

3996

30/301 et al

152

004133

MONATSBERICHT

LABORATORIUM AMSTERDAM.

Nr. 8.

November - Dezember 1943.

Betriebsnummer: 0/1900/0040.

004134

I.

ERZEUGUNG FÜR DEN  
NIEDERLÄNDISCHEN MARKT.

I. ERZEUGUNG FÜR DEN  
NIEDERLÄNDISCHEN MARKT.

---

I-1.

HERSTELLUNG VON SCHMIER-  
FETTEN.

In den Monaten November - Dezember 1943 wurden behufs des niederländischen Marktes die nachfolgenden konsistenten Fette hergestellt:

9	t	FA 1
43	"	F 1
2	"	F 7
1.5	"	Wasserpumpenfett
8	"	Spritzfett
9	"	Huncefett
10	"	Idem Spezialqualität für die "Staatsmijnen"
12	"	R 140

-----  
94.5 t insgesamt.

Da wir regelmässig über einen grossen Vorrat Öl verfügten, konnten wir einige weitere Kräfte beschäftigen, um der sehr grossen Frage nach konsistenten Fetten zu genügen.

Die Bereitung erfolgte in der üblichen Weise in der 1 Tonnenanlage und gab keinen Anlass zu besonderen Bemerkungen.

Nachdem vor einiger Zeit Laboratoriumsversuche betr. die Bereitung von Emulsionsfett nach dem Hamburger Rezept angestellt worden waren, würden weiter in der vorliegenden Periode 14 Füllungen dieses Fettes in der semitechnischen Versuchsanlage angefertigt, mit einem Gesamtgewicht von gut 5 Tonnen.

Das Produkt sieht sehr gut aus, hat ungefähr dieselben Eigenschaften wie das Hamburger Emulsionsfett 6691. Nur hat es eine geringe Neigung zur Wasserabspaltung bei Lagerung, was wir auf die Verwendung eines Maschinenöls mit einer Viskosität E/50 = 8 - 10 zurückführen müssen; das Hamburger Rezept schreibt nämlich ein Öl von E/50 = 15 vor.

I-2.

HERSTELLUNG VON SCHMIER-  
ÖLEN; REGENERATION VON  
TRANSFORMATOR-, TURBINEN-  
UND KOMPRESSORÖLEN.

1. Bohröl.

Hergestellt : 15840 kg M 5  
1403 " Emulgator Halbprodukt.

2. Schneidöl.

Hergestellt : 2720 kg Nofatöl  
Noch zu berei-  
ten : ± 2300 "

3. Rohrgewindeschmier.

Hergestellt : 303 kg  
Noch zu berei-  
ten : 900 "

4. Verschiedene durch Mischen herzustellende Öle.

A. : 3363 kg S.C.O.13  
B. : 1948 " Kardanöl 2.7  
C. : 914 " Ardol spez. SAE 30  
D. : 3749 " Grundstoff für  
Natronfett  
E. : 1314 " BL 3  
Noch zu berei-  
ten : ± 650 " S.C.O.13

(Ein Teil (etwa 500 kg) der Bestellung  
von S.C.O.13 kam in Fortfall, wegen  
Rücklieferung der dazu benötigten  
Grundstoffe).

5. Regenerierung von Leuchtgas-Kompressoröl.

Verarbeitet : 31540 kg  
Aus diesem Öle  
hergestellt und  
abgeliefert : 15027 " L.K.W.8  
4515 " Kompressoröl  
(in der üblichen  
Weise regeneriert).

6. Regenerierung von Transformator- und Turbinenöl.

Abgeliefert : 1190 kg Turbinenöl.

7. Regenerierung von verschiedenen anderen gebrauchten Schmierölen.

7 Aufträge:

- |    |       |                                |
|----|-------|--------------------------------|
| 1. | 50 kg | Vita, Beverwijk                |
| 2. | 203 " | Hofstee & Mijnhardt, Groningen |
| 3. | 282 " | Luchtvaart Lab., Amsterdam     |
| 4. | 97 "  | Jongerius, Utrecht             |
| 5. | 185 " | Wassenaar                      |
| 6. | 205 " | G.E.B., Amsterdam              |
| 7. | 399 " | Hofstee & Mijnhardt, Groningen |

-----  
1421 kg insgesamt.

Aus diesen Ölen wurden erhalten und abgeliefert:

972 kg regeneriertes Schmieröl.

8. Destillation von verschiedenen Produkten.

2 Aufträge:

- |    |        |               |
|----|--------|---------------|
| 1. | 710 kg | Lackverdünner |
| 2. | 404 "  | Holzteer      |

-----  
1114 kg insgesamt.

Aus diesen Produkten wurden erhalten und abgeliefert:

968 kg.

9. Herstellung technischer Natronlauge für eignen Gebrauch:

Hergestellt und abgeliefert:  
9708 kg.

I-3.

HERSTELLUNG VON SCHÄDLINGSBEKÄMPFUNGSMITTELN.

In den Monaten November und Dezember wurden 74 bzw. 73 Litertonnen des Universalwinterspritzmittels Shell W.U. 117 hergestellt.

004138

- - 4 -

I-4.

HERSTELLUNG VON BITUMEN-  
EMULSIONEN UND GLASER-  
KITTERSATZ.

Die Produktion in den Monaten  
November und Dezember betrug:

	<u>November</u>	<u>Dezember</u>
C 13 S (Emulsion für Glaserkitt- ersatz)	20.9 t	-
C 13 HPC (Emulsion für Schutz- anstriche)	9.8 "	1.2 t
Kernofix (Pechemulsion für Kern- bindmittel)	2.6 "	0.4 "

I-5.

HERSTELLUNG VON LÖSUNGS-  
MITTELN FÜR LÄCKE UND  
FIRNISSE.

1. Herstellung von Tetrahydronaphthalin.

Im Monat Dezember 1943 wurden 25.4 t  
Tetrahydronaphthalin aus 25 t Naphthalin herge-  
stellt. Die durchschnittliche Ausbeute betrug  
101.5 %.

2. Herstellung von Methylcyclohexanol.

Aus 762 kg Kresol wurden 715 kg  
Methylcyclohexanol bereitet. Auf Kresol berechnet  
betrug die durchschnittliche Ausbeute 93.8 %.

I-6.

HERSTELLUNG VON SORBITOL  
ALS ZWISCHENPRODUKT FÜR  
DIE PRODUKTION VON VITA-  
MIN C.

In der Berichtsperiode wurden 9.6 t  
Sorbitol aus 4.2 t Glukose und 7.3 t Stärke Zucker  
hergestellt.

004139

II.

ALLGEMEINE FORSCHUNGSARBEITEN  
AUF DEM  
ERDÖL- UND MINERALREICHGEBIETE.

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 FÜNDIG-  
KEIT VON ERDÖL AUS DER KENNT-  
NIS DER ÖLMUTTERGESTEINE UND  
DER MIGRATIONSWEGE DES ERDÖLS.

UNTERSUCHUNGSTHEMA:

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

ZUSAMMENFASSUNG DER UNTERSUCHUNG:

Zu a.

Fortsetzung der vergleichenden  
Benzinuntersuchung zur Feststellung geochemischer  
Kennzeichen von Rohölen.

Fortsetzung der Untersuchung von  
Rohölmittelfraktionen. Dazu wurden die hydrier-  
ten Mittelfraktionen einiger Rohöle rektifiziert.  
Die Resultate der Untersuchung der Benzin- sowie  
der Mittelfraktionen werden serienweise berichtet.  
Diesen Monat kam keine Serie fertig, so dass  
keine Resultate zur Besprechung vorliegen.

Zu b.

Es wurde geprüft auf welche Weise  
man den organisch gebundenen Kohlenstoff und  
Stickstoff in Bohrkernen genau bestimmen kann.  
Diese Angelegenheit ist auf befriedigende Weise  
gelöst worden. Die Bestimmung des organisch

gebundenen Kohlenstoffs aus: organischer C = gesamter C - Karbonat C erwies sich als zu ungenau, so dass es besser ist für die Bestimmung des organisch gebundenen Kohlenstoffs die Karbonate vorher mit verdünnter Salzsäure zu entfernen und in der behandelten Masse eine C-Bestimmung auszuführen. Die N-Bestimmung erfolgt nach Kjeldahl.

Acht Muster wurden auf diese Weise in zweifach untersucht, wobei eine gute Reproduzierbarkeit erhalten wurde. Die Methodik ist nun soweit vorgeschritten, dass mit der Serienuntersuchung der von der Geologischen Abteilung angegebenen 50 Muster angefangen werden kann. Besprechung der Resultate wird nach Ablauf dieser Untersuchung erfolgen.

#### GEPLANTE UNTERSUCHUNG:

Fortsetzung der vergleichenden Benzinuntersuchungen zur Feststellung geochemischer Kennzeichen von Rohölen.

Untersuchung der Mittelfractionen einiger Rohöle, einerseits zur Prüfung ob sich auch bei diesen Fractionen Kennzeichen von geologischem Belang vorfinden, andererseits zur Vertiefung der Einsicht in die geochemische Bedeutung der Benzinuntersuchung.

Kohlenstoff- und Stickstoffbestimmungen in Gesteinmustern von Süd-Sumatra mit dem Zweck zu prüfen, ob solche Bestimmungen nützlich sind zum Auffinden von Kennzeichen von Ölmuttergesteinen. Die Methodik dazu ist nunmehr ausgearbeitet worden.

II-A-2.

UNTERSUCHUNGEN VON BOHR-  
KERNEN 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:

Die Untersuchung wurde fortgesetzt mit neuen Mustern des Mittenbuntsandsteins von Bentheim 13. Auch diese Muster waren granatfrei. Weitere Muster dieser Bohrung werden erwartet.

In Bearbeitung wurden genommen Muster der Bohrungen Odijk und Ommen.

#### GEPLANTE UNTERSUCHUNG:

Die Untersuchung der Muster von Odijk und Ommen. Danach kommt die Reihe an die Bohrungen Almelo, Tubbergen und Ootmarsum, welche Bentheimer und Gildehauser Sandstein enthalten. Sobald weitere Muster von Bentheim 13 erhalten sind, wird auch diese Untersuchung fortgesetzt.

II-A-3.

#### SEDIMENT-PETROGRAPHISCHE FORSCHUNG : KORNGRÖSSE- UNTERSUCHUNG:

#### 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:

Von Dr. Doeglas in Süd-Limburg gesammelte Muster aus Flussablagerungen sind in Bearbeitung.

Es wurde ein Bericht über den Unterschied von durch Wind und Wasser abgelag-

004143

- 8 -

gerten Sanden, mittels der Korngrösse bestimmt zusammengesetzt.

II-A-4.

BESTIMMUNG DER AUSBEUTE  
AN GEWINNBAREN ÖLEN AUS  
ÖLFÜHRENDEN SCHICHTEN.

1. Eigenschaften von ölführenden Schichten.

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

UNTERSUCHUNGSTHEMA:

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

Es hat sich herausgestellt, dass der SP-Effekt gegenüber einem aus Zement hergestellten Kern, der praktisch nicht permeabel ist, aber wohl den elektrischen Strom leitet, sehr niedrig ist. Diese Messungen sollten jedoch unter variierten Bedingungen fortgesetzt werden.

ZUSAMMENFASSUNG DER UNTERSUCHUNG:

Um mit einer Elektrode an jedem beliebigen Punkt gegenüber den Formationen messen zu können, musste die Apparatur abgeändert werden. Bisher konnte man mit 5 Elektroden nur an 5 bestimmten Punkten das Potential messen. Die betreffende Abänderung ist nunmehr fertig.

Es wurden einige Versuchsserien bestimmt, wobei die Formationen u.a. nach untenstehendem Schema aufgebaut worden waren. Sämtliche Formationen sind, wenn nicht anders angegeben, 21 cm stark.

1. Oberkirchner Sandstein gesättigt mit  
Dünenwasser, spez. Widerstand 16.600  
Bentheimer Sandstein gesättigt mit  
Öl, spez. Widerstand  $\infty$   
Oberkirchner Sandstein gesättigt mit  
Dünenwasser, spez. Widerstand 16.600
2. Oberkirchner Sandstein, gesättigt mit  
Dünenwasser  
Zementstein (nur 5 cm stark)  
spez. Widerstand etwa 760  $\Omega$   
Oberkirchner Sandstein, gesättigt mit  
Dünenwasser  
Zementstein (mit 1 % Tragakanth)  
spez. Widerstand etwa 760  $\Omega$
3. Oberkirchner Sandstein, gesättigt mit  
Dünenwasser  
Zementstein mit 5 % NaCl-Lösung  
spez. Widerstand etwa 500  
Oberkirchner Sandstein, gesättigt mit  
Dünenwasser  
Zementstein mit 1 % Tragakanth.

Bei den unter 1 genannten Versuchen wurde gegenüber sämtlichen drei Formationen ein gleicher SP-Effekt gemessen, bei Versuch 2 gegenüber dem Zementstein normaler Abmessung ein kleinerer SP-Effekt, gegenüber dem Stein von 5 cm stark konnte kein niedrigerer SP-Effekt gemessen werden. Beim dritten Versuch wurden wiederum Mindestwerte gegenüber den Zementsteinen gemessen.

Man ist dann geneigt zu folgern, dass der elektrische Widerstand der Formation keinen Einfluss auf den SP-Effekt hat, solange die Formation eine ungemessene Permeabilität besitzt. Wird diese Permeabilität klein, so scheint eine besser leitende Formation einen kleineren SP-Effekt zu ergeben als eine schlecht leitende.

Eine Formation von 5 cm stark konnte in unseren Versuchen nicht mehr nachgewiesen werden.

#### GEPLANTE UNTERSUCHUNG:

Fortsetzung der Versuche, wobei versucht werden wird eine Formation von Ton herzustellen. Diese soll bei gutem Erfolg eine sehr niedrige Permeabilität besitzen. Das Leitvermögen kann durch Zusatz verschiedener Mengen Salz reguliert werden.

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

UNTERSUCHUNGSTHEMA:

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

Es war ein Versuch im Gange, wobei Kerosin und Luft zusammen durch einen Kern strömten bei einem niedrigen Druckgradienten.

