpech mit 5 Teilen Polyvinylchlorid auf der Walze gemischt, wonach die Eigenschaften sich änderten wie nachstehend angegeben:



ZAHLENTAFEL 11.

	Schmelzpunkt R & B	Pen./25° C	P. I.
Steinkohlenteerpech unvermischt	53	27	+ 1.7
95 Teile Pech + 5 Teile Polyvinylchlorid	73	8½	+ 0.2
Stearinpech unvermischt	60	53	+ 1.2
95 Teile Pech + 5 Teile Polyvinylchlorid	111	26	+ 6.1

Das Steinkohlenteerpech-Polyvinylchlorid-Gemisch ist bei der Temperatur, wobei es sich auf der Walze befindet, sehr elastisch. Bei Dehnung federt das Produkt wie Gummi zurück. Bei Zimmertemperatur ist von diesem elastischen Charakter praktisch nichts zu bemerken. Beim Stearinpechgemisch macht sich jedoch keine Elastizität auf der Walze bemerkbar. Die Zunahme in P.I. bei diesem letzten Gemisch ist jedoch bedeutend.

Wir haben weiter noch die Sprödigkeit des genannten Steinkohlenteerpechgemisches geprüft und zwar nach der Methode VDE 396 (1927) und nach der Methode Fraass, im Vergleich zu einem Steinkohlenteerpech mit demselben Schmelzpunkt R & K wie das Gemisch Steinkohlenteerpech mit Polyvinylchlorid.

Das Resultat der Versuche war wie folgt:

- A. 95 Teile Steinkohlenteerpech + 5 Teile Polyvinylchlorid  
 Brechpunkt nach VDE 396 25 - 35° C  
 Brechpunkt Fraass + 15° C
- B. Steinkohlenteerpech (Schmelzpunkt R & K 74° C)  
 Brechpunkt nach VDE 396 50 - 60° C  
 Brechpunkt Fraass > + 30° C

Durch Zusatz von Polyvinylchlorid zu Steinkohlenteerpech wird also ein Produkt erhalten, das wesentlich weniger spröde ist als ein Steinkohlenteerpech mit demselben Schmelzpunkt R & K. Es wurden keine günstigen Ergebnisse erhalten indem man statt Polyvinylchlorid ein Kopolymer von Vinylidenchlorid und Butadien in Steinkohlenteerpech einkorporiert.

#### GEPLANTE UNTERSUCHUNG:

Wir werden nun prüfen ob die Asphaltbitumen-Polyvinylchloridgemische sich in Eigenschaften von Asphaltbitumina mit demselben Schmelzpunkt R & K und Pen./25° C unterscheiden.

004116

- 61 -

Für die Anwendung in der Industrie erscheint es uns wünschenswert das Fließen bei erhöhter Temperatur und die Schwitzneigung zu bestimmen.

II-D. BEREITUNG VON CHEMISCH-INDUSTRIELLEN ERZEUGNISSEN AUF PETROLEUMGRUNDLAGE.

---

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

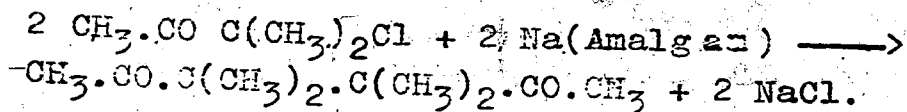
In der Berichtsperiode wurde für die Erzeugung für den niederländischen Markt infolge der Erweiterung unserer Bemühungen auf dem Gebiete der Vitamin-C-Bereitung (Bereitung von Ketogulonsäure aus Sorbose und Umsetzung dieser Ketogulonsäure in Vitamin C, siehe auch unter I-6) von der Organisch-Chemischen Abteilung soviel Assistenz verlangt, dass für eigene Untersuchung keine Zeit übrig blieb.

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

Orientierende Untersuchung nach den Anwendungsmöglichkeiten der Verdopplungsreaktion.

Da die betreffende Abteilung auch in dieser Periode nahezu ganz mit präparativer Arbeit für andere Abteilungen beschäftigt war, konnte an obigem Thema nur wenig gearbeitet werden.

Geprüft wurde nur die Umsetzung von Methylchlorisopropylketon mit Natriumamalgam. Geht es dabei das 3.3.4.4-Tetramethyl-Hexandion-2.5 zu erhalten nach der Reaktionsgleichung:



004118

- 63 -

Diese Verbindung hat vielleicht Kampfer-  
eigenschaften (Insektizide, Weichmacher).

