

3996 - 30/30/41

158

004526

MONATSBERICHT

=====

LABORATORIUM AMSTERDAM.

=====

Nr. 2.

Mai 1943.

Betriebsnr. 0/1900/0040.

004527

I

ERZEUGUNG FÜR DEN
NIEDERLÄNDISCHEN MARKT.

I. ERZEUGUNG FÜR DEN
NIEDERLÄNDISCHEN MARKT.
=====

I-1. HERSTELLUNG VON SCHMIERFETTEN.

In vergangenem Monate wurde zum Behuf der niederländischen Märkte die Qualitäten FA₁, F₁, RB und eine Art Dauerschmierextrakt in normaler Zusammensetzung hergestellt.¹⁾

Die Installation war regelmässig im Betrieb und wissenswerte Ergebnisse traten nicht ein.

Über stattgefundene Versuche kann folgendes ausgeführt werden.

Das Hauptmerkmal der Schmierfette ist ihre Konsistenz. Es ist demnach wohl ohne weiteres deutlich, dass für eine ^{bestimmte} Qualität nur geringfügige Schwankungen in diesem Werte zulässig sind. Das heisst, dass, wenn man - was allgemein gebräuchlich ist - diese Eigenschaft mittels der A.S.T.M.-Penetration zum Ausdruck bringt, dieser Wert für eine Handelssorte innerhalb gegebenen, ziemlich engen Grenzen gehalten werden muss.

Das Einhalten dieser Grenzen nun ist eine der schwierigsten Aufgaben des Produzenten. In Hamburg stellt man auf Penetration ab indem man die Ausrührzeit variiert, in Gent und Barton wird beim Ausrühren etwas Öl zurückgehalten und die also etwas zu konzentrierte Fettmasse bis auf die richtige Penetration verdünnt.

Beide Methoden geben zwar Fette gleicher Penetration, aber solche Fette können im übrigen, z.B. zwischen Penetration "worked" und "unworked" oder in Stabilität und Glanz, mehr oder weniger starke Unterschiede aufweisen.

Amsterdam hat vom Anfang an versucht diese Aufgaben durch eine reproduzierbare Fettbereitung zu lösen. Siehe auch II.B.6: Studium zur Herstellung hochwertiger Schmierfette unter Berücksichtigung des Einflusses der Komponenten und der Arbeitsbedingungen.

Gelingt diese Methode, so hat sie den Vorteil, in jeder Hinsicht gleichartige Fette zu ergeben. Es zeigte sich, dass folgende Faktoren einen Einfluss auf das Endprodukt ausüben:

1) Die Produktion betrug im Monat April: FA₁ 3 Tonnen, F₁ 26 Tonnen, RB 11 Tonnen, Förderwagenfett 2 Tonnen.

- 1°. die Rührgeschwindigkeit.
- 2°. die Rührzeit.
- 3°. die Kühlgeschwindigkeit.
- 4°. der Säuregrad.
- 5°. der Wassergehalt.

Die erstgenannten drei Faktoren bieten keine besondere Schwierigkeiten. Das Einstellen des richtigen Säuregrades und des richtigen Wassergehaltes stellt aber den Fettkochern hohe Anforderungen.

Da vor allem der Wassergehalt starken Einfluss auf den Glanz ausübt und dieser Faktor vom kommerziellen Standpunkt aus überaus wichtig ist, erschien uns eine Fettbereitungsmethode, die das genaue Einstellen eines bestimmten Wassergehaltes ermöglicht, von Anfang wünschenswert. Sie wurde schliesslich verwirklicht in unserem Ausrührautoklav für die Bereitung von Kalkseifefetten.

Es ist ein 100 Liter-Autoklav, der ein intensiv arbeitendes Rührgang enthält, sodass er auch als Ausrührpfanne benutzt werden kann. Genaues Einstellen des Wassergehaltes erfolgt durch Zusatz einer bestimmten Wassermenge, nachdem der Inhalt nach stattgefundener Verseifung wasserfrei gekocht war. Danach erfolgt das Abschliessen des Autoklavs, sodass kein Wasserverlust auftreten kann.

Es wurden 10 Charges Kalkseifefette aus einer Sorte Öl, Fettsäure und Kalk, unter genau der gleichen Bedingungen hergestellt. Der Seifengehalt betrug 15%. Säuregrad und Wassergehalt sollten 0,15% und 0,75% betragen. Folgende Ergebnisse wurden erzielt:

Die A.S.T.M. von Penetration "worked" schwankte zwischen 257 und 274 und betrug durchschnittlich 266.

Der Wassergehalt schwankte zwischen 0,60 und 0,82 und betrug durchschnittlich 0,75.

Der Säuregrad schwankte zwischen 0,05 und 0,24 und betrug durchschnittlich 0,15.

Die Stabilität der Fette war nahezu gleich.

Wenn man bedenkt dass bei dem Kochen in geschlossenem Gefäss die Erfahrung des Fettkochers nicht mehr zur Geltung kommt, geht aus den Resultaten hervor, dass eine schematische, reproduzierbare Fettbereitung durchaus eine praktische Möglichkeit darstellt.

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

1. Marineöl.

Keine Produktion. Keine Bestellungen.

2. Bohröl.

Hergestellt: 11900 kg M5
 360 kg M2 AZ2
 1100 kg Emulgator Halbprodukt.