ZUSAMMENFASSUNG DER UNTERSUCHUNG:

Der Versuch bei niedrigem Druckgradienten ist beendet, wobei die nachfolgenden Resultate erzielt wurden.

Druckgradient in		Q-Geschwindigkeit cc/Sek.	Gas-Ölverhältnis bei Atm. Druck	Sättigungsgrad	Relative Permeabilität	
Baro/m	Atm/m				Öl	Gas
0.093 (3.6 cm Hg per 50 cm)	0.095	0.000369	1.68	77.9	9.8	0.18

Das Ergebnis ist einigermaßen unerwartet, es ist nicht klar, auf welchen Umstand die Zunahme des Sättigungsgrades, die bei den früheren Versuchen bei Druckgradienten von 9.5, 5.7 und 4.5 cm Hg zwischen 69.9 und 70.9 schwankte (Monatsbericht Nr. 6, Seite 8) zurückzuführen ist. Das Gas-Öl-Verhältnis ist bei der Zufuhr dasselbe geblieben wie bei der vorigen Serie Versuche, nur der Druckgradient hat abgenommen.

Das Einkitten der Kerne in Woods Metall ist bei Probekernen zufriedenstellend verlaufen, wie aus einigen Werten hervorgeht.

Permeabilität des Kerns in Woods Metall eingekittet	Idem in Kalkfaterkitt <sup>1)</sup>
35	35
2360	2450
2670	2550
2660	2600
2840	2790

<sup>1)</sup> Das Einkitten in Kalkfaterkitt gilt bei uns als Normalmethode für die Bestimmung von Permeabilitäten.

Die gefundenen Unterschiede sind nicht gross; die geringen, noch bestehenden Differenzen sind vernachlässigbar.

Wir werden versuchen eine Einkaufsbewilligung für die benötigte Menge Woods Metall zu erhalten um all unsere Kerne auf diese Weise einzukitten.

Die Ablagerung von Öl unter Einfluss der Schwerkraft aus porösen Massen wurde theoretisch behandelt. Es stellt sich heraus, dass die Berechnungen eine gute Übereinstimmung mit den Versuchen aufweisen. Ausserdem wurde eine Methode gefunden um an Hand von Ablagerungsversuchen die relative Flüssigkeitspermeabilität zu bestimmen. Ein Bericht darüber ist in Vorbereitung.

#### GEPLANTE UNTERSUCHUNG:

Fortsetzung des obenerwähnten Versuchs bei höherem Druckgradienten, wobei absichtlich von Zeit zu Zeit eine Mehrmenge Öl in den Kern gepresst werden wird zur Feststellung in wieviel Zeit dies wieder austritt oder, wenn dies nicht der Fall ist, bis zu welchem Wert der Sättigungsgrad steigt.

Sobald Woods Metall in unseren Besitz gelangt ist, können wir mehrere Kerne einkitten um diese Versuche rascher fortzusetzen.

004147

- 12 -

II-A-5.

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

UNTERSUCHUNGSTHEMA:

Bestimmung des Einflusses der  
Geschwindigkeit der Ölverdrängung auf die  
Ölausbeute.

ZUSAMMENFASSUNG DER UNTERSUCHUNG:

Der Versuch mit der Ölmischung  
(P 34 + P 403), Viskosität 0.261 p bei 25° C.,  
die durch Wasser aus dem Kern mit einer Permea-  
bilität von etwa  $2000 \times 10^{-11}$  cm<sup>2</sup> mit einer  
Geschwindigkeit von 20.0 m/Jahr verdrängt wurde,  
ergab eine Ausbeute von 45.4 % beim Heraustreten  
der ersten Wassertropfen. Die nachträgliche  
Ausbeute war 9.3 %, Gesamtausbeute also 54.7 %.  
Die nachträgliche Ausbeute ist in diesem Fall  
auffallend hoch. Abzuwarten ist, ob dies mit  
diesem Öl immer der Fall sein wird.

GEPLANTE UNTERSUCHUNG:

Fortsetzung der Versuche bei  
anderen Geschwindigkeiten.

II-A-6.

DAS AUFFINDEN EINES ERSATZ-  
MITTELS FÜR ZEMENT ZUM AB-  
DICHTEN DER BOHRLOCHSOHLE.

Wegen Erkrankung eines der zustän-  
digen Herren der Zentrale im Haag konnte die  
Besprechung betr. die geplante Untersuchung  
noch nicht stattfinden.

II-A-7.

VERBESSERUNG VON DICK-  
SPÜLUNG UND UNTERSUCHUNG  
VON TON AUF DIE VERWEN-  
DUNGSMÖGLICHKEIT FÜR  
DICKSPÜLUNG.

1. Das Verhalten konzentrierter Sulfitabfall-  
laugespülungen.

UNTERSUCHUNGSTHEMA:

Prüfung ob der Bohrfortschritt durch geeignete Wahl der benutzten Dickspülung gesteigert werden kann.

Zunächst sollten dazu Sulfitabfall-  
laugespülungen hergestellt und auf Bohrfort-  
schritt untersucht werden.

ZUSAMMENFASSUNG DER UNTERSUCHUNG:

Aus einer etwa 50 %-igen Sulfitab-  
fallauge und verschiedenen Tonsorten wurden  
einige Spülungen bereitet. Diese Tonsorten  
waren: Bentonit, Ton von Ootmarsum, Ton von  
Breukelen und Pontischer Ton. Es wurde  
gearbeitet mit Tonprozentsätzen von 3, 5  
und 10 %. Das spezifische Gewicht variierte  
zwischen 1.22 und 1.32. Die Spülungen hatten  
ein grosses abdichtendes Vermögen und praktisch  
keine Ablagerung im oberen oder unteren Teil.  
Es war in allen Fällen notwendig den Ton erst  
in Süßwasser zu suspendieren und danach diese  
Suspension mit der Sulfitlauge zu mischen.  
Direkte Mischung von Ton mit Sulfitlauge  
ergibt keine gute Dispersion.

Eine der benutzten Sulfitlaugen  
reagierte ziemlich stark sauer. Durch Zusatz  
von 2 % Natronlauge konnte die Flüssigkeit  
neutralisiert werden. Dies beeinflusste  
die Eigenschaft der Spülung nicht ungünstig.

Was nun die Anwendung dieser  
Sulfitlaugespülungen anbelangt: es wurden  
eine Anzahl Versuche angestellt zur Fest-  
stellung inwiefern die Sulfitlaugespülungen  
eine günstige Wirkung auf die Bohrfortschritte  
ausüben. Es wurde gebohrt mit einem Kern-  
bohrer mit Diamantkrone in harten Zement-

blöcken. Verglichen wurden: Wasser, eine gewöhnliche Dickspülung und eine Sulfitlaugespülung. Dabei stellte sich merkwürdigerweise heraus, dass im Gegensatz zu den Erwartungen, welche die deutsche Untersuchung erregte (siehe Monatsbericht Nr. 7), Wasser die besten Bohrfortschritte aufwies und Sulfitlaugespülung die schlechtesten.

#### GEPLANTE UNTERSUCHUNG:

Da obiges Resultat der Bohrfortschritte in geradem Widerspruch mit dem Artikel von Engelhardt steht, werden wir noch Versuche auf Sandstein nehmen zur Prüfung ob hier die Sulfitlaugespülung vielleicht bessere Resultate gebe.

#### 2. NEUES UNTERSUCHUNGSTHEMA:

Rückgewinnung von Baryt aus Barytspülungen mit Hilfe einer Schälzentrifuge.

In vorigen Monatsberichten (Nr. 1-6) haben wir berichtet über Arbeit, die auf die Lebensdauererlängerung von Barytspülungen durch besondere Zusätze gerichtet war. Man kann eine solche Untersuchung, die tatsächlich auf eine Herabsetzung der hohen Barytkosten hinzieht, jedoch auch von einer ganz anderen Seite angreifen, nämlich indem man versucht den Baryt in einfacher Weise zu regenerieren.

In der Praxis kann man nun wohl Baryt aus Dickspülung zurückgewinnen indem man dieselbe peptisiert und verdünnt und dann den Baryt sedimentieren lässt. Dazu braucht man jedoch ziemlich umfangreiche Anlagen. Es wurde nun die Möglichkeit erwogen mit einer Schälzentrifuge<sup>1)</sup> den wertvollen Baryt (und eventuell den groben Ton) aus Baryt-Ton-Spülungen vom störenden feinen Ton zu scheiden; eine solche Schälzentrifuge, die ganz automatisch arbeiten kann, wäre ein genügend einfacher Apparat zur Anwendung bei jeder Bohrung, wo Baryt benutzt wird.

1) Zentrifuge mit interner Schälvorrichtung zur Reinigung der Zylinderwände.

Diese Untersuchung wurde bereits vor längerer Zeit geplant, aber scheiterte bisher an der Unmöglichkeit eine geeignete Schälzentrifuge habhaft zu werden. In der vergangenen Periode ist mit den Versuchen angefangen. Da man uns einen derartigen Apparat nicht in Amsterdam zur Verfügung stellen konnte, werden die Versuche nun durch eigenes Personal bei der "Machinefabriek Reineveld" in Delft, wo ein Laboratoriumsexemplar aufgestellt ist, ausgeführt.

-----

II-A-8.

THEORETISCHE UNTERSUCHUNG  
NACH DER VISKOSITÄTS- UND  
THIXOTROPIEERNIEDRIGENDEN  
WIRKUNG VON CHEMIKALIEN  
AUF DICKSPULUNG.

- 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.

HERSTELLUNG HOCHWERTIGER  
SCHMIERÖLE DURCH EXTRAKTION  
VON RÜCKSTANDÖLEN MIT ANTI-  
MONTRICHLORID.

UNTERSUCHUNGSTHEMA:

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

ZUSAMMENFASSUNG DER UNTERSUCHUNG:

a) Rückgewinnung von Antimontrichlorid.

Im Anschluss an die im vorigen Monatsbericht erwähnten Zersetzungsversuche wurden noch weitere Versuche angestellt.

Bestimmt wurde die Zersetzung von Antimontrichlorid als Funktion der Temperatur und der Ölkonzentration in denjenigen Fällen, in denen  $SbCl_3$  in Übermass anwesend ist. Der Druck betrug bei sämtlichen Versuchen 5 cm Hg.

Als Öl wurden die von Feuchtigkeit befreiten leichtesten Fraktionen von Irak Rückstand verwendet. Bei den ersten drei Versuchen wurde  $SbCl_3$  benutzt, das etwa 0.4 Gew.% Öl enthielt; bei den weiteren Versuchen wurde  $SbCl_3$  verwendet, das durch direkte Chlorierung von metallischem Sb bereitet ist.

Als Mass für die Zersetzung wurde nunmehr nicht nur die Menge gebildete HCl sondern auch die Menge gebildetes Sb bestimmt, da vermutet wurde, dass die aus der aufgefundenen Menge HCl bestimmte Zersetzung

- nach der bisherigen Methode. - ein unrichtiges Bild der Reaktionen ergibt.

Die meisten Versuche wurden etwa 6 Stunden fortgesetzt.

Es stellte sich heraus, dass die aus der Sb-Bildung berechnete Zersetzung bei einem Übermass  $\text{SbCl}_3$  unabhängig ist von der  $\text{SbCl}_3$ -Konzentration und ziemlich genau beschrieben werden kann mit der Gleichung:

$$\text{mg/h zers. SbCl}_3 = 3.65 \times 10^{20} \times (\text{g Öl}).$$

$$10^{-\frac{8000}{T}} \quad (T \text{ in } ^\circ \text{K})$$

(siehe auch Graphik).

Wenn die Zersetzung jedoch aus der aufgefangenen Menge HCl berechnet wird, stellt sich heraus, dass diese höher ist als die aus der gebildeten Menge Sb. Dies lässt sich auf die nachfolgende Ursachen zurückführen: Das  $\text{SbCl}_3$  enthält immer etwas freie HCl, während weiter auch noch HCl (+  $\text{SbOCl}$ ) entsteht durch Feuchtigkeitsabsorption des  $\text{SbCl}_3$ . Auch diese HCl wird aufgefangen.

Wird nun von der Gesamtmenge aufgefangene HCl die der gebildeten Menge Sb und  $\text{SbOCl}$  entsprechende Menge HCl in Abzug gebracht und nachträglich daraus berechnet mit wieviel HCl per g verwendete Menge  $\text{SbCl}_3$  dies übereinstimmt, so findet man einen praktisch konstanten Betrag von 1.97 mg HCl/g  $\text{SbCl}_3$ . Diese Menge HCl entspricht einer scheinbaren Zersetzung von 0.4 Gew.-%.

Es wurde bereits mehrmals darauf hingewiesen, dass bei der Reaktion zwischen  $\text{SbCl}_3$  und Öl "Kohle" und "asphaltenartige" Produkte gebildet werden.

Ein Teil des gebildeten Produktes ist nicht in Benzol löslich, wohl aber in Butanon. Bei 2 Versuchen wurde die Menge dieses butanonlöslichen Produktes, nebst der Menge "Kohle" (weder in Benzol noch in Butanon löslich) bestimmt (siehe Tabelle).

TABELLE 3.

Versuch Nr.	Gew.-% leichteste Fraktionen auf SbCl <sub>3</sub>	Temp. ° C	Butanonlösung mg/St. g leichteste Frak- tionen	Kohle mg/St. g leichteste Fraktionen
18	4.9	126	0.5	0.03
20	1.6	140	5.7	0.03

Die starke Temperaturabhängigkeit der gebildeten Menge butanonlöslichen Produktes gibt einen Hinweis dafür, dass dieses Produkt tatsächlich bei der Reaktion zwischen SbCl<sub>3</sub> und Öl entsteht. Diese vorläufige Schlussfolgerung muss erst noch durch weitere Versuche bestätigt werden, wobei zu prüfen ist, welche Faktoren von Einfluss sind auf die "Kohle"- und "Asphalten"-Bildung und auf welche Weise diese am besten verhindert werden kann. Geben diese Produkte doch Anlass zu einer hinderlichen Verschmutzung der Destillationsapparatur.