Diese "Verdopplung", die unter verschie-  
denen Reaktionsbedingungen versucht wurde, ist  
jedoch nicht gelungen.

Gebildet wurde u.a. Methyl-isopropenylketon  
(durch HCl-Abspaltung aus dem Chlorketon) neben  
hochmolekularen Produkten.

Die Untersuchung in dieser Richtung  
wird nicht fortgesetzt. Auch an dem ursprünglichen  
Thema: Verdopplung von Allylchlorid zu Diallyl, oder  
von 1,3-Chlorbrompropan zu 1,6-Dichlor(brom)hexan  
(siehe Monatsberichte Nr. 1 und 2) wird vorläufig  
nicht gearbeitet werden, da die Aufarbeitung dieser  
Stoffe zu Hexamethyldiamin bisher keine besseren  
Perspektive ergab.

Die Berichterstattung über dieses Thema  
wird hiermit (vorläufig?) beendet.

-----

II-D-5.

UNTERSUCHUNGEN NACH DER QUALITÄTS-  
VERBESSERUNG VON ESTERSALZEN AUS  
ERDÖLOLEFINEN UND DEREN VERWENDUNG  
ALS FETTFREIES SEIFENAUSTAUSCH-  
PRODUKT.

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

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

=====

II-E-1. WEITERE ENTWICKLUNG VON BIOZIDEN ').

1. Entwicklung von Insektiziden für Sommerspritzung.

Im Monatsbericht Nr. 6 wurde mitgeteilt, dass über Angaben betr. den Einfluss der Ersetzung bestimmter organischer Gruppen in einigen Stoffen auf deren insektiziden Wirkung erst Näheres mitgeteilt werden könne, nachdem das umfangreiche Material genau berechnet worden sei und die so erhaltenen Zahlen kritisch studiert hätten.

Dabei hat sich folgendes herausgestellt:

Bestimmte Gruppen, wie  $-CNS$ ,  $-CN$ ,  $-C-CCl_3$  und in geringerem Masse  $-Cl$  steigern im allgemeinen die insektizide Wirkung. Das will jedoch nicht sagen, dass organische Stoffe, welche diese Gruppen enthalten, nun auch eine ausgesprochen insektizide Wirkung haben; es erscheint nötig, dass die Struktur des organischen Stoffes, den eine solche Gruppe enthält, ausserdem noch anderen Ansprüchen genügen soll zur Erzielung einer deutlich insektiziden Wirkung. Welche diese anderen Ansprüche sind, ist jedoch aus der Untersuchung nicht abzuleiten. Faktoren, die in diesem Zusammenhang unter der Lupe genommen sind, wie Grösse des Moleküls, sterische Konfiguration, Adsorbierbarkeit, Dipolmoment, usw. ergaben keine Richtlinien, teilweise vielleicht weil diese Faktoren in vielen Fällen ungenügend bekannt sind.

Eine deutlich insektizide und anscheinend auch ovizide Wirksamkeit besaßen Naphthalen- und Tetralen-Derivate, die eine  $CH_2CNS$ -,  $CH_2CN$ - oder  $CH_2Cl$ -Gruppe im Molekül haben. Auf dieser Grundlage wurde ein Patent für diese Gruppen enthaltende Naphthalen- und Tetralenderivate angemeldet.

Wie erwähnt, ergab sich auch, dass Stoffe, welche die Gruppe  $-C-CCl_3$  enthalten, in manchen Fällen insektizide Wirkung besitzen. Eine allge-

1) Der bisherige Titel "Weiterer Entwicklung von Insektiziden für Sommer- und Winterspritzung" wird mit Eingang von heute durch obigen Titel ersetzt, mit der folgenden Hauptunterteilung:

1. Entwicklung von Insektiziden für Sommerspritzung.
2. " " Oviziden für Winterspritzung.
3. " " Fungiziden.

Je nach der Saison wird bald das eine, bald das andere Thema bearbeitet.

meine Regel liegt auch hierbei jedoch nicht vor; mehrere der unter dieser Gruppe fallenden Stoffe besitzen nämlich keine oder geringe insektizide Wirksamkeit. Dies ist wichtig mit Rücksicht auf eine inzwischen erschienene Patentanmeldung der schweizerischen Firma Geigy.