Mit der zugewiesenen Oleinmenge konnte viel mehr Emulgator Halbprodukt hergestellt werden; da jedoch das Olein sich gesperrt in einem Lagerhaus befand, konnte die Produktion nur gering sein. Inzwischen wurde das Olein freigegeben. Es handelt sich dabei um 1900 kg Olein, also genügend für 5700 kg Halbprodukt oder 22800 kg Bohröl M5.

3. Schneidöl.

Hergestellt: 51 kg MB21
 1420 kg Nofatöl.

Die Bereitung von Nofatöl hat etwa 3 Wochen gestockt wegen Defektwerden der elektrischen Heizung und wegen der Suche nach einem guten Ersatzmittel für die zermalnten Isolierstücke aus Porzellan für den Autoklav.

Noch in Bestellung oder noch herzustellen:

54 kg MB21
 1500 kg Nofatöl.

4. Biegeöl.

Hergestellt : 2000 kg
 Noch herzustellen: 2000 kg.

5. Formöl.

Keine Produktion.

6. Hypoidöl.

Keine Produktion.

7. E.P. Spirax.

Hergestellt: 527 kg E.P. Spirax Light.

8. Rohrgewinleschmiere.

Hergestellt : 94 kg

Noch herzustellen: 150 kg.

9. Dampfzylinderölemulsion.

Keine Produktion.

10. Verschiedene durch Mischen bereitete Öle.

9720 kg Double Shell

18 kg Triple Shell Sp.

7380 kg Cardanöl

46243 kg Transformatoröl W6

646 kg AB11

3545 kg AB1

180 kg Shellöl 1499

29315 kg Spindelöl, homogenisiert für die
Fettanlage.

Noch zu bereiten oder in Bestellung:

180 kg Shellöl 1499

9000 kg Cardanöl

2000 kg J 80

Wartet grösstenteils auf Bewilligungen.

11. Regenerierung von Kompressoröl.

Verarbeitet etwa 27000 kg gebrauchtes Kom-
pressoröl. Daraus bereitet und abgeliefert:

17000 kg leichte Kohlenwasserstoffe

6000 kg Kompressoröl, in der üblichen
Weise mit Schwefelsäure und Erde
raffiniert.

Monatlich zu regenerierende Menge etwa
15000 kg.

12. Regenerierung Turbinen- und Transformatoröl.

Versuchsweise wurden 350 kg sehr schlech-
tes Transformatoröl mit Verseifungszahl 16 raffiniert.

- 5 -

Daraus wurden doch noch etwa 70% Transformatoröl mit guter V.D.E.-Probe erhalten.

Noch in Bearbeitung: 2800 kg Transformatoröl.

I-3. HERSTELLUNG VON SCHÄDLINGSBEKÄMPFUNGSMITTELN.

Die Produktion von Schädlingsbekämpfungsmitteln in dieser Berichtsperiode betrug:

Shell WU 117	32000 Liter
" ZE 60	4800 "

Bei dieser Bereitung wurden keine erwähnenswerten Erscheinungen festgestellt. Die Herstellung von Shell Nitroleum in Pernis war schon vor dem 1. März beendet worden. Shell WE 103 wurde während dieser Saison nicht auf den Markt gebracht, damit wir möglichst viel Öl für Shell WU 117 zur Verfügung hätten. Shell Nitrum wird erst in der Sommersaison auf Abruf bereit, während die Shell WD 200-Produktion erst gegen den Herbst in Angriff genommen wird.

Da das Rohmaterial (Paraffinspaltdestillat) für die Bereitung von Shell Netzmittel nicht mehr zur Verfügung steht, werden wir die Herstellung davon einstellen müssen. Eine Restmenge von 220 Liter würde noch abgeliefert. Es wird jetzt ein andres Netzmittel unter dem Namen Shell Humidox hergestellt (Siehe unter I-8).

I-4. HERSTELLUNG VON BITUMENEMULSIONEN UND GLASERKITTERSATZ.

Im vorigen Monatsbericht wurde schon das Bereitungsprinzip der Bitumenemulsionen C₁₃S und C₁₃HPC auseinandergesetzt. Die Bereitung findet wie folgt statt:

In einem Emulgierapparat lässt man geschmolzenes Asphaltbitumen (Pen./25°C 80/100) und eine 15%-ige bzw. 18%-ige Tonsuspension (für C₁₃S bzw. C₁₃HPC) langsam einfließen. Die erhaltene Emulsion wird mittels einer Schneckenschraube in eine Knetmühle eingebracht und darin in etwa $\frac{1}{2}$ Stunde unter Kühlung homogenisiert. Die Emulsion ist dann eine dicke, pastaähnliche Masse mit einem Bitumengehalt von etwa 52% und 13% Ton für C₁₃S bzw. 15% für C₁₃HPC auf Bitumen berechnet. Der Emulsion wird 0,06% Formol als Desinfektans zugesetzt. Dem Ton ist etwas Oxalsäure zugegeben um eine gute Emulgierung zu erzielen.

Der Emulgierapparat besteht aus einem Behälter mit Doppelwand (für Dampf oder Kühlwasser zur Regulierung

der Temperatur) in dem sich ein vertikaler Zylinder mit schnellrotirendem Rührer befindet. Mittels dieses Rührers wird die zu emulgierende Mischung im Zylinder nach unten gedrängt und an der Aussenseite des Zylinders entlang wieder nach oben gebracht. Auf diese Weise wird hauptsächlich infolge der grossen Reibung der viskosen Masse eine gute Emulgierung erzielt.