Zur Feststellung der minimalen Zersetzung, die bei der Regeneration von Mirasol aus Extrakt- und Raffinatphase auftritt, werden noch Destillationsversuche in einer ganz aus Glas bestehenden Apparatur auf genau dieselbe Weise wie in der ersten Säule der halbtechnischen Apparatur vorgenommen. Die für diese Versuche benötigten R-Phase und E-Phase wurden aus Irak Rückstand aus TMC 7139 und 8034 durch Extraktion mit 56 Vol.-% SbCl<sub>3</sub> bei 80° C in der halbtechnischen Extraktionsapparatur bereitet. Insgesamt wurden 13.2 l R-Phase und 16.7 l E-Phase erhalten.

Im vorigen Bericht wurde bereits bemerkt, dass mit Rücksicht auf die bei den Zersetzungsversuchen gefundenen Ergebnisse die erste Säule der halbtechnischen Destillationsapparatur ersetzt werden sollte, da diese nicht vakuumdicht gemacht werden kann, und die einleckende Luft (+ Wasserdampf) die Zersetzung fördern wird. Diese Arbeiten sind nunmehr praktisch zu Ende. Wir entschlossen uns auch noch eine völlige Revision der Apparatur vorzunehmen.

b) Bereitung SbCl<sub>3</sub>.

Es wurde angefangen mit der Bereitung von SbCl<sub>3</sub> aus metallischem Sb und Cl<sub>2</sub> in halbertechnischem Maszstab. Die Apparatur, in der diese Bereitung durchgeführt wird, besteht aus einem zylindrischen Gefäss, das mit einem Destillationsaufsatz mit Empfangvorrichtung versehen ist. Das Gefäss kann elektrisch erhitzt werden. In das Gefäss bringt man eine Füllung von SbCl<sub>3</sub> und Stückchen metallisches Sb von etwa 3 mm Grösse ein. Das Gefäss wird auf eine Temperatur von 80° C gebracht, wonach man mittels eines Ringverteilers trockenes Chlorgas einführt. Dieses reagiert spontan mit Sb unter Bildung von SbCl<sub>3</sub>. Die dabei freiwerdende Reaktionswärme ist so gross, dass das SbCl<sub>3</sub>, auch nach Ausschaltung der elektrischen Heizvorrichtung des Gefässes, zu sieden anfängt und überdestilliert. Durch Regulierung der eingeführten Menge Cl<sub>2</sub>-Gas kann man (bei ausgeschalteter elektrischer Erhitzung) dafür sorgen, dass genau ebensoviel SbCl<sub>3</sub> aus dem Gefäss abdestilliert wie aus Sb und Cl<sub>2</sub> hinzugebildet wird. Das Niveau im Gefäss bleibt dann immer konstant.

Ist alles Sb in SbCl<sub>3</sub> umgesetzt, so wird das Gefäss mit einer neuen Füllung versehen.

Das Material, aus dem die SbCl<sub>3</sub>-Bereitungsapparatur besteht, ist Eisen. Wir waren uns von vornherein dessen bewusst, dass Eisen durch trockenes Cl<sub>2</sub>-Gas bei etwa 220° C allerdings ziemlich stark angegriffen wird. Ein Material, das unter diesen Bedingungen beständig ist gegen Cl<sub>2</sub>-Gas, ist augenscheinlich nicht erhältlich, so dass wir wohl gezwungen waren das Risiko zu übernehmen. Tatsächlich hat die Bildung von FeCl<sub>3</sub> viel Hinder verursacht u.a. durch das Auftreten von Verstopfungen im Ringverteiler. Weiter trat eine starke Korrosion der Schweisstellen auf (binnen drei Wochen korrodierte fünf Male eine Schweisstelle entzwei). Einige Teile der Apparatur, die am heftigsten durch Korrosion angegriffen werden (z.B. der Ringverteiler in einem Thermometerrohr) werden emailliert werden.

Eine Stockung trat auch ein, weil das elektrische Heizelement zwei Male durchbrannte. Die für Wärmeübertragung verfügbare Oberfläche ist nämlich ziemlich klein, so dass die Temperatur der elektrischen Wicklung vermutlich zu hoch wird. Die elektrische Erhitzungsvorrichtung wird nun durch Gaserhitzung ersetzt werden.

Bisher wurden etwa 50 kg  $SbCl_3$  hergestellt.

II-B-2.

QUALITÄTS- UND AUSBEUTE-  
STEIGERUNG VON HOCHWERTIGEN  
SCHMIERÖLEN DURCH PERKOLA-  
TION ÜBER SELEKTIVEN AD-  
SORPTIONSMITTELN.

SCHMIERÖL-RAFFINAGE DURCH PERKOLATION ÜBER BAUXIT.

1. UNTERSUCHUNGSTHEMA:

Versuche über das adiabatisch bzw. isothermisch verlaufende Regenerationsverfahren.

Die neue Perkolationsapparatur (siehe Monatsbericht Nr. 5, Seite 18) ist inzwischen fertig gekommen und wird nunmehr in Betrieb genommen. Dabei haben sich noch einige kleinere Mängel konstruktiver Art herausgestellt. Diesen wird nun abgeholfen; und danach können wir mit der Erledigung des damals aufgestellten Regenerationsplans anfangen.

2. UNTERSUCHUNGSTHEMA:

Ergänzende Untersuchungen in der kleinen Laboratoriumsapparatur.

Wie bereits erwähnt, haben wir feststellen können, dass bei der Ausföhrung der Regeneration mit einem Gemisch von Luft und Rauchgas eine vollständige Neuaktivierung des Bauxits erzielt werden kann. Wir stellten nun

weiter noch zwei wichtige Tatsachen fest:

- gebildet*
- 1°. die Regeneration mit einem Gemisch von Luft mit einer dreifachen Menge Rauchgas verläuft schneller als die mit Luft allein. Die Differenz beträgt etwa 20 %.
  - 2°. Wenn man die Menge Rauchgas sehr gross wählt (sechs mal die Luftmenge) gewinnt zwar der Bauxit anfänglich seine Aktivität wieder, aber tritt allmählich Verstopfung auf; nach acht Perkolationen und Regenerationen musste diese Versuchsreihe dadurch unterbrochen werden.

Erstere Tatsache hängt möglicherweise mit einer direkten Reaktion zwischen der Kohlensäure im Rauchgas und dem kohlenhaltigen Material auf dem Bauxit zusammen. Sollte dies tatsächlich der Fall sein, was wir durch einen Versuch zu Regeneration mit Hilfe von ausschliesslich  $\text{CO}_2$  prüfen wollen, so ist der Aspekt für die Regeneration mit Hilfe von Rauchgaszusatz wohl günstig.

Die zweite Tatsache erwies sich als die Folge der Anwesenheit einer ziemlich grossen Kohlemenge zwischen den Bauxitkörnern. Über die Ursache dieser Erscheinung wagen wir es noch nicht ein Urteil abzugeben. Die Versuchsserie wird jedenfalls wiederholt werden, wobei zu prüfen ist ob und an welcher Stelle sich eventuell wieder freie Kohle absetzt.

### 3. UNTERSUCHUNGSTHEMA:

Versuche über das Anwendungsgebiet der Bauxitperkolation.

Wir haben angefangen mit der Ausführung von Perkolationsversuchen mit einem gesäuerten und mit Ammoniak neutralisierten venezolanischen Destillatöl.

Das Ausgangsöl hat eine Farbe Union von  $>8$ ; das gesäuerte und mit  $\text{NH}_3$  neutralisierte Produkt dagegen eine Farbe Union 4-4 $\frac{1}{2}$ . Dieses Öl hat also bereits eine verhältnismässig helle Farbe. Wäre es nun nicht

unstabil, so wäre also eine Perkulationsbearbeitung ganz überflüssig.

Bei einem ersten Versuch perkolierten wir bei 260° C., was sich für dieses Öl als zu hoch erwies; das Perkolat war dunkler als die in die Säule eingeführte Masse. Da es sich hier nur um eine letzte Behandlung handelt, werden wir wahrscheinlich auch wohl bei niedrigeren Temperaturen arbeiten können; in dieser Richtung wird die Untersuchung fortgesetzt.

II-B-3. VERBESSERUNG VON EXTRAKTIONS-  
VERFAHREN.

In der Berichtsperiode wurden keine experimentelle Untersuchungen vorgenommen.

II-B-4. KONSTITUTIONSERMITTLUNG VON  
MINERALÖLEN DURCH SPEKTRAL-  
ANALYSE.

1. Raman-Analyse.

Die bereits im vorigen Monatsbericht erwähnte Analyse eines durch induzierte Polymerisation erhaltenen Alkylats wurde mit einem neuen Muster fortgesetzt. Das Resultat wird im nächsten Monatsbericht unter II-B-14 besprochen werden.

2. Ultraviolet-Absorptionsspektren.

Von einer Anzahl Fraktionen von Rhenania Spaltdestillaten wurde das Ultraviolet-Absorptionsspektrum bestimmt. Für Einzelheiten sei auf die Rhenania Monatsberichte verwiesen.

### 3. Chemisch-analytische Spektrographie.

Siehe unter F des nächsten Berichtes.

-----

II-B-5.

#### MESSUNG VON GAS-FLÜSSIGKEITS- GLEICHGEWICHTEN.

##### Gas-Flüssigkeitsgleichgewichte von Kohlenwasserstoff-Schwefeldioxyd-Gemischen.

Die Messungen am System  $\text{SO}_2$  - n  $\text{C}_7$  bzw. n  $\text{C}_9$  und n  $\text{C}_{16}$  sind nunmehr auch bei  $\frac{1}{2}$  Atm. fertig. Es stellte sich heraus, dass sowohl bei  $\frac{1}{2}$  Atm. wie bei 1 Atm. der Zusammenhang zwischen der  $\text{SO}_2$ -Partialspannung und der Molfraktion in der Flüssigkeit praktisch linear ist.

Nun ist die Reihe wieder an den Konstrukteuren um anzugeben, ob noch mehrere Bestimmungen im Niederdruckgebiet - z.B. mit Mischungen von reinen Kohlenwasserstoffen oder mit echten Erdölfraktionen - verlangt werden.

Die Apparatur für die Messungen bei 6 Atm. ist fertig und wird inzwischen montiert.

-----

II-B-6.

#### STUDIUM ZUR HERSTELLUNG HOCHWERTIGER SCHMIERFETTE UNTER BERÜCKSICHTIGUNG DES EINFLUSSES DER KOMPONENTEN UND DER ARBEITSBEDINGUNGEN.

##### 1. Die Einstellung des Wassergehaltes im Ausrührautoklav.

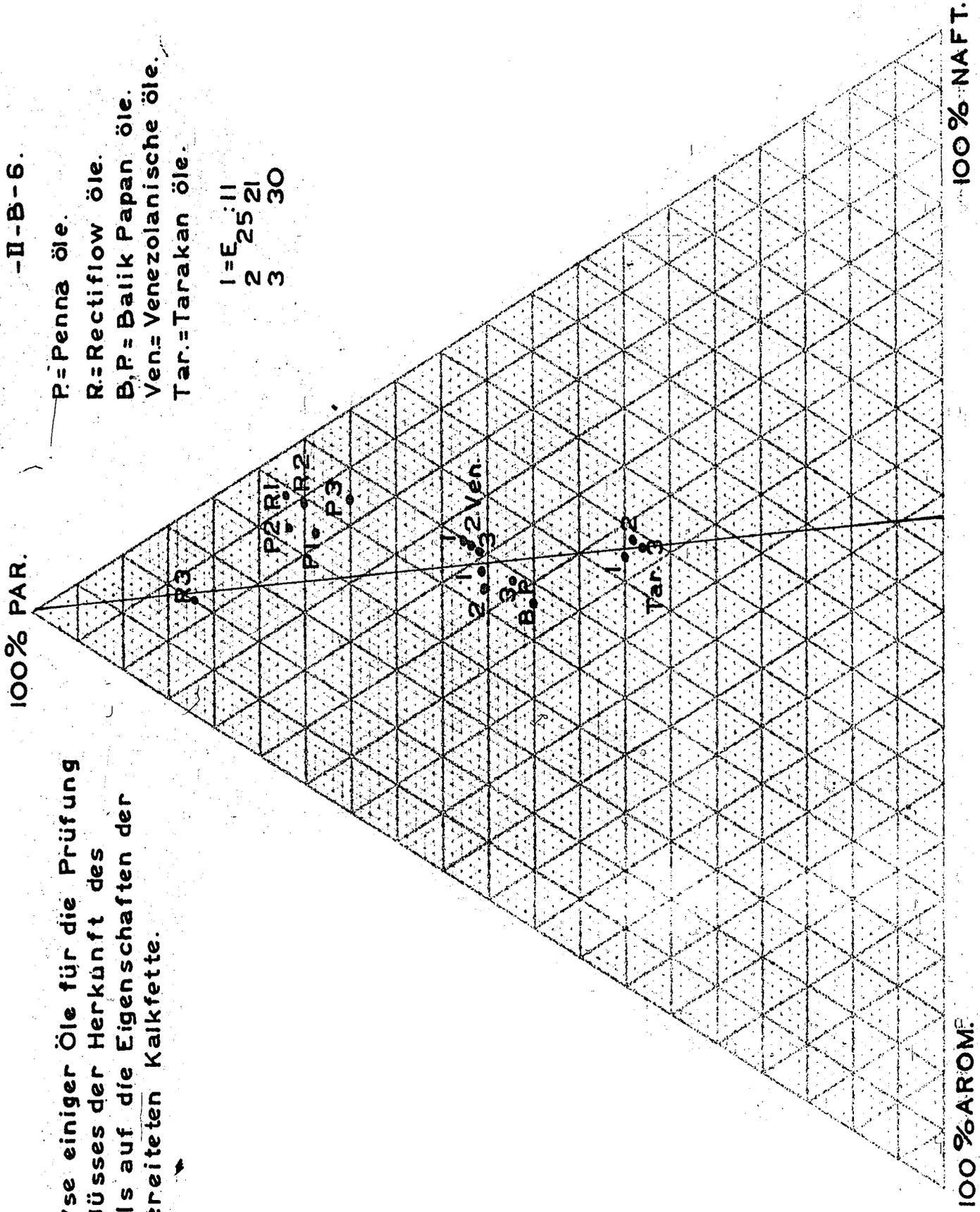
Wegen notwendiger Reparaturen am experimentellen Ausrührautoklav in der Fettanlage konnten die vorgesehenen Versuche zur Bestätigung der Laboratoriumexperimente (siehe Monatsbericht Nr. 6) noch nicht stattfinden. Wir werden diese jedoch möglichst beschleunigen.