Der Stoff, der, zu urteilen nach unseren Versuchen, von dieser Kategorie Stoffe die beste Wirkung besitzt, ist das 11 Di(4-Chlorphenyl) 2-2-2-Trichloräthan. Auf Blattläuse war die Wirksamkeit dieses Stoffes überhaupt nicht auffallend, auf Raupen ist die Wirkung jedoch sehr gut. Dies ist derselbe Stoff, der im durch Geigy auf den Markt gebrachten Gesarol verarbeitet wird.

#### GEPLANTE UNTERSUCHUNG:

Verschiedene der untersuchten Stoffe, die bisher systematisch nur auf Blattläusen untersucht worden sind, werden nun auch auf andere Schädlinge, hauptsächlich Raupen, untersucht werden, da die Wirksamkeit auf verschiedene Schädlinge sehr verschieden sein kann. Weiter werden mit Rücksicht auf unsere Patentanfrage und einen laufenden Patenteinspruch noch einige Stoffe für weitere Untersuchung bereitet werden.

### 3. Entwicklung von Fungiziden.

Aus amerikanischer Literatur war bekannt, dass ein Stoff, Phenothiazon genannt, der entsteht bei Oxydation an der Luft oder durch bestimmte andere Oxydationsmittel aus Phenothiazin (Thiodiphenylamin), gute fungizide Eigenschaften besitzt und dadurch Möglichkeiten zu praktischer Anwendung bietet.

Orientierende Versuche im vorigen Jahr, die in unserem Laboratorium für Rechnung von Dritten ausgeführt wurden, bestätigten diese Literaturdaten. Die Bereitung von Phenothiazon zeitigte jedoch Schwierigkeiten.

Dieses Jahr wurde beschlossen zu versuchen diese Schwierigkeiten zu überwinden um möglicherweise mit Phenothiazon ein Mittel zusammensetzen zur Bekämpfung des Schimmels (*Phytophthora infestans*), der die gefürchtete Kartoffelkrankheit verursacht (statt Bekämpfung mit Bordeaux Brühe) und wenn möglich auch von Räude auf Obstbäumen, (statt

Bekämpfung mit Bordeaux- und Kalifornischer Brühe).

ZUSAMMENFASSUNG DER UNTERSUCHUNGEN:

Durch Abänderung einer Literaturvorschrift über die Bereitung von Phenothiazon aus Phenothiazin mit Ferrichlorid gelang es reines Phenothiazon herzustellen, das gute fungizide Eigenschaften besitzt. Da die Reinigung sehr umständlich ist, wird geprüft, ob unreines Phenothiazon (etwa 50 %) gleichfalls brauchbar sei. Die Lösungsgeschwindigkeit des Phenothiazons in Wasser liess in manchen Fällen viel zu wünschen übrig.

GEPLANTE UNTERSUCHUNG:

Sobald Phenothiazon erhalten ist, das sich genügend schnell in Wasser zu der verlangten Konzentration löst, werden Präparate zusammengesetzt werden, die auf fungizide Wirksamkeit in bezug auf verschiedene Schimmel beurteilt werden sollen. Insbesondere wird die schützende fungizide Wirkung mittels Regenversuche bestimmt werden. Mit schützender Wirkung wird hier gemeint, dass das verspritzte Fungizid längere Zeit nach der Spritzung, auch nach Regenfall, noch imstande ist das bespritzte Objekt gegen Infektion des zu bekämpfenden Schimmels zu schützen.

-----

II-E-2.

FESTSTELLUNG DER INSEKTIZIDEN,  
PHYTOZIDEN UND FUNGIZIDEN WIR-  
KUNG VON PFLANZENSCHUTZMITTELN.

Da die betr. Belegschaft sehr beschäftigt war mit der Vorbereitung von Frühjahrsversuchen wurde an diesem Thema, der Methodik der bioziden Wirkung, überhaupt nicht gearbeitet.

004122

- 67 -

II-E-3.

PRAKTISCHE PRÜFUNG UND  
KONTROLLE VON PFLANZEN-  
SCHUTZMITTELN.

In den Monaten Januar und Februar wurde das Suchen von Obstgärten, in denen Versuchsspritzungen ausgeführt werden könnten, fortgesetzt. Nach Selektierung dieser Gärten wurden die geeignetsten in Parzellen verteilt.

Im Versuchsgarten auf dem Laboratoriumsgelände wurden jede 14 Tage Bespritzungen gegen den Frostspanner ausgeführt zur Feststellung der geeignetsten Zeit für eine solche Bespritzung.