Im März betrug die Produktion von:

C ₁₃ S (Emulsion für Glaserkittersatz)	54 Tonnen
C ₁₃ HPC (" " Schutzanstriche)	10 "

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

1. Herstellung von Tetrahydronaphthalin.

In der Periode vom 1. März bis zum 15. April wurden aus 34,1 Tonnen Naphthalin 34,8 Tonnen Tetrahydronaphthalin bereitet. Die Zusammensetzung des Reaktionsproduktes schwankt zwischen den in untenstehender Tabelle angegebenen Grenzen:

	Maxi- mum	Durchschn.	Mini- mum
% Tetrahydronaphthalin	93	91	88,5
% Dekahydronaphthalin	9	5,5	4
% Naphthalin	4,5	3	1

Die Produktion hat einige Verzögerung erlitten wegen der Inbetriebsetzung eines neuen Vorheizers, wegen einer Reparatur des Elektrolyseurs und wegen einer Verstopfung des Reaktionsrohrs.

Übrigens nichts zu erwähnen.

2. Herstellung von Methylcyclohexanol.

In der obenerwähnten Periode wurden aus 14,5 Tonnen Kresol 14,2 Tonnen Methylcyclohexanol bereitet. Obwohl die Hydrierungsreaktion an sich nahezu quantitativ verläuft, bleibt die Ausbeute an abgelassenem Endprodukt wohl 3-5% unter 100% infolge des unumgänglichen Verlustes an Reaktionsprodukt, besonders bei der Filtration, bei der immer eine Menge Stoff in der Katalysatormasse zurückbleibt.

Infolge der unter 1. erwähnten Reparatur des Elektrolyseurs stockte auch diese Produktion einige Tage.

I-6. HERSTELLUNG VON SORBITOL ALS ZWISCHENPRODUKT FÜR DIE PRODUKTION VON VITAMIN C.

Bis zum 15 April 1943 hydrierten wir in unserer Sorbitolanlage insgesamt 103,3 Tonnen wasserhaltiger Dextrose, d.i. 93,4 Tonnen wasserfreien Grundstoffs.

Daraus wurde eine Menge von 184 Tonnen 50%-iger Sorbitollösung erhalten. Aus 93,4 Tonnen Dextrose wurde also 92 Tonnen Sorbitol hergestellt.

Durch Eindampfen wurde die 50%-ige Lösung zu einem etwa 75%-igen Sorbitolsirup eingedickt. Die Menge abgelieferten Endproduktes war 124,5 Tonnen. Der Sorbitolgehalt dieser Menge variierte von 72,4 bis 75,6%.

I-7. HERSTELLUNG VON REINGLYKOL FÜR PHILIPS, EINDHOVEN.

Eine sehr unreine Qualität rohes Glykol wurde uns in dieser Periode zur Destillation zugesandt. Es war denn auch notwendig den Rohstoff vor der Destillation einer Raffinage zu unterwerfen.

Aus 3,2 Tonnen Rohstoff erhielten wir 1,8 Tonnen Destillat, das den gestellten Reinheitsanforderungen entsprach. Die Durchschnittsausbeute an reinem Endprodukt, berechnet auf Ausgangsprodukt betrug also bei den ausgeführten Destillationen 56%.

I-8. HERSTELLUNG VON SEIFENAUSTAUSCHSTOFFEN.

Aus 6,3 Tonnen destillierter Polymere wurden nach Oxydation und nach Verseifung mit Lauge des sauren Oxydationsproduktes 6,7 Tonnen Netzmittel "Humidox" erhalten.

Dieses Endprodukt enthält 35% aktiven Stoff; aus 6,3 Tonnen Grundstoff wurden also 2,3 Tonnen als Netzmittel zu verwendenden Reaktionsprodukten erhalten, so dass die Oxydationsausbeute, auf Grundstoff berechnet, etwa 37% betragen hat.

I-9. HERSTELLUNG EINES ERSATZES FÜR SYRISCHEN ASPHALT.

An diesem Gegenstand wurde aus den im vorigen Monatsbericht angegebenen Gründen in der vergangenen Periode nicht gearbeitet.

004535

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 DIE
 MIGRATIONSWEGE DES ERDÖLS.

Im Anschluss an unseren vorigen Monatsbericht teilen wir folgendes mit:

Im allgemeinen sind Rohöle bei der Migration und danach während der Akkumulation chemischen und physikalischen Veränderungen: der sogenannten Öldiagenese, ausgesetzt.

Um feststellen zu können, ob Öle von verschiedenen Feldern und aus verschiedenen Schichten ein und desselben Ölgebietes aus einem oder mehreren Ölmuttergesteinen herrühren und wie sie migriert sind, müssen Öleigenschaften ermittelt werden, die gegen diese Diagenese beständig sind.

Erster Zweck der vorliegenden Untersuchung ist, allgemeine Gesetzmässigkeiten auf diesem Gebiete zu ermitteln. Dazu werden nun Eigenschaften einer Anzahl Rohöle aus einigen Gebieten verschiedener geographischer, stratigraphischer und tektonischer Lage untersucht.