Anlage zu Monatsbericht  
 NOV. '43 - Dez. 43.  
 -II-B-6.

Ringanalyse einiger Öle für die Prüfung  
 des Einflusses der Herkunft des  
 Mineralöls auf die Eigenschaften der  
 damit bereiteten Kalkfette.

P = Penna öle.  
 R = Rectiflow öle.  
 B.P. = Balikpapan öle.  
 Ven. = Venezolanische öle.  
 Tar. = Tarakan öle.

1 = E : 11  
 2 = 25 21  
 3 = 30



004159

5929-B4

### 3. Einfluss des Rezeptes auf die Eigenschaften von Kalkfetten.

Einfluss der Herkunft des Mineralöls auf die Eigenschaften der damit bereiteten Fette.

Eine Serie Fette wurde auf gleiche Weise mit 18 % einer Mischung von Suprades-tillatstearin und Ölsäure mit einer Jodzahl 60 und Ölen verschiedener Herkunft und Viskosität hergestellt. Dazu wurden gewählt: Penna, Rektiflow (Ausgangsöl vermutlich venezolanisches), venezolanische Balik Papan und Tarakan Öle, mit den Viskositäten  $E_{25} = 11$  bzw. 21 und 30.

Die Zusammensetzung dieser Öle wurde festgestellt an Hand der Daten einer Ringanalyse, die man in beigeheftendem Diagramm dargestellt findet. Daraus ist ersichtlich, dass für die meisten Öle das Verhältnis

$$\frac{\text{Prozentsatz C-Atome in Aromatrungen}}{\text{Prozentsatz C-Atome in Naphthenringen}}$$

nicht zu viel auseinandergeht; der Prozentsatz C-Atome in Paraffinketten nimmt jedoch ab in der Reihenfolge, Rektiflow und Penna Öle, venezolanische und Balik Papan Öle, Tarakan Öle.

Die Untersuchung der auf obenbeschriebene Weise bereiteten Fette ergab folgendes:

- a) Mit den stark paraffinischen Ölen Penna und Rektiflow kann man nur dann ein homogenes Kalkfett bereiten, wenn der Säuregrad über einem gewissen Mindestwert liegt; bei einem niedrigeren Säuregrad werden die Fette körnig. Dieser Mindestsäuregrad liegt ziemlich hoch, nämlich bei  $1 - 1\frac{1}{2} \%$ . Nur beim am wenigsten viskosen Penna Öl, Penna Neutral, liegt dieses Minimum niedriger, nämlich bei etwa  $\frac{1}{2} \%$ .

Wenn wir hier auch unsere früheren Erfahrungen berücksichtigen, erkennen wir also, dass die Notwendigkeit der Anwendung eines hohen Säuregrades bedingt wird von der Kettenlänge der benutzten

Fettsäure (siehe Monatsbericht Nr. 3), von der Viskosität des Mineralöls (siehe Monatsbericht Nr. 5) und von der Herkunft des Mineralöls.

- b) Mit den weniger paraffinischen Balik Papan, venezolanischen und Tarakan Ölen kann man mit jedem Säuregrad und auch alkalisch arbeiten. Die Fette der erstgenannten zwei Öle weichen nur wenig von einander ab; die mit Tarakan Öl bereiteten sind jedoch weicher, so dass letztgenanntes Öl bei der Fettbereitung als weniger geeignet zu betrachten ist.

II-B-7.

ENTWICKELN VON ANALYSENMETHODEN  
FÜR KOHLENWASSERSTOFFGEMISCHTE  
AUS DEM SCHMIERÖLGEBIETE: GRUP-  
PENANALYSE UND STRUKTURANALYSE  
ZUR AUFKLÄRUNG DER CHEMISCHEN  
KONSTITUTION VON SCHMIERÖLEN.

1. Sammlung repräsentativer Erdölfraktionen.

In der vergangenen Periode wurde die Hydrierung der Miri-Fraktionen vollendet. Hiermit sind die ursprünglich geplanten Fraktionierungs- und Hydrierungsarbeiten zur Herstellung einer Sammlung repräsentativer Erdölfraktionen beendet.

Sollte es in der Zukunft noch möglich sein an einiger Vergrößerung dieser Sammlung zu arbeiten, dann sehen wir als wünschenswert: erstens eine Vermehrung mit Erdölfraktionen von höherem Molekulargewicht (zu erhalten durch Hochvakuumdestillation der zur Verfügung stehenden Destillationsrückstände unserer Sammlung) und zweitens durch Herstellung einiger nach Struktur oder Herkunft extremen Produkte (z.B.: Extrakte, Paraffine, Syntheseöle, usw.).

2. Exakte Gruppenanalyse der Erdölfraktionen.

Nach Fertigstellung der genauen Elementaranalysen der völlig entaromatisierten Fraktionen haben wir jetzt wiederum etwa 10

nicht-hydrierte oder partiell hydrierte Fraktionen analysiert nach der vereinfachten Methode, erwähnt im Julibericht. Alle benötigten Elementaranalysen der Tarakan- und Penna-Fraktionen sind jetzt fertig.

Inzwischen ist auch die provisorische Apparatur für diese vereinfachte Elementaranalysenmethode durch eine in vielen Hinsichten verbesserte Apparatur ersetzt worden.

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

Der Zusammenhang zwischen Wasserstoffgehalt (% H) und spezifischer Refraktion

$$(r_D = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{1}{d})$$

für völlig gesättigte Erdölfraktionen ist weiter präzisiert worden durch Anwendung der Methode der kleinsten Quadrate. Dieser Zusammenhang kann ausgedrückt werden in der linearen Funktion:

$$\% H = 110.48 r_D^{20} - 22.078;$$

er gründet sich auf Messungen an 44 völlig gesättigten Erdölfraktionen sehr verschiedener Herkunft, deren mittleren Molekulargewichte zwischen 200 und 500 variieren. Die grösste Abweichung ist 0.06 % H, die mittlere (alle positiv genommen) ist 0.02 % H.

Untenstehende Tabelle gibt eine Übersicht der Unterschiede zwischen dieser neuen Beziehung, der Waterman-Beziehung und einer Beziehung gegründet auf Atominkremente, berechnet aus neuen Messungen an normalen Paraffinkohlenwasserstoffen.

TABELLE 4.

Spez. Refraktion	Wasserstoffgehalt nach		
	$\% H = 110.48 r_D^{20} - 22.078$	Waterman	Atominkremente normaler Paraffine
0.3100	12.17	12.19	11.83 <sup>5</sup>
0.3200	13.27 <sup>5</sup>	13.32	13.05 <sup>5</sup>
0.3300	14.38	14.44	14.28
0.3400	15.48 <sup>5</sup>	15.57	15.50

Wie schon im vorigen Bericht erwähnt, ist der Unterschied zwischen der Waterman-Beziehung und der unsrigen für stark zyklische Öle gering, für paraffinische Öle dagegen sehr merklich. Die Beziehung auf Grund der Atominkremente normaler Paraffinkohlenwasserstoffe erweist sich für gesättigte Erdölfractionen als unbrauchbar.

Ein zusammenfassender Bericht über diese Arbeiten zur Revision der ursprünglichen Waterman-Beziehungen ist in Vorbereitung.

Die Zuverlässigkeit obenstehender Beziehung zwischen Wasserstoffgehalt und spezifischer Refraktion ist davon abhängig, ob die von uns untersuchten "völlig hydrierten" Erdölfractionen wirklich genügend aromatfrei waren. Als Kriterium gebrauchten wir das Negativsein der Reaktion mit Schwefelsäure und Formaldehyd. Als zweites Kriterium haben wir nun auch das Ultraviolett Spektrum herangezogen. Einige orientierende Ultraviolett-aufnahmen (ausgeführt von unserer Röntgen-Abteilung in Delft) zeigten, dass eine Fraction mit negativer chemischer Aromatreaktion auch spektrographisch aromatfrei war, während eine Fraction mit etwa 0.2 - 0.3 % der C-Atome in Aromatstruktur eine sehr ausgesprochene Ultraviolettabsorption zeigte.

Diese Untersuchung wird noch fortgesetzt werden.

II-B-8.

VORHERSAGUNG ÜBER SPALTEIGNUNG  
VON MINERALÖLEN AUF GRUND GEWIS-  
SER PHYSIKALISCHEN KONSTANTEN.

Im vergangenen Monat ist der zusammenfassende Bericht über die "Kennziffer" von etwa 50 Erdölfractionen und deren Zusammenhang mit anderen physikalischen Grössen zum Abschluss gekommen: Bericht Nr. 9168 "Zusammenhang zwischen "U.O.P. Characterisation factor" und anderen Eigenschaften von Erdölfractionen, II", von J.J. Leendertse und H. Kuik.

Die endgültigen Schlussfolgerungen sind in Übereinstimmung mit den vorläufigen Mitteilungen in unseren vorangehenden Monatsberichten. Anschliessend an diese kann noch erwähnt werden, dass sich ein regelmässiger Unterschied herausgestellt hat zwischen den tatsächlichen Kennziffern und den Kennziffern, welche aus Viskosität und spezifischem Gewicht berechnet wurden. Es tut sich deshalb die Möglichkeit vor, die diesbezüglichen Korrelationskurven zu revidieren.

Diese Untersuchung wird hiermit abgeschlossen.

-----

II-B-9.

#### ENTWICKLUNG VON REKTIFIKATIONS- ANLAGEN FÜR DEN LABORATORIUMS- GEBRAUCH.

Die Trennwirkung einer Füllkörperschicht, die meistens in der vergleichmässigen "theoretischen Bödenzahl" oder in der Anzahl "Transfer Units" ausgedrückt wird, steht im allgemeinen nicht in linearer Abhängigkeit zur Schichthöhe. Unsere in den vorigen Monatsberichten erwähnten Untersuchungen haben gezeigt, dass die Bödenzahl pro cm Schichthöhe anfänglich mit abnehmender Schichthöhe wächst. Da die günstigste Schichthöhe im Fall der Fenske-Füllkörper wahrscheinlich recht klein ist, so wird eine Untersuchung an Schichten mit ungefährr optimaler Länge zu ganz anderen Verhältnissen führen als in den bis jetzt angestellten Versuchen üblich waren.

Einige in praktischer Hinsicht wichtige Unterschiede sind:

- 1) Die Anreicherung, welche von einer Schicht von günstigster Länge erzielt wird, ist nur klein, wenigstens beim bisher benutzten System n-Heptan - Methylcyclohexan. Dadurch wirken die Analysenfehler hier sehr störend.
- 2) Wegen des geringen Betriebsinhalts des Apparates wird die Probenahme, auch wenn sie langsam vorgenommen wird, das Gleich-

gewicht in der Füllkörperschicht zerstören.

Diese Umstände machten es notwendig zur Messung der Trennwirkung von kurzen Schichten eine andere Methode anzuwenden: Statt eines Systems mit kleiner Siedepunktsdifferenz wurde eins mit grösserem Unterschied in Siedetemperaturen gewählt, nämlich Iso-oktan (2.2.4-Trimethylpentan) - n.Oktan. Weiter beabsichtigten wir die Anreicherung durch eine Messung der Dampftemperaturen über und unter der Füllkörperschicht festzustellen.

Nach Angaben von Beatty & Calingaert (Ind.Eng.Chem. 26, 504 (1934)) ist das System Iso-oktan - n.Oktan als nahezu ideal zu betrachten. Wir verglichen die von uns bestimmte Siedelinie mit der nach dem Raoult'schen Gesetze theoretisch berechneten und fanden ebenfalls nur unwesentliche Abweichungen.

Für die bequeme Auswertung der gefundenen Anreicherungen in "theoretischen Böden" oder in "Transfer Units" wurden Integralkurven berechnet. Dabei war einer ziemlich starken Änderung des Dampfdruckverhältnisses ( $\alpha$ ) Rechnung zu tragen:

beim Siedepunkt des Iso-oktans	(99.2° C)	
		$\alpha = 2.197$
" " " " n.Oktans	(125.65° C)	
		$\alpha = 1.997$

Der neue Apparat ist aus folgenden Teilen zusammengesetzt:

- elektrisch geheizter Blase;
- auswechselbarer Säule mit Vakuummantel und Asbestisolierung;
- zweckmässig isoliertem Kondensator, der mit einer genau regulierbaren Menge Kühlwasser beschickt wird. Aus der Temperaturdifferenz vom eintretenden und abfliessenden Wasser lässt sich die Belastung berechnen.

Die Dampftemperaturen werden mittels eines Eisen-Konstanten-Pyrometers gemessen. Die "kalten" Lötstellen sind in einem Cottrell-Siedeapparat mit kochendem Iso-oktan gestellt, damit für kleine Barometerschwankungen keine Korrektur nötig ist. Bei Anwendung eines empfindlichen Spiegelgalvanometers ist in dieser Weise die Temperatur des Dampfes bis auf  $0.01^{\circ}\text{C}$  zu bestimmen.

In experimenteller Hinsicht war es überaus schwierig den Rücklauf in solcher Weise auf die Füllkörper zurückzuführen, dass eine regelmässige Benetzung auftritt und die Temperaturmessung des emporsteigenden Dampfes nicht beeinträchtigt wird. Zur weiteren Kontrolle des Temperaturmessungsverfahrens werden jetzt Versuche angestellt, durch die wir einen Eindruck der Fehlergrenzen der neuen Methode bekommen werden. Darüber hoffen wir im nächsten Bericht etwas mitteilen zu können.

II-B-10.

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

1. UNTERSUCHUNGSTHEMA:

Entschwefelung von Kohlenwasserstoffprodukten.

Mit derselben Bauxitsorte, die wir auch für unsere Schmierölperkolation benutzen (rotem Bauxit, durch Behandlung mit 30 %-iger Salzsäure enteist) haben wir eine Anzahl Entschwefelungsversuche durchgeführt, wobei die Bedingungen entsprechend den Angaben in der amerikanischen Literatur gewählt wurden.