Die frühzeitigen Spritzungen (gleichfalls zur Bekämpfung des Frostspanners) in Obstgärten ausserhalb unseres Versuchsgartens wurden bereits durchgeführt mit den folgenden Mitteln: Obstbaumkarbolineum (6 %); die dinitrokresolhaltige Ölemulsion Shell W.U. 117 (6 %); die dinitrokresolhaltige wässrige Suspension Shell Nitroleum ( $\frac{1}{2}$  %) und Cooking Cycle Stock Emulsion (6 %).

Diese Spritzungen fanden statt in: de Klomp, Huisen und Maasbracht.

II-E-4.

STUDIUM DER AN MINERALÖLE  
UND ÖLEMULSIONEN ZU STELLEN-  
DEN ANSPRÜCHE FÜR ANWENDUNG  
IN PFLANZENSCHUTZMITTELN.

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



II-E-5.

BEREITUNG VON DINITROKRESOL-  
HALTIGEN SUSPENSIONEN IN WASSER.UNTERSUCHUNGSTHEMA:

Analysenmethode für Dinitro-o-kresol  
in Shell Nitroleum.

Bei der Produktionskontrolle von Shell Nitroleum in Pernis stellte sich heraus, dass die Bestimmung des Dinitro-o-kresolgehalts mittels Titration mit Titantrichlorid (siehe Monatsbericht Nr. 7 und frühere Berichte) sich gut bewährte.

Wir entschlossen uns daher keine weiteren Untersuchungen zur Verbesserung dieser Analysenmethode anzustellen.

Dieses Untersuchungsthema ist hiermit erledigt.

II-E-7.

SCHUTZ VON FÄSSERN GEGEN SAURE  
INSEKTIZIDENEMULSIONEN MITTELS  
SÄUREBESTÄNDIGER HARZE.

Im Monatsbericht Nr. 4 wurde mitgeteilt, dass die Frage des Schutzes von Fässern gegen Korrosion durch saure Insektizidenemulsionen einer Lackfabrik zur Lösung übergeben sei. Mit verschiedenen uns von einer Fabrik behändigten Mustern wurden Korrosionsversuche eingesetzt.

Nach sechsmonatlicher Lagerung ergab sich, dass eins der Muster gute Perspektive bietet. Mit diesem Muster werden wir nun einige kleine Fässer behandeln um eine möglichst gute Einsicht zu gewinnen in die Frage wie dieses Muster sich unter praktischen Bedingungen verhalten wird. Das Ergebnis dieses Versuches wird in etwa einem halben Jahr mitgeteilt werden können.

II-F. V E R S C H I E D E N E S.CHEMISCH-ANALYTISCHE SPEKTRO-  
GRAPHIE.

Anlässlich eines uns eingesandten Musters Kupfer, das u. a. Chrom, Mangan, Zink und Kadmium enthielt, wurde in der Berichtsperiode eine Anzahl Messungen angestellt zur Ausarbeitung einer Methode für die Bestimmung von Beimischungen in Kupfer, wobei besonders die genannten vier Elementen berücksichtigt wurden.

Das Metall wird in Lösung (in Form von Nitraten) geprüft, indem man einen unterbrochenen Lichtbogen mit Tesla-Entzündung zwischen zwei Kohlenelektroden übergehen lässt, wovon eine, die Kathode, mit einem Tropfen der Metallsalzlösung getränkt worden ist.

Die Messungen weisen darauf hin, dass Mn und Cr keine besonderen Schwierigkeiten ergeben. Bei Zn und Cd wurden Unregelmässigkeiten wahrgenommen. Dies wurde auf die Flüchtigkeit dieser Metalle zurückgeführt und die Lösung wurde gesucht in der Richtung einer Erniedrigung der mittleren Stromstärke (von 0.5 A auf 0.25 A). Dabei trat die Komplikation auf, dass sich auf die Anode, die nun eine viel niedrigere Temperatur hatte, in störenden Mengen Metall absetzte. Die Versuche werden noch fortgesetzt.

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

---

---

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

---

---

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

---

---

                  U N T E R S U C H U N G E N V O N G E S T E I N -  
                  P R O B E N ( K E R N P R O B E N ) A U S T I E R -  
                  B O H R U N G E N D E R R . A . G .

Der Bericht über die schwere Mineralienuntersuchung der Bohrungen R.A.G. 2 und 11 wird diesen Monat erscheinen.

---

---

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

---

---

An diesen Gegenständen wurde in der Berichtsperiode nicht gearbeitet.