Der künftige praktische Zweck dieser Untersuchung ist naturgemäss die Anwendung der gefundenen Daten bei der geologischen Schürfung. Die bereits erhaltenen vorläufigen Resultate weisen darauf hin, dass Ölanalysen, zusammen mit den geologischen Daten, einen Einblick in die Lage und den Umfang von Ölmuttergesteinen und in die Richtungen von Ölmigration geben werden.

II-A-2. UNTERSUCHUNGEN VON BOHRKERNEN AUS DEN BOHRUNGEN IM
 OSTEN DER NIEDERLANDE.

1) Allgemeine Übersicht.

Bei der geologischen Schürfung und Exploitation ist es notwendig die in einem bestimmten Gebiet gefundenen Gesteinschichten erkennen zu können. Dabei geben u.a. die Schwankungen in der mineralogischen Zusammensetzung des Gesteins einen

guten Anhaltspunkt.

Die in den Ölgebieten vorkommenden Gesteine bestehen ~~meistens~~ zum grössten Teil aus über 98% Quarz. Aus diesem Grunde wird bei der mineralogischen Untersuchung zur Kennzeichnung der Schichten von den sogenannten schweren Mineralien ausgegangen. Dies sind die Mineralien, die ein höheres spez. Gewicht haben als Bromoform (spez. Gew. 2,895), mit dem die Trennung zwischen "schweren" und übrigen Mineralien bewerkstelligt wird.

Um alle Gesteinsarten untersuchen zu können werden die Gesteine in einheitlicher Weise vorbehandelt. Dabei wird das Gestein zerstossen; die Teilchen <20 μ werden abgeschlämmt und die restlichen Mineralien mit verdünnter Salzsäure und Salpetersäure behandelt.

Nach der Trennung mit Bromoform wird aus der schweren Fraktion des Gesteins ein Streupräparat bereitet, das unter dem Polarisationsmikroskop untersucht wird. Der Prozentsatz der verschiedenen schweren Mineralien wird durch Zählung ermittelt.

Eine bestimmte Zusammensetzung der schweren Fraktionen des Gesteins wird als schwere-Mineralien-Assoziation bezeichnet. In einer bestimmten Schicht bleibt die schwere-Mineralien-Assoziation binnen gewissen Grenzen, sogenannten "zufälligen Schwankungen", konstant.

Die Veränderungen in der mineralogischen Zusammensetzung der Mineralassoziationen in einem vertikalen Profil werden als Leitzonen für die Korrelation von Erdschichten benutzt. Dabei wird unterschieden zwischen "provinzialen Sukzessionen" und "provinzialen Wechseln". Auf provinzialen Sukzessionen basierte ^{Schwere} Mineralienzonen können über ein weites Gebiet Anwendung finden. Die durch provinziale Wechsel in der mineralogischen Zusammensetzung entstandenen Zonen haben nur lokale Bedeutung. Diese können jedoch für Korrelation von Schichten in einem bestimmten Ölfeld wichtig sein.

2) Bohrungen im Osten der Niederlande.

In den vergangenen zwei Monaten wurden die Bohrungen S.W.Losser 2 und Deuringen ² auf schwere Mineralien untersucht. Die Ergebnisse werden in kurzem berichtet werden. Die in diesen Bohrungen nachgewiesenen schweren-Mineralienzonen entsprechen dem Resultat früher geprüfter Bohrungen.

Da bisher die geprüften Bohrungen sich nur auf kleine Teile des Gesamtprofils des Mesozoikums be-

zogen, kann eine Folgerung über die vertikale Lage der schwere-Mineralienzonen erst abgegeben werden wenn das ganze Profil untersucht worden ist.

II-A-3. SEDIMENT-PETROGRAPHISCHE FORSCHUNG.

Diese umfasst zwei Untersuchungen, nämlich nach

- 1° der Textur und Struktur von Sedimentgesteinen;
- 2° der Korngrösse von Sedimenten.

Zweck dieser Untersuchungen ist, zu prüfen ob die Mikrostruktur- und -textur und die Korngrösse von Sedimenten die Umstände, unter denen das Sediment entstanden ist, andeuten.

Die Gesteine, in denen das Öl sich ansammelt, bestehen grösstenteils aus Sanden, die sich entweder auf dem Lande oder im Meer nahe an der Küste abgelagert. Kommen in einer Bohrung immer marine Tiefwasserablagerungen vor, so ist die Möglichkeit, dass sich in der Umgebung dieser Bohrung Küstenablagerungen und also Ölspeichergesteine befinden, sehr gering. Findet man jedoch in der Bohrung Deltasedimente vor, so ist die Möglichkeit der Anwesenheit eines porösen Gesteins gross. Wenn Fossile anwesend sind können die Küsten- und Landablagerungen meistens daran erkannt werden. Da jedoch Landablagerungen wenig oder keine Fossile enthalten, sind dabei andere Kennzeichen notwendig.

Zu 1. Untersuchung nach der Textur und Struktur von Sedimentgesteinen.

Diese erfolgt mittels Dünnschliffe der Gesteine. Sie ist seit 1940 wegen Personalmangel nur in sehr langsamem Tempo vorgeschritten.

Zu 2. Untersuchung nach der Korngrösse von Sedimenten.