Die Resultate waren besonders günstig:

Ein schweres Iran straightrun Benzin mit einem gesamten Schwefelgehalt von 0.58 Gew. % wurde bei  $400^{\circ}\text{C}$  und einem Druck von  $2.5\text{ kg/cm}^2$  abs. über Bauxit geleitet. Das Reaktionsprodukt hätte bei Anwendung

eines Durchsatzes von 0.5 kg/l/h einen Schwefelgehalt von 0.07 Gew.%, der während 24 Stunden praktisch gleich blieb; bei Verdoppelung des Durchsatzes stieg der Gehalt bis auf etwa 0.15 Gew.% an und behauptete sich darauf während 13 Stunden. Zwischenzeitlich brauchte nicht regeneriert zu werden. Die Ausbeute an entschwefeltem Benzin war sehr hoch (99 Gew.%), während die Destillationskennzeichnung kaum beeinflusst wurde.

Wir haben den Eindruck, dass man auf diese Weise alle Schwefelverbindungen ausser den Thiophenen entfernt, doch werden dies ebenso wie die Entschwefelung von Gasöl nach dieser Methode noch weiter prüfen.

Übrigens waren die Resultate mit Bauxit viel günstiger als die mit unserem Noritkatalysator, mit dem wir bei einem Durchsatz von 0.20 kg/l/h eine Entschwefelung bis 0.15 Gew.% erzielten, wobei jedesmal nach 12 Arbeitsstunden eine Regenerationsperiode eingeschaltet werden musste. Wir werden weiterhin denn auch als Regel die Bauxitmethode anwenden.

## 2. UNTERSUCHUNGSTHEMA:

Hydroformen mit dem Amsterdamer Katalysator.

Iranisches schweres Benzin, bis zu einem Gehalt von 0.17 Gew.% entschwefelt, erwies sich bei der Fortsetzung unseres Langedauerversuches als einen sehr viel schwieriger zu handhabenden Grundstoff als das Irak Heavy Naphtha. Unter Bedingungen, wobei letzteres sich angemessen umsetzte ohne exzessive Kohlbildung auf den Katalysator, war mit dem Iran Benzin keine genügende Umwandlung zu erzielen, während eine Erschwerung der Bedingungen im allgemeinen eine sehr starke Kohleabsetzung auf den Katalysator zur Folge hatte.

Wir haben den Eindruck, dass man bei diesem Grundstoff nicht mit Perioden von 24 Stunden arbeiten kann, sondern jedes Mal nach 12 Stunden zu Regeneration schreiten müsste; die Regenerationszeit würde dabei

rund 6 - 8 Stunden betragen, so dass das Verhältnis dieser Zeiten noch nicht ungünstig zu nennen wäre.

Als Folge der verschiedenen Versuche mit grossen Kohleabsetzungen befürchteten wir eine wesentliche Beschädigung der Katalysatoraktivität. Diese machte sich denn auch bemerkbar, nicht nur in den letzten Versuchen mit dem Iran Benzin, sondern auch in den Ergebnissen einiger folgender orientierender Versuche mit schwerem venezolanischem Benzin, so dass der Langedauerversuch nach 834 Arbeitsstunden und 486 Regenerationsstunden unterbrochen wurde.

Bei einer danach im Laboratorium ausgeführten Messung der Aktivität ergab sich, dass diese nur noch 58 % der Anfangsaktivität betrug. Zwischen der 456 sten Arbeitsstunde, als die Aktivität noch 85 % des Anfangwertes betrug, und dem Ende, ist also eine scharfe Aktivitätssenkung aufgetreten.

Wir beabsichtigen nun zunächst das Verhalten des Standard I.G. Hydroform Katalysators in einer ähnlichen Versuchsreihe zu studieren und danach mit unserem eigenen Katalysator einen neuen Langedauerversuch mit anderen Grundstofftypen anzustellen.

### 3. UNTERSUCHUNGSTHEMA:

Bereitung unseres Hydroform-Katalysators.

Für die Bereitung grösserer Mengen unseres Katalysators haben wir die Methode der Entwässerung der  $\text{Cr}(\text{OH})_3 - \text{Al}(\text{OH})_3 - \text{KOH}$ -Masse durch Destillation mit Toluol fahren gelassen und sind auf eine Trocknung mit Hilfe eines Vakuumtrockenschrankes übergegangen.

Dazu halten wir - um jegliche Berührung der Masse mit Luft (die einlecken mochte) zu verhindern, im Trockenschrank einen geringen Wasserstoffdruck aufrecht (siehe Monatsbericht Nr. 3, Seite 26).

Wir haben nun geprüft, ob man auch gute Katalysatoren erhalten kann wenn man die Trocknung in Vakuum (ohne Gaszusatz) ausführt, oder aber Anwendung eines kleinen Gasdruckes, entweder von Stickstoff oder von Wasserstoff, vielleicht unentbehrlich ist. Im letzteren Fall läge vielleicht Patentfähigkeit vor.

Durch die Ausführung vergleichender Versuche, wobei die Trocknung in einem sehr gut schliessenden gläsernen Rundkolben erfolgte und wobei Muster derselben Menge Versuchsmasse bei 100° C getrocknet wurden und zwar

in Vakuum bei 30 mm Druck, bzw. bei einem Stickstoffdruck von 30 mm; und bei einem Wasserstoffdruck von 30 mm, erhielten wir drei Muster Katalysator. Diese waren jedoch in ihren Eigenschaften nahezu identisch, so dass die Anwendung von Wasserstoff nicht als wesentlich erscheint, sondern als Sicherheitsmassnahme zu betrachten ist.

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

1. UNTERSUCHUNGSTHEMA:

Messapparatur für Strömungswiderstand und Wärmeübertragung.

Bei der Messung des Wärmeübertragungskoeffizienten in unserem relativ langen mit Katalysator gefüllten Messrohr stiessen wir immer wieder auf die Schwierigkeit, dass das ausströmende Gas nahezu die Temperatur des Heizmantels angenommen hätte. Die für die Berechnung nötige Temperaturdifferenz wird demzufolge klein und sehr ungenau.

Nach eingehender Rücksprache mit den Haager Sachverständigen unserer Arbeitsgruppe sind wir zu der Folgerung gekommen, dass es besser wäre die Messapparatur an die von Kling benutzte Aufstellung anzupassen. Das heisst, dass wir nur eine kurze Katalysatorfüllung (30 cm) benutzen werden, während die Temperatur des ausströmenden Gases mittels einer speziellen Kompensierungsvorrichtung sorgfältig gemessen werden kann.

Indem man auf dieses Messrohr ein Ansatzstück von 70 cm anbringt, kann die gleiche Apparatur auch zum Messen von Strömungswiderständen dienen.

Die Abänderungen werden augenblicklich vorgenommen, so dass wir in kurzem zur Ausführung einiger Messungen schreiten können.

II-B-12.

PHYSIKALISCH-CHEMISCHE UNTERSUCHUNGEN ÜBER KATALYSE UND KATALYSATOREN.

Durch Erkrankung des Berichterstatters wurde die Berichterstattung bis auf den nächsten Monat verschoben.

II-B-13.

AUFBAUREAKTIONEN DURCH PHOTOCHEMISCHE ENDSTÄNDIGE ANLAGERUNG VON HALOGENWASSERSTOFF AN OLEFINE.

Die Versuche betreffend die Anlagerung von HCl an Allylchlorid mit Hilfe der bereitgestellten Strömungsapparatur wurden angefangen mit einigen Blindversuchen, die zum Zweck hatten festzustellen inwiefern Allylchlorid und HCl in einem kupfernen Reaktionsrohr bei 25 Atm. bei verschiedenen Temperaturen ohne Sonderzusatz reagierten.

Es stellte sich nun heraus, dass bei 200° C und darunter, etwas (10 %) Polymerisation nicht mitgerechnet, keine Reaktion stattfand. Bei höheren Temperaturen verstopfte das Reaktionsrohr sich durch starke Harzbildung.

Unter den unten aufgeführten Bedingungen wurden nun zunächst einige Versuche ausgeführt mit einigen Kettenanregern (siehe Thema II-B-14), die in einer Menge von 1 Gew.% dem Allylchlorid zugesetzt wurden.

Temperatur	200° C
Druck	25 Atm.
HCl	
Allylchlorid	2 Mol.
Einwirkungszeit bei 200° C	3½ Min.
Versuchsdauer	6 Stunden.

Es wurden die nachfolgenden Kettenanreger untersucht:

- a) Nitroäthan
- b) Iso-amylnitrit
- c) Iso-nitroacetone
- d) Diazoaminobenzen.

In sämtlichen Fällen wurde kein 1.3-Dichlorpropan und nur etwa 10 % 1.2-Dichlorpropan neben etwa 10 % Polymer gebildet, was wenig aussichtsreich ist.

Wir werden noch einige Kettenanreger, die eine geeignete Zersetzungstemperatur besitzen, ausprobieren und danach zur Prüfung mit Sauerstoffzusatz schreiten.

II-B-14.

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

Bei der Untersuchung nach der Wirkung von Kettenanregern auf die Polymerisation von Propen bei verschiedenen Temperaturen und

einem Druck von etwa 250 Atm. hatte sich herausgestellt, dass gleichzeitig mit der induzierten Polymerisation auch eine thermische Reaktion statt findet. Um eine Differentiierung zwischen beiden Reaktionsvorgängen zu ermöglichen wurde auch die thermische Polymerisation an sich in die Untersuchung aufgenommen.

Es hat sich als möglich herausgestellt, aus den Druck-Zeit-Kurven dieser thermischen Polymerisationsversuche eine Reaktionskonstante zu berechnen. Dabei ergab sich, dass der Komplex von Reaktionen als eine Reaktion erster Ordnung zu beschreiben ist. Aus den bei verschiedenen Temperaturen gefundenen Reaktionskonstanten ist die Arrheniusgleichung berechnet worden, die sich wie folgt gestaltet:

$$\ln k = 19.38 - \frac{36050}{RT}$$

Die experimentell gefundenen  $k$  und die aus der Gleichung berechneten  $k$  sind in nachstehender Tabelle zusammengefasst. Daraus ist ersichtlich, dass die Übereinstimmung im grossen ganzen als sehr gut bezeichnet werden kann.

TABELLE 5.

Temperatur ° C	Experimentell gefundenes $k$	Berechnetes $k$
260	$4.69 \cdot 10^{-7}$	$4.27 \cdot 10^{-7}$
285	$1.95 \cdot 10^{-7}$	$1.97 \cdot 10^{-7}$
300	$4.62 \cdot 10^{-6}$	$4.71 \cdot 10^{-6}$
310	$5.30 \cdot 10^{-6}$	$7.94 \cdot 10^{-6}$
325	$1.85 \cdot 10^{-5}$	$1.70 \cdot 10^{-5}$
330	$2.27 \cdot 10^{-5}$	$2.25 \cdot 10^{-5}$
340	$3.60 \cdot 10^{-5}$	$3.63 \cdot 10^{-5}$
350	$6.15 \cdot 10^{-5}$	$5.91 \cdot 10^{-5}$
375	$2.70 \cdot 10^{-4}$	$1.81 \cdot 10^{-4}$

Versucht man aus dem Verlauf der Druck-Zeit-Kurven der durch Nitroäthan induzierten Polymerisation eine Geschwindigkeitskonstante zu berechnen, so erweist sich dies als nicht möglich. Bringt man jedoch von der wirklich gefundenen Drucksenkung diejenige in Abzug, die eine Folge der thermischen Polymerisation ist, so sieht man, dass die resultierende "induzierte Drucksenkung" nach einer bestimmten Zeit nicht mehr zunimmt. Offenbar hat also an diesem Augenblick der zugesetzte Anreger seine Wirkung beendet. Nimmt man an, dass bei der Zersetzung des Anregers jedes Molekül, das sich zersetzt, eine konstante Anzahl Propenmoleküle polymerisieren lässt (dass also die Anregerausbeute als Zeitfunktion eine Konstante ist), so ist die "induzierte Drucksenkung" als Zeitfunktion identisch mit der Zersetzungskurve des Anregers. Es muss dann möglich sein daraus die Geschwindigkeitskonstante der Anregerzersetzung zu berechnen.

Dies war tatsächlich der Fall. Das  $k$  für eine Reaktion erster Ordnung war bei sämtlichen ausgeführten Versuchen angemessen zu berechnen. Nur bei  $375^\circ \text{C}$  war alles Nitroäthan während der Anwärmung des Autoklavs bereits zersetzt. Die für das Nitroäthan gefundene Arrheniusgleichung lautete:

$$\ln k = 20.47 - \frac{32900}{RT}$$

Die experimentell gefundenen und die berechneten Geschwindigkeitskonstanten sind wie folgt:

TABELLE 6.

Temperatur ° C	Experimentell gefundenes $k$	Berechnetes $k$
285	$9.80 \cdot 10^{-5}$	$9.86 \cdot 10^{-5}$
300	$2.05 \cdot 10^{-4}$	$2.14 \cdot 10^{-4}$
310	$3.78 \cdot 10^{-4}$	$3.52 \cdot 10^{-4}$
325	$7.91 \cdot 10^{-4}$	$7.18 \cdot 10^{-4}$
350	$1.95 \cdot 10^{-3}$	$2.18 \cdot 10^{-3}$

Wie aus Obigem hervorgeht, haben wir nunmehr die Einsicht gewonnen, dass die Geschwindigkeit der induzierten Polymerisationsreaktionen nur von der Zersetzungsgeschwindigkeit des Nitroäthans bedingt wird und dass jedes zersetzende Molekül eine bestimmte Anzahl Propenmoleküle (etwa 100) polymerisieren lässt.

Wir haben bereits damit angefangen auch die durch Bleitetraäthyl induzierte Polymerisation einer ähnlichen Untersuchung zu unterziehen.

II-B-15.

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

UNTERSUCHUNGSTHEMA:

Korrosion von Aluminium durch Naphthensäure.

ZUSAMMENFASSUNG DER UNTERSUCHUNG:

Es wurden einige Oxydbestimmungen an korrodierten Al-Stäbchen ausgeführt.

Obwohl die Methode quantitativ noch einige Abweichungen ergab, hat sich doch wohl herausgestellt, dass die Grössenordnung der Korrosion nicht wesentlich durch eine genaue Bestimmung verändern wird.