---

---

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

---

Pro memoria.

---

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

---

1.    Entsalzen von Rohöl von Coevorden 2.

Es hat sich herausgestellt, dass die Verarbeitung von Coevorden Rohöl grosse Schwierigkeiten erfährt vom hohen Salzgehalt infolge einer hartnäckigen Emulgierung, die nicht auf normale Weise bekämpft werden kann. Dieser Salzgehalt verursacht bei der Destillation eine für die Apparatur fatale HCl-Bildung.

Es erwies sich nun als möglich die Rohölemulsion von Coevorden 2 durch Anrühren mit Süsswasser für einen grossen Teil zu entsalzen.

Dies kann auf zwei Weisen erfolgen:

1. durch Anrühren der Emulsion mit Süsswasser und dann trennen;
2. durch Trennen der Emulsion, Anrühren mit Süsswasser und wiederum Trennen.

Das Einrühren des Wassers soll weder zu langsam noch zu kräftig geschehen; im ersteren Fall wird nicht genügend entsalzt, im zweiten Fall erhält man derart stabile Emulsionen, dass das Salz sich nicht mehr trennen lässt.

Im Laboratorium wurde nach der zweiten Methode einen Cl'-Gehalt des Öles von 0.003 % erzielt, wenn mit 30 % Wasser auf Öl berechnet gewaschen wurde. In der Praxis wird dieser Wert voraussichtlich noch günstiger sein, da die Trennung dann in der Regel besser verläuft.

---

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

Seite:

<u>I. ERZEUGUNG FÜR DEN NIEDERLÄNDISCHEN MARKT.</u>	
1. Herstellung von Schmierfetten.	1
2. Herstellung von Schmierölen; Regeneration von Transformator-, Turbinen- und Kompressorölen.	1
3. Herstellung von Schädlingsbekämpfungsmitteln.	3
4. Herstellung von Bitumenemulsionen und Glaserkittersatz.	3
5. Herstellung von Lösungsmitteln für Lacke und Firnisse.	3
6. Herstellung von Sorbitol als Zwischenprodukt für die Produktion von Vitamin C.	4
<u>II. ALLGEMEINE FORSCHUNGSARBEITEN AUF DEM ERDÖL- UND MINERALÖLGEBIETE.</u>	
A. UNTERSUCHUNGEN AUF DEM GEBIETE DER ÖLERFORSCHUNG UND ÖLFÖRDERUNG.	
1. Voraussagen über Fündigkeit von Erdöl aus der Kenntnis der Ölmuttergesteine und der Migrationswege des Erdöls.	5
2. Untersuchungen von Bohrkernen aus den Bohrungen im Osten der Niederlande.	7
3. Sediment-petrographische Forschung; Korngrösse-Untersuchung.	8
4. Bestimmung der Ausbeute an gewinnbaren Ölen aus ölführenden Schichten.	8
5. Verbesserung der Ölausbeute ölführender Schichten durch Verdrängung restlichen Öles durch Wasser.	10
6. Das Auffinden eines Ersatzmittels für Zement zum Abdichten der Bohrlochsohle.	11
7. Verbesserung von Dickspülung und Untersuchung von Ton auf die Verwendungsmöglichkeit für Dickspülung.	11
8. Theoretische Untersuchung nach der Viskositäts- und Thixotropieerniedrigende Wirkung von Chemikalien auf Dickspülung.	14

B. UNTERSUCHUNGEN AUF DEM GEBIETE DER ÖLRAFFINAGE UND VERARBEITUNG VON ROHÖL UND DESSEN PRODUKTEN.	
1. Herstellung hochwertiger Schmier- öle durch Extraktion von Rück- standölen mit Antimontrichlorid.	15
2. Qualitäts- und Ausbeutesteigerung von hochwertigen Schmierölen durch Perkolation über selektiven Adsorptionsmitteln.	22
3. Verbesserung von Extraktionsverfahren.	24
4. Konstitutionsermittlung von Mineral- ölen durch Spektralanalyse.	24
5. Messung von Gas-Flüssigkeitsgleich- gewichten.	25
6. Studium zur Herstellung hochwertiger Schmierfette unter Berücksichtigung des Einflusses der Komponenten und der Arbeitsbedingungen.	26
7. Entwickeln von Analysemethoden für Kohlenwasserstoffgemische aus dem Schmierölgebiete: Gruppenanalyse und Strukturanalyse zur Aufklärung der chemischen Konstitution von Schmier- ölen.	28
9. Entwicklung von Rektifikationsanlagen für den Laboratoriumsgebrauch.	29
10. Erhöhung des Klopfwertes von Kraft- stoffen durch Isomerisation und Dehydrierung.	31
11. Berechnung der Grundlagen für die Übertragung chemischer Reaktionen, insbesondere katalytischer Reak- tionen, vom Laboratorium in die Praxis.	32
12. Physikalisch-chemische Untersuchungen über Katalyse und Katalysatoren.	37
13. Aufbaureaktionen durch photochemische endständige Anlagerung von Halogen- wasserstoff an Olefine.	41