Von rezenten Sedimenten, deren Ablagerungsumstände bekannt sind, wird die Korngrösseverteilung bestimmt und graphisch verarbeitet.

Die Untersuchung kann jedoch nur erfolgreich sein wenn von verschiedenen Sedimentationsgebieten mehrere Muster untersucht werden. Aus vereinzelt Mustern wird nämlich fast nie eine Folgerung gezogen werden können, da die Ablagerungsumstände innerhalb bestimmter Grenzen schwanken und bestimmte Formen unter verschiedenen Umständen auftreten können.

Auch diese Untersuchung ist aus denselben Gründen wie die Dünnschliffuntersuchung stark verzögert und wird nur weitergeführt wenn zwischen anderen Untersuchungen Zeit übrig bleibt. Insoweit Resultate bekannt sind können jedoch verschiedene Typen Sedimente unterschieden werden.

Nur die Korngrößenuntersuchung für die Röntgenprüfung von Sedimenten in bezug auf die Ölmuttergesteinfrage (siehe II-A-1) findet regelmässig statt. Monatlich werden etwa 5 Muster auf 2 und 0,5 μ abgeschlämmt. Diese Fraktionen werden zur Röntgenuntersuchung an Herrn Dr. Favejee in Wageningen weitergeleitet.

II-A-4. BESTIMMUNG DER AUSBEUTE AN GEWINNBAREN ÖLEN AUS ÖLFÜHRENDEN SCHICHTEN.

1. Eigenschaften von ölführenden Schichten.

- a) Prüfung des Einflusses des elektrischen Widerstandes der Schicht und der Spülung auf den SP-Effekt.

Wie bereits in unserem vorigen Bericht erwähnt, ist es nötig über Schichten verschiedener Struktur zu verfügen; man kann dadurch gleichzeitig ein Unterschied in elektrischem Widerstand finden, dessen Einfluss auf den SP-Effekt dann gemessen werden könnte. Diese unterschiedlich strukturierten Schichten können, wie uns bereits aus früheren Messungen bekannt war, synthetisch erhalten werden, und zwar einerseits aus Flusssand oder Staubsand, andererseits aus einer Mischung von Flusssand und 20% Quarzmehl. Für unsere Messungen ist es jedoch nötig über die verschiedenen Schichten in einer solchen Form zu verfügen, dass sie in der Mitte mit einem Bohrloch versehen werden können. Es wurde deshalb versucht die betreffenden synthetischen losesandigen Schichten zu verfestigen. Versuche mit Polyvinylharz oder Polyvinylharz mit Nitrozellulose waren früher bereits erfolglos geblieben; diese Schichten hatten keine genügende mechanische Festigkeit. Aluminiumzement (7% auf Sand) ergab wohl genügend feste Schichten mit Flusssand, aber nicht mit Staubsand. Ausserdem gab die mit Zement verfestigte Schicht immer Salze ab, welche die Leitfähigkeit inkonstant machten. Auch bewähre Kauritlein als Zusatz zu Staubsand sich als ungeeignet zur Erzielung einer ausreichenden mechanischen Festigkeit. Eine brauchbare Verfestigungsweise war also noch nicht gefunden.

Aus diesem Grunde wurde beschlossen zu ver-

suchen natürliche Schichten zu finden, die infolge ihrer Strukturdifferenz einen genügend verschiedenen elektrischen Widerstand aufwiesen. Bei Prüfung vieler Muster stellte sich heraus, dass Oberkirchner und Bentheimer Sandstein dieser Anforderung entsprachen. Der spezifische Widerstand einer 1%-igen NaCl-Lösung in Oberkirchner Sandstein betrug $747 \Omega \times \text{cm}$ in Bentheimer Sandstein $388 \Omega \times \text{cm}$. Die Porosität ersteren Sandsteins betrug 20,1%, die des letzteren 24,7%, die Permeabilitäten betragen 20 bzw. 2000-3000 Millidarcy. Es sind jetzt von diesen Sorten runde Steine mit einem Bohrloch von 10 cm Durchmesser in der Mitte in Bestellung, an denen wir den SP-Effekt messen werden.

- b) Untersuchungen nach den physikalischen Eigenschaften von Tonmassen und von Kernmustern, herrührend von Bohrungen aus den östlichen Niederlanden und von Kernmustern, herrührend aus dem südlimburgischen Minengebiet.

Die Verarbeitung der experimentellen Resultate der im vorigen Monatsbericht beschriebenen Versuchsfolge, bei der der elektrische Widerstand und die Porosität verschiedener Tongattungen als Funktion des Druckes gemessen wurden, ist praktisch beendet; im Laufe des nächsten Monats wird darüber ein Bericht veröffentlicht werden. Es handelt sich dabei u.a. um die Frage, wie sich erklären lässt, dass der elektrische Widerstand von Tonmassen unabhängig ist von der Tiefe, während doch zu erwarten wäre, dass dieser durch Komprimierung je nach der Tiefe zunehmen wird.

Es wurde nun gefunden, dass die Porosität bei Komprimierung abnahm, während der elektrische Widerstand tatsächlich zunahm, wie aus untenstehender Tabelle ersichtlich.