Es hat sich erwiesen, dass Aluminium durch in Paraffinöl P 34 bis Säurezahl 10 gelöste Gasölnaphthensäuren bei 300° C in 1000 Stunden nicht angegriffen wird. Bei 340° C tritt in 100 Stunden im gleichen Milieu bereits ein merklicher Angriff auf.

Auch in reinen Gasölnaphthensäuren tritt bei 300° C ein starker Angriff auf.

GEPLANTE UNTERSUCHUNG:

Einige ergänzende Versuche betreffend die Korrosion von Chrom und einigen Metalllegierungen.

004175

- 39 -

II-B-16.

GASANALYSE DURCH VERDAMPFUNG  
IM HOCHVAKUUM.

Im vorigen Bericht erwähnten wir, dass die Bestimmung von Methan-Äthan-Propan und von Methan-Äthylen-Propan-Gemischen durch Verdampfung im Hochvakuum bei der Temperatur des flüssigen Stickstoffs ( $-196^{\circ}\text{C}$ ) glatt möglich ist.

Jetzt haben wir Methan-Äthylen-Äthan und Methan-Äthylen-Äthan-Propan-Gemische untersucht.

Gemische von Methan, Äthylen und Äthan sind leicht zu analysieren: Methan wird momentan abgepumpt, dann folgt mit linearer Geschwindigkeit das Abpumpen einer Äthylen-Fraktion, welche mit einem konstanten Äthangehalt verunreinigt ist, und schliesslich (ebenfalls mit linearer Geschwindigkeit, doch beträchtlich langsamer) das Abpumpen des Äthanrestes. Durch Extrapolation der Druck-Zeit-Kurven nach der Zeit Null kann der Gehalt an Methan, Äthylen und Äthan mit einer Genauigkeit von etwa 1 % festgestellt werden.

Gemische von Methan, Äthylen, Äthan und Propan gaben weniger befriedigende Resultate, weil der Übergang von Äthylen auf Äthan unscharf war und die Äthanverdampfung nicht mehr mit konstanter Geschwindigkeit statt fand. Wahrscheinlich ist die Anwesenheit von flüssigem Propan der störende Faktor: es wurden ideale Verdampfungskurven erzielt wenn Propan durch Isobutan ersetzt wurde (Schmelzpunkt von reinem Propan  $-187^{\circ}\text{C}$ , von reinem Isobutan  $-159^{\circ}\text{C}$ ).

Wir sind jetzt mit einigen Kunstgriffen beschäftigt, mit dem Zweck auch bei Anwesenheit von Propan das Auftreten einer flüssigen Phase zu eliminieren. Hierüber wollen wir nächsten Monat berichten.

II-B-17.

BEREITUNG VON STRASSENBAU-  
BITUMINA AUS PARAFFINHAL-  
TIGEN BITUMINA.

Wegen Erkrankung des Berichterstatters  
wird die Berichterstattung über diesen Gegenstand  
bis auf den folgenden Monat verschoben.

-----

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 von uns angewandte Trennungsmethode zur Identifizierung von Verschmutzungsprodukten beruht auf der Trennung löslicher Produkte in Säuren und neutralen Stoff.

Lack besteht für einen sehr grossen Teil aus Säuren, und Oxydationsschlamm zum grössten Teil aus neutralem Stoff. Die Säuren wurden auf Grund der Löslichkeit ihrer Kaliumsalze getrennt. Die Trennung zwischen lackartigem und schlammartigem neutralem Stoff hat lange Zeit grosse Schwierigkeiten ergeben.

Anfänglich wurde diese Trennung mitunter vorgenommen, indem man die Differenz in Löslichkeit in Benzol als Ausgangspunkt annahm; dies machte man z.B. bei der Analyse eines Schlammes aus einem Benzinmotor. Das Ergebnis war nicht gut, da von aus dem Lack herrührendem neutralem Stoff sich zu viel in Benzol löste. Auf Grund der Tatsache, dass der neutrale Stoff aus Lack eine viel bessere Löslichkeit zeigte in sauerstoffhaltigen Lösungsmitteln, wie z.B. Aceton und Äthylformiat, als der neutrale Stoff aus Oxydationsschlamm, wurde versucht eine Trennung mit diesen Flüssigkeiten zu bewerkstelligen. Dabei stellte sich jedoch heraus, dass die Löslichkeit des Oxydationsschlammes in diesen Flüssigkeiten noch zu gross war um eine befriedigende Trennung zu geben. Von einem Oxydationsschlamm z.B. löste sich etwa die Hälfte in Aceton und sogar noch etwas mehr in Äthylformiat. Aus diesem Grunde wurden andere Lösungsmittel ausprobiert und zwar Mischungen von wässrigem Äthylalkohol und Benzol in verschiedenen Verhältnissen z.B. 8 : 1. Der Gehalt des wässrigen Äthylalkohols betrug 96 %, 90 % und 85 %. Die Kombination von 6 Teilen Äthylalkohol (Gehalt 85 %) und 1 Teil Benzol war brauchbar.

Eine gleich gute Trennung wurde jedoch auch erhalten mit einer Mischung von Methylalkohol (wasserfrei) und Benzol im Verhältnis 8 : 1 (8 cc Methylalkohol und 1 cc Benzol auf 50 mg Stoff). Diese Trennung hat ausserdem noch den Vorzug, dass die Filtrierbarkeit des Sediments besser ist als bei Anwendung von wässrigem Äthylalkohol.

Oxydationsschlamm von BE 3 gibt in dieser Mischung noch keine völlige Unlöslichkeit; es sind noch 13 % löslich. Andererseits ergab eine Fraktion neutraler Stoff aus Lack 95 % lösliche Menge. Letzteres Ergebnis ist sehr gut; beim Löslichkeitswert des Oxydationsschlammes von 13 % soll man berücksichtigen, dass man bei dieser Art Stoffe nicht zu hohe Anforderungen in bezug auf die Trennung stellen kann, da im allgemeinen die Eigenschaften nicht so weit auseinandergehen.

Trotzdem kann man auf Grund dieser Werte doch erwarten, dass die Ergebnisse eine gute Vorstellung geben könnten betreffend den Gehalt einer Mischung an lackartigen Produkten einerseits und oxydationsschlammartigen Produkten andererseits. Wir haben zur Kontrolle Mischungen aus beiden Komponenten bereitet und fanden dabei auch, dass diese Erwartung bestätigt wurde. Als Beispiel nennen wir eine Mischung aus 1 Teil neutralem Stoff von Lack und zwei Teilen Oxydationsschlamm; diese ergab 39 % lösliche Fraktion, während berechnet wurde 33 %. Dies gilt bei dieser Art Produkte als eine ziemlich gute Übereinstimmung.

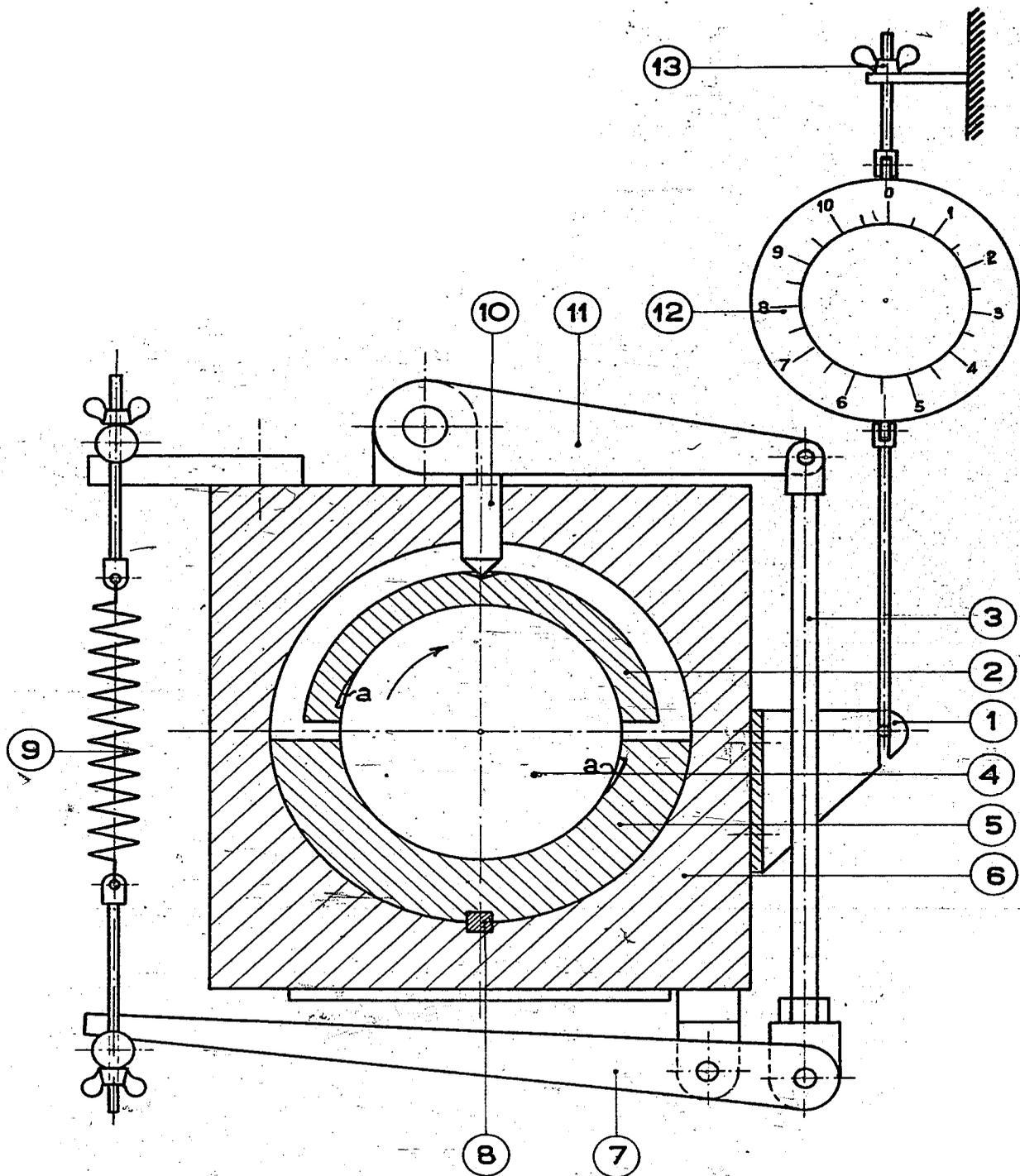
II-C-2.

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

Wegen Erkrankung des Berichterstatters wird die Berichterstattung über diesen Gegenstand bis auf folgenden Monat verschoben.

004179

Abbildung 1.



Querschnitt des Lagerhauses.

- 1 Stütze zur Befestigung Federwaage.
- 2 Obere Lagerschale.
- 3 Zugstange.
- 4 Achse.
- 5 Untere Lagerschale.
- 6 Lagergehäuse.
- 7 Hebel.
- 8 Keil.
- 9 Federwaage zur Belastung der Lagerschalen.
- 10 Stift.
- 11 Hebel.
- 12 Federwaage.
- 13 Einstellschraube.

II-C-3.

FESTSETZUNG DER AN KONSIS-  
TENTE FETTE ZU STELLENDE  
ANFORDERUNGEN UND ENTWICK-  
LUNG GEEIGNETER PRÜFMETHODEN.

UNTERSUCHUNGSTHEMA:

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

Es liegt in der Absicht durch Messung der Reibungskraft in einem geschmierten Gleitlager bei verschiedenen Belastungen und Tourenzahlen zu prüfen inwiefern Fette gleicher A.S.T.M. Penetration, doch aus Ölen verschiedener Viskosität hergestellt, von einander abweichen und welchen Einfluss der Zusatz verschiedener Prozentsätze Seife zu einem bestimmten Schmieröl hat.

APPARATUR.

Für diese Versuche wurde ein grösstenteils fertiger Lagerkorrosionsapparat nach Entwurf der "Proefstation Delft" für die Schmierung mit Fett geeignet gemacht.

Einen Eindruck der Einrichtung des Apparates gibt beigehende Abbildung.

Die Schmierung des Lagers erfolgt mittels einer einstellbaren Hochdruckpumpe, die sowohl der oberen wie der unteren Lagerschale jede 17 Sek. eine Menge Schmiermittel zuführt, welche zwischen etwa  $1/5 - 1/3$  g variiert. Variabel sind die Lagerbelastung, die Tourenzahl, die Temperatur (mittels eines Heizelements, das in der hohlen Achse angebracht werden kann) und die zuzuführende Schmiermittelmenge. Messbar sind die durchschnittliche Lagertemperatur, mittels eines in der oberen Lagerschale vorhandenen Thermolements und die Reaktionskraft auf das Gehäuse, die ein Mass für die im Lager auftretende Reibung bildet.

ZUSAMMENFASSUNG DER UNTERSUCHUNG:

Beim Einlaufen der Lagerschalen stellte sich schon bald heraus, dass bei einem mässigen Druck schweres Fressen auftrat. Nachdem die Schalen auf der Achse poliert waren und die Schmiermittelzufuhr verdreifacht war, ergab sich wieder, dass die Tragfähigkeit des Lagers weit hinter dem als zulässig erwarteten Wert zurückblieb. Sie betrug nämlich nicht mehr als  $5 \text{ kg/cm}^2$ .

Wir haben darauf erst geprüft, wie der Schmierzustand im Lager sein sollte nach der hydraulischen Schmiertheorie von Gleitlagern, wie dieselbe u.a. durch Reynolds und Sommerfeld entwickelt wurde, und kamen zu der Einsicht, dass kein günstiger Schmierzustand entstehen konnte, weil:

1. der Krümmungshalbmesser der Lagerschalen dem der Achse gleich ist, und
2. die beiden Schalen in einer Horizontalfläche nicht gegenseitig verschieben können, was zur Erzielung einer optimalen Keilkraftschmierung doch notwendig ist.

Wir beschlossen daher die Lagerschalen auf einer Hilfsachse mit dem verlangten Krümmungshalbmesser zu polieren und die obere Lagerschale derart gegen die Achse zu drücken, dass sie unter Belastung noch in der Horizontalfläche beweglich bleibt. Letzteres macht eine Abwandlung der Konstruktion erforderlich, die nunmehr in Ausführung ist.