Seite:

14. Grundlegende Untersuchungen auf dem Gebiete induzierter Kettenreaktionen zur Bereitung hochwertiger Benzine, Schmieröle oder chemisch-industrieller Erzeugnisse.	43
15. Untersuchung nach der korrosiven Wirkung von Erdöl-Naphthensäuren auf Metalle.	46
16. Gasanalyse durch Verdampfung im Hochvakuum.	46
17. Bereitung von Strassenbaubitumina aus paraffinhaltigen Bitumina.	47
C. UNTERSUCHUNGEN AUF DEM GEBIETE DER ANWENDUNGEN VON ÖLERZEUGNISSEN.	
1. Identifizierung von Verschmutzungsprodukten in Verbrennungsmotoren.	49
2. Oxydationsbeständigkeit von Schmierölen im Zusammenhang mit der Konstitution der Ausgangsstoffe.	51
3. Festsetzung der an konsistente Fette zu stellenden Anforderungen und Entwicklung geeigneter Prüfmethode.	54
4. Entwicklung und Verbesserung von Laboratoriumsmethoden zur Feststellung von Abnutzung und Alterung von Schmierölen im Motorenbetrieb.	55
5. Untersuchung mechanischer Eigenschaften von Strassenbaumischungen.	57
6. Rheologie von Bitumen und Untersuchung nach der Wasserdurchlässigkeit.	58
7. Asphaltbitumenanwendungen in der Industrie und im Baugewerbe.	59
8. Verbesserung der rheologischen Eigenschaften von Bitumen durch Zusatz hochmolekularer Stoffe.	59

D.	BEREITUNG VON CHEMISCH-INDUSTRIELLEN ERZEUGNISSEN AUF PETROLEUMGRUNDLAGE.	
1.	Neue chemische Verbindungen durch Oxydation von Olefinen aus der Gasölstrecke.	62
3.	Kondensation halogenhaltiger Verbindungen durch Entziehung des Halogens.	62
5.	Untersuchungen nach der Qualitätsverbesserung von Estersalzen aus Erdölolefinen und deren Verwendung als fettfreies Seifenaustauschprodukt.	63
E.	ANWENDUNG VON ÖLPRODUKTEN ZUR BEREITUNG VON PFLANZENSCHUTZMITTELN.	
1.	Weitere Entwicklung von Bioziden.	64
2.	Feststellung der insektiziden, phytoziden und fungiziden Wirkung von Pflanzenschutzmitteln.	66
3.	Praktische Prüfung und Kontrolle von Pflanzenschutzmitteln.	67
4.	Studium der an Mineralöle und Öl-emulsionen zu stellenden Ansprüche für Anwendung in Pflanzenschutzmitteln.	67
5.	Bereitung von dinitrokresolhaltigen Suspensionen in Wasser.	68
7.	Schutz von Fässern gegen saure Insektizidenemulsionen mittels säurebeständiger Harze.	68
F.	VERSCHIEDENES.	
	Chemisch-analytische Spektrographie.	69
III.	<u>FORSCHUNGSARBEITEN FÜR DIE RHENANIA-OSSAG MINERALÖLWERKE A.G., HAMBURG.</u>	70
IV.	<u>UNTERSUCHUNGEN FÜR DIE ROHÖLGEWINNUNG A.G., WIEN.</u>	70
V.	<u>UNTERSUCHUNGEN VON SPEZIALÖLEN UND AUSFÜHRUNG VON KONTROLLANALYSEN FÜR DIE KROATISCHE SHELL (ZAGREB).</u>	70



004131

- V -

Seite:

VI. <u>FORSCHUNGSARBEITEN FÜR DRITTEN.</u>	71
VII. <u>BERATUNGEN FÜR DIE AMSTERDAMER ANLAGEN,</u> <u>HAUPTSTELLE UND B.I.M.</u>	71

653  
K 7651