Pontischer Ton			Tjebbe Ton			Miri Ton		
Druck auf den Ton in kg/cm^2	Porosität in %	Spez. Widerstand bei 25°C in $\Omega \times \text{cm}$	Druck auf den Ton in kg/cm^2	Porosität in %	Spez. Widerstand bei 25°C in $\Omega \times \text{cm}$	Druck auf den Ton in kg/cm^2	Porosität in %	Spez. Widerstand bei 25°C in $\Omega \times \text{cm}$
0	60,4	337	59	40,1	1350	39	28,4	1388
515	17,3	2098	469	24,9	4076	469	15,2	3345
928	13,8	3792	1061	18,7	1428	1078	12,2	8795

Daraus müsste also folgen, dass der elektrische Widerstand von Tonschichten mit zunehmender Tiefe auch ansteigen würde. Trägt man jedoch dem Temperaturgradienten (etwa 3°C pro 100 m.) Rechnung, so stellt sich heraus, dass die Widerstandszunahme infolge des höheren Druckes auf grösserer Tiefe eben durch die Widerstands-

abnahme als Folge der höheren Temperatur kompensiert wird.

Weiter wurde an Hand der Versuchsergebnisse geprüft inwiefern die bekannte hydrodynamische Setzungstheorie von von Terzaghi noch für Setzungen unter den von uns angewandten hohen Beanspruchungen gilt. Dies war nur teilweise der Fall. Für eine nähere diesbezügliche Auseinandersetzung sei jedoch auf den angezeigten Sonderbericht verwiesen.

Bei einer bereits im vorigen Monat angefangenen Prüfung eines Musters Schiefer aus dem Karbon der Staatsgrube "Maurits" (460 m.- NAP) ergab sich, dass der spezifische Widerstand bei 25°C unter einem Druck von 967 kg/cm² 12010 Ω^{cm} betrug. Das Porenvolumen betrug 3%. Während also der elektrische Widerstand von derselben Grössenordnung war wie die der oben genannten komprimierten Tone erwies sich die Porosität als bedeutend geringer. Die Schichtrichtung verhielt sich bei diesem Muster senkrecht zu der Richtung, in der komprimiert wurde.

Aus einem zweiten Muster (500 m.- NAP, etwa 5 m. über Domina Niveau) aus der Staatsgrube "Maurits" wurden zwei zylindrischen Stücke ausgeschnitten, eins wobei die Schichtrichtung mit der Achse des Zylinders parallel lief (Muster a) und ein zweites (b) bei dem die Schichtrichtung einen Winkel von 45° zu der Achse hatte. Das Versuchsstück a hatte einen spezifischen Widerstand von 7065 Ω^{cm} bei 1253 kg/cm² und eine Porosität von 4,6%; das Stück b hatte einen spezifischen Widerstand von 10200 Ω^{cm} bei einem Druck von 1200 kg/cm² und eine Porosität von 6,5%. Der Unterschied in Porosität könnte im Zusammenhang mit den früher ausgeführten Untersuchungen darauf hinweisen, dass der Widerstand von Muster a grösser wäre als von Muster b. Das Entgegengesetzte ist jedoch der Fall. Vorläufig ist daraus zu schliessen, dass die Schichtung einen deutlichen Einfluss auf den elektrischen Widerstand hat. Jetzt werden Muster gemessen, welche aus einem grossen Muster angefertigt worden sind, und deren Schichtrichtung bei dem einen Muster senkrecht auf den Zylinder stand und bei dem anderen in der Richtung der Achse.

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

Die im vorigen Bericht angezeigten definitiven Messungen zur Bestimmung des Widerstandes, den Öl und Gas bei gleichzeitiger Strömung durch poröse Gesteine erfahren, wurden angefangen mit einem 50 cm langen Kern, dessen Permeabilität, mit Luft gemessen, 2200 x 10⁻¹¹ cm² +) betrug.

+) Dies ist ein von uns eingeführtes Mass für die Permeabilität, ausgedrückt in o.g.s. Einheiten, die wir dem im vorigen Bericht erwähnten, besonders in den Vereinigten Staaten üblichen Millidarcy vorziehen. Für die Umrechnung gilt, dass 1 x 10⁻¹¹ cm² praktisch gleich 1 Millidarcy ist.

Die Oberfläche des Durchschnitts war 10.9 cm^2 , die Porosität 22.2 %. Der Kern wurde gut evakuiert und danach allig mit Paraffinöl P 34 ($\eta_{25^\circ} = 0.306$ Poise) gesättigt.

Dem auf diese Weise mit Öl gefüllten Kern werden nun Öl und Gas zugesetzt. Die Geschwindigkeit, mit der das Paraffinöl zugegeben wurde, betrug $0.00232 \text{ cm}^3/\text{Sek.}$, und die Geschwindigkeit, mit der die Luft dem Kern zugesetzt wurde, betrug $0.00366 \text{ cm}^3/\text{Sek.}$, berechnet bei 1 Atm. Druck des Gases. Das hieraus berechnete Gas : Öl - Verhältnis wird also 1.25. Der Kern wurde mit einer Geschwindigkeit von 1 Umdr./Min. um seine Längsachse in horizontaler Richtung gedreht. Nach etwa vier Wochen, in denen der Apparat immer noch ein wenig verbessert wurde, wurde eine nahezu stationäre Lage erreicht, wobei also die Gas- und Öleinfuhr den aus dem Kern austretenden Gas- und Ölmengen gleich waren.