Der Schmierapparat wurde geeicht, wobei sich herausstellte, dass er bei sehr kleinen Schmiermitteldosierungen nicht reproduzierbar arbeitet. Wir wollen versuchen diesem Übel abzuhelpfen.

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 4-Kugelapparat in mit Pyrogallol gereinigtem Stickstoff und in Luft wurden fortgesetzt. Wir benutzten wiederum  $\frac{1}{2}$ " S.K.F.-Kugeln, die zuvor auf eine Kontaktfläche von etwa 2 mm  $\varnothing$  abgenutzt worden waren.

Wir arbeiteten nun mit einer Gleitgeschwindigkeit von etwa 50 cm/Sek. (Monatsbericht Nr. 6 und 7: 25 cm/Sek.) und ebenso wie bei den vorigen Versuchen mit einem durchschnittlichen Flächendruck von etwa 10 kg/cm<sup>2</sup>. Die Ergebnisse waren wie folgt:

TABELLE 7.

Abnutzungsversuche ohne Schmiermittel mit  $\frac{1}{2}$ " Stahlkugeln. Durchschnittlicher Flächendruck etwa 10 kg/cm<sup>2</sup>. Gleitgeschwindigkeit etwa 50 cm/Sek. Versuchsdauer 1 Stunde.

	Durchschnittliche Kontaktfläche vor dem Versuch	Idem nach dem Versuch	Vergrößerung durch Abnutzung während des Versuches
In Luft	1.75 mm	2.18 mm	0.43 mm
Duplo	1.74 "	2.11 "	0.37 "
In einem Strom gereinigten Stickstoffs (etwa 100 l pro Stunde)	1.75 "	1.75 "	0.00 "
Duplo	1.84 "	1.87 "	0.03 "

Bei Anwendung von mit alkalischem Pyrogallol gereinigtem Stickstoff stellt sich also heraus, dass auch bei einer Gleitgeschwindigkeit von 50 cm/Sek. die Abnutzung nahezu Null ist. Im Vergleich zu den auf Seite 33 des Monatsberichtes Nr. 4 erwähnten Versuchen ergibt sich, dass die Entfernung der letzten Spuren Sauerstoff bei dieser höheren Geschwindigkeit einen grossen Einfluss hat, grösser als bei einer Geschwindigkeit von 25 cm/Sek.

#### GEPLANTE UNTERSUCHUNG:

Wir wollen die Gleitgeschwindigkeit steigern bis auch in Stickstoff eine deutliche Abnutzung (durch Fressen) auftritt.

#### 2. UNTERSUCHUNGSTHEMA:

##### a. Abnutzungsversuche im Motor.

Die Abnutzungsversuche mit dem Deutz Motor unter Anwendung verschiedener Öle wurden fortgesetzt. Wir untersuchten BE 3 und synthetisches Öl E 50 = 19. Mit jedem Öl wurden 6 Versuche ausgeführt. Es stellte sich heraus, dass die Abnutzung, die während der Anheizung des Motors auftritt (siehe Seite 37 im Monatsbericht Nr. 7) bei diesen Ölen dieselbe war wie bei Penna Bright Stock und Penna Neutral.

Wir werden noch einige andere Öle auf obenerwähnte Weise untersuchen.

##### b. Die Schwefelanalyse der Auspuffgase eines Benzinmotors wurden fortgesetzt. Die bisher ausgeführten $\text{SO}_2$ -Bestimmungen erwiesen sich als schlecht duplizierbar.

Wir gingen nunmehr dazu über erst noch einmal den Gesamt-S-Gehalt zu bestimmen durch Absorption in Wasserstoffperoxyd. Wir fanden dafür damals sehr gut duplizierbare Werte (siehe Seite 34 im Monatsbericht Nr. 4). Jetzt traten auch bei dieser Bestimmung Schwankungen auf. Wir prüften nun weiter den Absorptionsmechanismus der Gase in der Peroxydlösung. Während der Durchleitung des Gases ist die Flüssigkeit im

- 47 -

Einlassrohr infolge des schwankenden Gasdruckes in einer pulsierenden Bewegung. Die Flüssigkeit tanzt im Einlassrohr etwa  $\frac{1}{2}$  cm auf und nieder. Da das zu absorbierende Gas unmittelbar aus dem Auspuffsystem gezogen wird, wäre es also möglich, dass ein Teil der Gase, die nicht durch die Absorptionsflüssigkeit geführt werden sollen, im Einlassrohr doch mit der nassen Wand in Berührung kommt und  $\text{SO}_2$  oder  $\text{SO}_3$  zurücklässt. Um das Pulsieren der Flüssigkeit im Einlassrohr zu verhindern brachten wir vor dem Absorptionsrohr eine Hemmkapillare an.

Dies führte zum verlangten Resultat. Bei einer grossen Anzahl Gesamt-S-Bestimmungen bewährte sich die Duplizierbarkeit als sehr gut und stimmten die gefundenen Werte mit dem aus dem S-Gehalt des Brennstoffs berechneten Wert überein.

II-C-5.

#### UNTERSUCHUNGEN MECHANISCHER EIGENSCHAFTEN VON STRASSEN- BAUMISCHUNGEN.

Im Strassenbau werden mitunter dem Bitumen in geringen Mengen bestimmte Stoffe zugesetzt mit dem Zweck die Verdrängung des Bindemittels von der Mineraloberfläche durch Wasser zu verhindern. Solche sogenannte "Dopes" werden insbesondere bei Verschnittbitumina angewendet.

Zur Feststellung ob und in welchem Ausmass derartige Dopes die mechanischen Eigenschaften der Mischungen beeinflussen, wurden Sandasphaltemischungen hergestellt mit Bitumina, denen verschiedene Dopes zugesetzt worden waren. Für die Zusammensetzung des Aggregats wurde Sand und Quarz- bzw. Kalksteinfüllstoff benutzt.

Aus den Resultaten der Zellproben ging hervor, dass die Widerstandsfähigkeit (ausgedrückt in Initialwiderstand und Viskosität der Masse) durch den Dopezusatz beeinflusst wird.

Manche Dopes (wie z.B. Pb-Oleat und Heptadecylamin) wirken schwächend auf die Widerstandfähigkeit, andere wie Fe-Naphtenat und Dimethylsulfat (D.M.S.) wirken verstärkend. Eine dritte Kategorie, wie z.B. oxydiertes Paraffin (PO 3), wirkt verstärkend auf den Initialwiderstand, doch schwächend auf die Viskosität der Masse, so dass von einer Rigidität der Grenzfläche Mineral-Bitumen gesprochen werden kann.

Druckversuche erwiesen, dass die Deformierbarkeit des Materials durch Dopes verhältnismässig wenig beeinflusst wird. Die schwächenden Dopes ergeben Mischungen mit einer grösseren Deformierbarkeit, die verstärkenden Dopes eine kleinere Deformierbarkeit als die Blindversuche.

Die Spannungen im Bindemittel zu Anfang eines inneren Bruches werden offenbar durch den Dopezusatz wenig beeinflusst.

Für die Praxis ist es wichtig, dass sowohl die Tragfähigkeit bei + 50° C wie die Walzbarkeit der Mischungen (bei den üblichen Walztemperaturen) durch den Dopezusatz beeinflusst wird. Durch Abwandlung der Zusammensetzung der Mischungen können etwaige Abweichungen (zu geringe Tragfähigkeit bzw. zu schwierige Walzbarkeit) beseitigt werden.

II-C-6.

-----

RHEOLOGIE VON BITUMEN UND  
UNTERSUCHUNG NACH DER WASSERDURCHLÄSSIGKEIT.

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  
BAUGEWERBE.

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-3-8.

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.

Die verschiedenen Versuche hatten herausgestellt, dass Polyvinylchlorid sich makroskopisch homogen in Asphaltbitumen verteilen lässt, wobei der Einfluss des Kunstharzes auf die Eigenschaften des Asphaltbitumens bedingt wird durch die Temperatur, bis zu welcher die Mischung erhitzt wird, unter der Voräusssetzung, dass diese unterhalb der Zersetzungstemperatur des Polyvinylchlorids liegt.

Angenommen wurde, dass das Polyvinylchlorid auf Kosten der Maltene des Asphaltbitumens quillt (siehe Monatsbericht Nr. 6).

ZUSAMMENFASSUNG DER UNTERSUCHUNG:

Unsere Versuche haben dies bestätigt. Das unmittelbar in Naranjos 80/100 inkorporierte Polyvinylchlorid ergab, nach Aufbewahrung der Mischung auf erhöhte Temperatur während einiger Zeit, unter dem Mikroskop ein Bild, wobei die scharfen Ecken der Kunstharzteilchen abgerundet waren, während gleichzeitig eine Differenz in Lichtbrechung zwischen dem Rande und der Mitte

der Teilchen beobachtet werden konnte.

Das Polyvinylchlorid hatte weiter, nachdem es einige Zeit auf 90° C mit den aus Naranjos 80/100 bereiteten Maltenen erhitzt worden war, 46 % in Gewicht zugenommen.

Nahmen wir statt des Bitumens oder der Maltene Paraffinöl, so wurden keine Quellungserscheinungen beobachtet, was darauf hinweist, dass unsere Annahme, dass die Kunstharzteilchen hauptsächlich durch die aromatischen Bestandteile der Maltene quellen, richtig ist.

Die Untersuchung wurde erweitert mit einem Kopolymer, i. c. einem Vinylidenchlorid-Butadienpolymer, wobei wir von der Voraussetzung ausgingen, dass dieser hochpolymere Stoff eine bestimmte Struktur bilden würde im Asphaltbitumen, die vielleicht noch verfestigt werden könnte, z. B. durch die Bildung von Schwefelbrücken zwischen den Doppelbindungen.

Mischungen von Bitumen und Kopolymer wurden auf einer Mischwalze bereitet mit und ohne Zusatz von Schwefel (S) und Beschleuniger (Diphenylguanidin (D.P.G.)) und darauf auf 90° C erhitzt.

Die Eigenschaften der Kompositionen sind in nachstehender Tabelle zusammengefasst.

TABELLE 8.

	Schmelzpunkt R & B.	Pen. /25°	P. I.
Naranjos 80/100 unvermischt	48	87	- 0.3
85 Teile Bitumen + 15 Teile Kopolymer	93½	34	+ 4.7
Idem + S + D. P. G.	93	33	+ 4.7
Wenokromo 50/60 unvermischt	47½	57	- 1.5
85 Teile Bitumen + 15 Teile Kopolymer	69½	23	+ 1.0
Idem + S + D. P. G.	70	23½	+ 1.1

- 50 a -

Aus diesen Versuchen geht hervor, dass durch Zusatz des hochpolymeren Stoffes an Asphaltbitumen eine merkliche Steigerung des P.I. erhalten wird; Schwefelbrücken werden jedoch nicht gebildet.

GEPLANTE UNTERSUCHUNG:

Es kam uns wünschenswert vor im Rahmen dieser Untersuchung gleichfalls eine orientierende Untersuchung anzustellen nach dem Verhalten von Polyvinylchlorid in Steinkohlenteerpech und Fettpech um eine Vergleichung zwischen diesen Produkten und Asphaltbitumina machen zu können.

Das Ergebnis dieser Versuche wird in den nächsten Monatsbericht aufgenommen werden.

-----

II-D. BEREITUNG VON CHE-  
 MISCH-INDUSTRIELLEN ERZEUG-  
 NISSEN 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-2. ANWENDUNG VON WASSERSTOFFPEROXYD  
 AUS ERDÖLOXYDATIONSPRODUKTEN IN  
 DER ORGANISCH-CHEMISCHEN TECHNIK  
 ZUR SYNTHESE VON GLYKOLEN.

Da die Untersuchung nach der Ersetzung von Osmiumoxyd durch einen weniger kostspieligen Stoff als Katalysator für die Oxydation von Olefinen zu Glykolen mit Hilfe von  $H_2O_2$  trotz eingehender Bemühungen bisher erfolglos blieb, wurde - mit in Anbetracht des Personalmangels in der Organisch-Chemischen Abteilung - beschlossen diese Untersuchung einzustellen und das dadurch freikommende Personal bei den anderen noch im Gang befindlichen Untersuchungen dieser II-D-Serie einzuschalten.

Thema II-D-2 kommt also in Fortfall.

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

Da die betreffende Abteilung auch während dieser Berichtsperiode fast völlig mit der Bereitung organischer Präparate für andere Abteilungen beschäftigt war (insbesondere für Untersuchung II-B-14), wurde an obengenanntem Gegenstand kaum gearbeitet.

004190

- 52 -

II-D-5.

UNTERSUCHUNGEN NACH DER QUALI-  
TÄTSVERBESSERUNG VON ESTERSAL-  
ZEN AUS ERDÖLOLEFINEN UND DEREN  
VERWENDUNG ALS FETTFREIES SEIFEN-  
AUSTAUSCHPRODUKT.

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

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

---

---

II-E-1. WEITERE ENTWICKLUNG VON INSEKTI-  
ZIDEN FÜR SOMMER- UND WINTERSPRIT-  
ZUNG.

Über die Untersuchungen für dieses Thema wird, wie bereits im vorigen Monatsbericht mitgeteilt, vorläufig unter II-E-2 berichtet werden, da es sich nunmehr besonders um die Prüfmethode handelt.

---

II-E-2. FESTSTELLUNG DER INSEKTIZIDEN,  
PHYTOZIDEN UND FUNGIZIDEN WIR-  
KUNG VON PFLANZENSCHUTZMITTELN.

UNTERSUCHUNGSTHEMA:

Gegenseitige Vergleichung verschiedener Untersuchungsmethoden zur Bestimmung der oviziden Wirkung von Spritzmitteln.

Wie im Monatsbericht Nr. 7 unter II-E-1 mitgeteilt, war es zur Gewinnung einer besseren Einsicht in die ovizide Wirkung verschiedener Präparate wünschenswert, neben der üblichen Normalabsaugmethode auch die Eintauchmethode und die Spritzmethode für die Untersuchung zu benutzen.