Der Druck, der nötig war um Gas und Öl mit der obenerwähnten Geschwindigkeit durch den Kern hindurchzuführen, betrug 13.6 cm Quecksilber.

Für die Sättigung wurde ein Wert von 82 % gefunden; es sei jedoch bemerkt, dass wir nach Abschluss der Versuchsfolge noch einige kleine Korrekturen auf diesen Sättigungswert anbringen werden müssen. Bei diesem Sättigungswert und dem eingestellten Druckgradienten wurde eine Ölpermeabilität von 56.6 % des ursprünglichen Wertes und eine Gaspermeabilität von 0.042 % des ursprünglichen Wertes gefunden.

Schliesslich sei noch erwähnt, dass wir noch 2 analoge Apparaturen konstruieren, damit wir die Versuche beschleunigen können. Die vorhandene Apparatur musste mit Rücksicht auf die geringen Mengen verfügbaren Quecksilber abgeändert werden.

II-A-5. VERBESSERUNG DER ÖLAUSBEUTE ÖLFÜHRENDER SCHICHTEN DURCH VERDRÄNGUNG RESTLICHEN ÖLES DURCH WASSER.

Wie im vorigen Monat mitgeteilt, haben wir die Versuche zur Bestimmung der Ölausbeute bei Verdrängung von Öl durch Wasser angefangen mit Kernen aus natürlichem Sandstein, die mit Kerosin gefüllt waren¹⁾. Diese wurden vertikal aufgestellt und darauf wird das Wasser unten in den Kern eingeführt. Hier soll eine unrichtige Zahl im vorigen Monatsbericht korrigiert werden: die von uns eingestellte Geschwindigkeit der Wasserfront betrug 17.4 m/Jahr (berechnet als ob das ganze Öl aus dem Kern verdrängt wurde).

¹⁾ Das benutzte Kerosin hatte eine Grenzflächenspannung gegen Wasser von 35.9 Dynen/cm.

Es stellte sich heraus, dass nach etwa $5\frac{1}{2}$ Tag die erste Wassermenge durch den (49,8 cm langen) Kern erschien, wobei 52,5% des vorhandenen Kerosins gefördert wurde. Die daraus berechnete wirkliche Geschwindigkeit der Wasserfront im Kern wird dann 33 m pro Jahr. Nach dem Erscheinen der ersten Wassermenge liessen wir noch während 6 Tage Wasser durch den Kern strömen. Dabei ist noch etwa $\frac{3}{4}$ % des vorhandenen Kerosins nachgefördert. Die Gesamtausbeute betrug also gut 53%. Der Versuch wurde danach unterbrochen und der Kern mit Aceton extrahiert. Dabei wurde sowohl Wasser wie Kerosin entfernt. Nach sorgfältigem Trocknen und Evakuieren wurde der Kern wieder mit Kerosin gefüllt zur Duplizierung des ersten Versuchs, um die Zuverlässigkeit der angewandten Methodik zu überprüfen. Die im vorigen Monatsbericht erwähnte theoretische Berechnungsweise wurde auf die Verdrängung des Öls aus obengenanntem Kernmuster angewandt. Der gefundene mathematische Wert war jedoch mehrdeutig und also physikalisch unbrauchbar. Es ergab sich, dass dies zurückzuführen ist auf die Tatsache, dass die gebrauchten Differentialgleichungen am fernsten Punkt den die Wasserfront im Kern erreicht, nicht anwendbar sind. Eine Erörterung der Bewegung der Wasserfront durch den Kern brachte die richtige Lösung des Problems, die quantitativ zufriedenstellend mit den experimentellen Resultaten übereinstimmt. Auf diese Weise kann also der Verlauf der Produkte in wasserführenden Schichten grundsätzlich berechnet werden.

II-A-6. DAS AUFFINDEN EINES ERSATZMITTELS FÜR ZEMENT ZUM ABDICHTEN DES BODENS VON BOHRLÖCHERN.

Wegen Personalmangel wurde an diesem Gegenstand nicht gearbeitet.

II-A-7. VERBESSERUNG VON DICKSPÜLUNG UND UNTERSUCHUNG VON TON AUF DIE VERWENDUNGSMÖGLICHKEIT FÜR DICKSPÜLUNG.

Es sei daran erinnert, dass die vorliegende Untersuchung darauf gerichtet ist mit Barit erschwerte Spülungen zusammenzustellen mit einer längeren Lebensdauer als gewöhnliche Baritspülungen, durch Zusatz von Stoffen, welche die Tonaufnahme während der Bohrung verhindern. Zu prüfen ist der Einfluss von Quebracho auf die Lebensdauer und auf die übrigen Spülsigenschaften.

Es wurden zunächst eine Anzahl Spülungen mit Pontischem Ton (aus Rumänien) zusammengestellt, die nicht mit Barit erschwert waren und denen 10, bzw. 15 und 20% Quebracho zugesetzt worden waren. Es ergab sich, dass die Viskosität dieser Spülungen einen für die Bohrpraxis sehr guten Wert hatte, während diese Spülungen auch ein

geringeres tonaufnehmendes Vermögen hatten als die Spülungen ohne Quebracho. Danach sind Spülungen zusammengestellt, welche neben Quebracho Barit enthalten. Das spezifische Gewicht dieser erschwerten Spülungen betrug 1,805. Einige Eigenschaften von einem Teil der bereiteten Spülungen findet man in untenstehender Tabelle.