ZUSAMMENFASSUNG DER UNTERSUCHUNG:

Zur möglichsten Vereinfachung der Frage haben wir diese Untersuchung mit einer wässrigen Dinitro-o-kresollösung angefangen, in der Absicht die Wirkung von Emulsionen erst später zu prüfen. Dazu wurden Lösungen von Na-Dinitro-o-kresolat mit einem  $p_H$  7 und einer Konzentration 0.25 % hergestellt, die 0.0005 bzw. 0.001 und 0.021 %

Na-sek. Alkylsulfat ( $C_{10}-C_{18}$ ) als Netzmittel enthalten, sowie Zitronensäure-sek. Fosfatpuffer um den  $p_H$  konstant zu halten.

Obwohl angenommen worden war, dass mit diesen Lösungen keine vollständige Abtötung von Mehlmotteneiern erzielt werden konnte, war dies doch der Fall mit allen Eiern, die mit Sikkativ auf Objektivgläschen geklebt waren (sowohl die eingetauchten wie die bespritzten!). Mit nach der Absaugmethode behandelten losen Eiern wurde etwa 55 % Abtötung erzielt. Hierbei machte sich kein Einfluss der verschiedenen Mengen Netzmittel bemerkbar. Die Na-sek. Alkylsulfatlösungen in den obenerwähnten Konzentrationen ergaben an sich keine merkliche Abtötung.

Zur weiteren Orientierung wurde darauf erst ein Vorversuch angestellt zur Prüfung bei welcher Konzentration die Eier nach Eintauchen nicht mehr vollständig abgetötet wurden. Dies wurde untersucht auf mit Sikkativ und mit blankem Firnis aufgeklebten Eiern zur Überprüfung einer eventuell schädlichen Wirkung des Sikkativs bei Dinitro-o-kresolbehandlungen.

Dabei stellte sich heraus, dass blanker Firnis eine etwas bessere Benetzung der Oberfläche ermöglicht als Sikkativ, während die Abtötung sich wie folgt verhält:

TABELLE 8.

	Konzentration Dinitro-o-kresol			
	1/4 %	1/8 %	1/16 %	1/32 %
Sikkativ	100	92.5	80.4	61.9
Blanker Firnis	100	100	96.7	85.1

Blanker Firnis bietet also keine besonderen Vorzüge vor Sikkativ, so dass die weiteren Versuche zunächst nur mit Sikkativ durchgeführt werden sollen. Die etwas höhere Abtötung bei blankem Firnis ist vielleicht der besseren Benetzung zuzuschreiben.

Infolge der starken Gelbfärbung der Eier nach dieser Behandlung mit Dinitro-o-kresol ist es sehr schwierig nach der üblichen Methode, nämlich mit binokularer Lupe bei auffallendem Licht, zu überprüfen welche Eier wohl und welche nicht ausgekommen sind. Diese Kontrolle erfolgt jetzt bei durchfallendem Licht, wobei Zählung mit dem blossen Auge möglich ist.

#### GEPLANTE UNTERSUCHUNG:

Die Untersuchung wird fortgesetzt mit Lösungen von Dinitro-o-kresol verschiedener Konzentrationen; von diesen Lösungen wird die abtötende Wirkung auf Mehlmotteneiern nach den drei genannten Methoden untersucht werden.

II-E-3.

#### PRAKTISCHE PRÜFUNG UND KONTROLLE VON PFLANZEN- SCHUTZMITTELN.

In den Monaten November und Dezember wurden keine Spritzversuche in der Praxis ausgeführt oder kontrolliert.

Es wurde damit angefangen geeignete Versuchsobstgärten für die nächste Saison von Winter-, Frühlings- und Sommerbespritzungen zu suchen.

II-E-4.

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

##### 1. UNTERSUCHUNGSTHEMA:

Einfluss des Raffinagegrades auf die Phytozidität von Sommerölen.

Es wurden orientierende Versuche angestellt über den Einfluss von Bestrahlung mit ultraviolettem Licht eines weitgehend raffinierten Rektiflow Öls auf die Phytozidität (siehe vorigen Monatsbericht).

Obwohl bei dieser Bestrahlung dunkel-farbige Produkte entstanden, konnte bei diesen orientierenden Versuchen kein Einfluss auf die Phytozidität festgestellt werden.

Zu gelegener Zeit, wenn wieder besseres Pflanzenmaterial zur Verfügung steht, werden die Versuche wiederholt und nötigenfalls fortgesetzt werden.

## 2. UNTERSUCHUNGSTHEMA:

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

Bei der Bestimmung der Ölabsetzung bei Bespritzung von Bienenwachsflächen mit Ölemulsionen wurden, wie bereits in den Monatsberichten Nr. 5 und 6 erwähnt, Schwierigkeiten beim Trocknen dieser Flächen erfahren.

Es wurde deshalb ein Trockenapparat konstruiert, der es ermöglicht die Wachsflächen schnell zu trocknen unter Ausschuss von Verunreinigung durch Staub und dgl. In diesen Apparat wird durch eine Schicht kornförmiges Chlorkalzium, ein Wattenfilter und eine Heizspirale Pressluft geführt. Die Luft wird darauf in einen Glasbehälter geleitet, die nur an den Seiten einige Ventilationsöffnungen hat und in dem die bespritzten Bienenwachsplatten aufgehängt werden. Auf diese Weise kann die Wachsfläche innerhalb einigen Stunden völlig getrocknet werden, unabhängig von der Luftfeuchtigkeit, u.dgl.

Die Reproduzierbarkeit der Messungen wurde dadurch merklich verbessert, wie aus einigen Mess-serien hervorging.

Wir fingen dann an so wenig verdünnte Emulsion auf die Bienenwachsflächen zu spritzen, dass kein Abtröpfeln statt fand. Dabei wurde/bemerkt, dass das in dieser Menge  
aber

Emulsion vorhandene Öl nicht in allen Fällen quantitativ zurückzufinden war. Die Ursache dieser Erscheinung wird noch näher geprüft werden.

-----

II-E-5.

BEREITUNG VON DINITRO-  
KRESOLHALTIGEN SUSPEN-  
SIONEN IN WASSER.

*prüfen für  
Plan in...*

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

-----

III. ~~FORSCHUNGSARBEITEN~~  
- FÜR DIE RHENANIA-OSSAG  
MINERALÖLWERKE A.G., HAMBURG.

---

---

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 .

---

---

UNTERSUCHUNGEN VON GESTEIN-  
PROBEN (KERNPROBEN) AUS TIEF-  
BOHRUNGEN DER R.A.G.

Der Entwurfbericht über die schwere Mineralienuntersuchung der Bohrungen R.A.G. 2 und 11 wird augenblicklich im Hauptbüro ins Deutsche übersetzt. Die Zeichenarbeit der Profile ist fertig.

---

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

---

---

An diesen Gegenständen wurde in der Berichtsperiode nicht gearbeitet.

---

004197

- 59 -

VI. FORSCHUNGSARBEITEN  
FÜR DRITTEN.

---

---

Pro memoria.

---

VII. BERATUNGEN FÜR DIE  
AMSTERDAMER ANLAGEN,  
HAUPTSTELLE UND B.I.M.

---

---

In der Berichtsperiode wurden keine  
Resultate grundsätzlicher Bedeutung erhalten,  
die für Berichterstattung in Betracht kämen.

---

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

I. <u>ERZEUGUNG FÜR DEN NIEDERLÄNDISCHEN MARKT.</u>	
1. Herstellung von Schmierfetten.	1
2. Herstellung von Schmierölen; Regeneration von Transformator-, Turbinen- und Kompressorölen.	2
3. Herstellung von Schädlingsbekämpfungsmitteln.	3
4. Herstellung von Bitumenemulsionen und Glaserkittersatz.	4
5. Herstellung von Lösungsmitteln für Lacke und Firnisse.	4
6. Herstellung von Sorbitol als Zwischenprodukt für die Produktion von Vitamin C.	4
II. <u>ALLGEMEINE FORSCHUNGSARBEITEN AUF DEM ERDÖL- UND MINERALÖLGEBIETE.</u>	
A. <u>UNTERSUCHUNGEN AUF DEM GEBIETE DER ÖLERFORSCHUNG UND ÖLFÖRDERUNG.</u>	
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.	6
3. Sediment-petrographische Forschung; Korngrösse-Untersuchung.	7
4. Bestimmung der Ausbeute an gewinnbaren Ölen aus ölführenden Schichten.	8
5. Verbesserung der Ölausbeute ölführender Schichten durch Verdrängung restlichen Öles durch Wasser.	12
6. Das Auffinden eines Ersatzmittels für Zement zum Abdichten der Bohrlochsohle.	12
7. Verbesserung von Dickspülung und Untersuchung von Ton auf die Verwendungsmöglichkeit für Dickspülung.	13
8. Theoretische Untersuchung nach der Viskositäts- und Thixotropieerniedrigende Wirkung von Chemikalien auf Dickspülung.	15

<b>B. UNTERSUCHUNGEN AUF DEM GEBIETE DER ÖLRAFFINAGE UND VERARBEITUNG VON ROHÖL UND DESSEN PRODUKTEN.</b>	
1. Herstellung hochwertiger Schmieröle durch Extraktion von Rückstandölen mit Antimontrichlorid.	16
2. Qualitäts- und Ausbeutesteigerung von hochwertigen Schmierölen durch Perkolation über selektiven Adsorptionsmitteln.	20
3. Verbesserung von Extraktionsverfahren.	22
4. Konstitutionsermittlung von Mineralölen durch Spektralanalyse.	22
5. Messung von Gas-Flüssigkeitsgleichgewichten.	23
6. Studium zur Herstellung hochwertiger Schmierfette unter Berücksichtigung des Einflusses der Komponenten und der Arbeitsbedingungen.	23
7. Entwickeln von Analysenmethoden für Kohlenwasserstoffgemische aus dem Schmierölgebiete: Gruppenanalyse und Strukturanalyse zur Aufklärung der chemischen Konstitution von Schmierölen.	25
8. Vorhersagung über Spalteignung von Mineralölen auf Grund gewisser physikalischen Konstanten.	27
9. Entwicklung von Rektifikationsanlagen für den Laboratoriumsgebrauch.	28
10. Erhöhung des Klopfwertes von Kraftstoffen durch Isomerisation und Dehydrierung.	30
11. Berechnung der Grundlagen für die Übertragung chemischer Reaktionen, insbesondere katalytischer Reaktionen, vom Laboratorium in die Praxis.	33
12. Physikalisch-chemische Untersuchungen über Katalyse und Katalysatoren.	34
13. Aufbaureaktionen durch photochemische endständige Anlagerung von Halogenwasserstoff an Olefine.	34

Seite:

14. Grundlegende Untersuchungen auf dem Gebiete induzierter Kettenreaktionen zur Bereitung hochwertiger Benzine, Schmieröle oder chemisch-industrieller Erzeugnisse.	35
15. Untersuchung nach der korrosiven Wirkung von Erdöl-Naphthensäuren auf Metalle.	38
16. Gasanalyse durch Verdampfung im Hochvakuum.	39
17. Bereitung von Strassenbaubitumina aus paraffinhaltigen Bitumina.	40
18. Herstellung von Gasölen aus schwefelreichen paraffinischen Rohölen durch Druckhydrierung.	40
19. Anlagerung von Methan an Erdölrückstände zur Herstellung dünnflüssiger Produkte mit höherem Wasserstoffgehalt.	40
 C. UNTERSUCHUNGEN AUF DEM GEBIETE DER ANWENDUNGEN VON ÖLERZEUGNISSEN.	
1. Identifizierung von Verschmutzungsprodukten in Verbrennungsmotoren.	41
2. Oxydationsbeständigkeit von Schmierölen im Zusammenhang mit der Konstitution der Ausgangsstoffe.	42
3. Festsetzung der an konsistente Fette zu stellenden Anforderungen und Entwicklung geeigneter Prüfmethoden.	43
4. Entwicklung und Verbesserung von Laboratoriumsmethoden zur Feststellung von Abnutzung und Alterung von Schmierölen im Motorenbetrieb.	45
5. Untersuchungen mechanischer Eigenschaften von Strassenbaumischungen.	47
6. Rheologie von Bitumen und Untersuchung nach der Wasserdurchlässigkeit.	48
7. Asphaltbitumenanwendungen in der Industrie und im Baugewerbe.	49

Seite:

8. Verbesserung der rheologischen Eigenschaften von Bitumen durch Zusatz hochmolekularer Stoffe. 49
- D. BEREITUNG VON CHEMISCH-INDUSTRIELLEN ERZEUGNISSEN AUF PETROLEUMGRUNDLAGE.
1. Neue chemische Verbindungen durch Oxydation von Olefinen aus der Gasölstrecke. 51
2. Anwendung von Wasserstoffperoxyd aus Erdöloxydationsprodukten in der organisch-chemischen Technik zur Synthese von Glykolen. 51
3. Kondensation halogenartiger Verbindungen durch Entziehung des Halogens. 51
5. Untersuchungen nach der Qualitätsverbesserung von Estersalzen aus Erdölolefinen und deren Verwendung als fettenfreies Seifenaustauschprodukt. 52
- E. ANWENDUNG VON ÖLPRODUKTEN ZUR BEREITUNG VON PFLANZENSCHUTZMITTELN.
1. Weitere Entwicklung von Insektiziden für Sommer- und Winterspritzung. 53
2. Feststellung der insektiziden, phytoziden und fungiziden Wirkung von Pflanzenschutzmitteln. 53
3. Praktische Prüfung und Kontrolle von Pflanzenschutzmitteln. 55
4. Studium der an Mineralöle und Olemulsionen zu stellenden Ansprüche für Anwendung in Pflanzenschutzmitteln. 55
5. Bereitung von dinitrokresolhaltigen Suspensionen in Wasser. 57

III. <u>FORSCHUNGSARBEITEN FÜR DIE RHENANIA- ÖSSAG MINERALÖLWERKE A.G., HAMBURG.</u>	58
IV. <u>UNTERSUCHUNGEN FÜR DIE ROHÖLGEWINNUNG A.G., WIEN.</u>	58
V. <u>UNTERSUCHUNGEN VON SPEZIALÖLEN UND AUSFÜHRUNG VON KONTROLLANALYSEN FÜR DIE KROATISCHE SHELL (ZAGREB).</u>	58
VI. <u>FORSCHUNGSARBEITEN FÜR DRITTEN.</u>	59
VII. <u>BERATUNGEN FÜR DIE AMSTERDAMER ANLAGEN, HAUPTSTELLE UND B.I.M.</u>	59