Zusammensetzung der Spülung	"Top-settling" in 24 St. 1)	Sedimentbildung 2)	Tonaufnehmendes Vermögen	Viskosität in cm^2
30% Ton, 10% Quebracho und Barit bis S.G. 1,80	2%	keine	16%	9
30% " , 15% " " " " " 1,80	1%	"	14%	10
30% " , 20% " " " " " 1,80	1%	"	9%	35
20% " , 20% " " " " " 1,80	6%	"	10%	3

- 1) Unter "top settling" versteht man die Konzentrierung des suspendierten Materials im unteren Teil der Säule. Die Länge der klaren Flüssigkeitssäule im oberen Teil, im Vergleich zu der Gesamtlänge der Flüssigkeitssäule, in Prozenten ausgedrückt, ergibt die aufgeführten Zahlen.
- 2) Darunter wird die Bildung eines Sedimentes am Boden des Gefässes verstanden.

Das tonaufnehmende Vermögen wird durch Rühren der Spülung mit Stückchen Ton unter festgesetzten Bedingungen bestimmt. Durch Vergleich der während einer bestimmten Zeit in eine Blindspülung aufgenommenen Tonmenge mit der in eine Quebrachospülung aufgenommenen Menge erhält man dann die Werte für das tonaufnehmende Vermögen der Quebrachospülung.

Aus der Tabelle ist ersichtlich, dass die Eigenschaften dieser Spülungen in jeder Hinsicht als gut zu bezeichnen sind; nur die Viskosität der Spülung mit 30% Ton und 20% Quebracho ist ziemlich hoch, so dass man in diesem Falle besser eine 20% Ton und 20% Quebracho enthaltende Spülung verwenden kann.

Das Abdichtungsvermögen dieser Spülungen (d.h. das Vermögen schnell einen wenig Wasser durchlassenden Tonkuchen auf einer porösen Wand zu bilden) bewährte sich bei Messung als ausgezeichnet.

Es soll noch eine Eigenschaft der Spülung besonders untersucht werden, nämlich die "fluffiness", d.i. die Eigenschaft, Gas mehr oder weniger in der Spülung festzuhalten. Ist diese zu gross, so geht das spezifische Gewicht zu stark zurück und ist die Spülung also unbrauchbar.

Danach werden wir noch einige andere Stoffe als Quebracho als Zusatz prüfen, damit die beste Lösung unserer Frage erzielt wird.

004545

- 17 -

II-A-8. THEORETISCHE UNTERSUCHUNG NACH DER VISKOSITÄTS-
UND TIXOTROPIE-ERNIEDRIGENDEN WIRKUNG VON
CHEMIKALIEN AUF DICKSPÜLUNG.

An diesem Gegenstand wird wegen Personal-
mangel nicht gearbeitet.

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 ANTIMONTRICHLORID.

Extraktion verschiedener Grundstoffe mit Antimontrichlorid.

Im vorigen Monatsbericht wurde schon mitgeteilt, dass Antimontrichlorid ein ausgezeichnetes Extraktionsmittel ist, mit dem sogar Rückstandöle zu hochwertigen Produkten raffiniert werden können. Um einen Eindruck zu geben der Resultate welche mit Antimontrichlorid erreicht werden können, lassen wir untenstehend Ausbeute und Eigenschaften folgen des im Laboratorium aus entparaffiniertem und konzentriertem Lipe Pacura (Ungarn) Rückstand (39,4 Gew.% auf Pacura) durch Gegenstromextraktion in zwei Stufen mit 75 Vol.% Antimonchlorid bei 80° C erhaltenen Raffinats. Dieses Raffinat wurde mit 2 Gew.% Terrana bei 250° C nachbehandelt, wobei gleichzeitig zu einem Öl mit Viskosität $E_{50} = 18.5$ eingedickt wurde.

Eigenschaften:	Grundstoff:	Mira-Sol Raffinat:	
		vor Behandlung mit Erde:	nach Behandlung mit Erde und Konzentration:
Dichte (d 25/4)	0.940	0.877	0.895
Viskosität (E 50° C)	27.2	6.1	18.5
Viskositätsindex (V.I.)	+ 47	+ 91	+ 76
Viskositäts-Dichte-Konstante (Viscosity Gravity Constant = V.G.C.):	0.883	0.820	0.820
Conradson Kohleprobe (Conradson Carbon Test = C.C.T.):	5.3	0.22	0.40
Fließpunkt (° C)	- 19	- 16	
Farbe Union	--	4½	4
B.A.M.-Oxydationsprobe (British Air Ministry):			
Viskosität 100° F (Poisen)			
vor Oxydation	--	--	2.67
nach Oxydation	--	--	3.66
Verhältnis	--	--	1.37
Ramsbottom Koksanzahl (Ramsbottom Coke Number = R.C.N.):			
vor Oxydation	--	--	0.38
nach Oxydation	--	--	1.12
Ausbeute (Gew.%)	100	49.5	26.5

1,5 Gew.-%
7 hbr.

Für ein Grundstoff wie Lisse Pacura Rückstand sind die Oxydationsbeständigkeit und die übrigen Eigenschaften des eingedickten Mira-Sol Raffinats als sehr gut zu bezeichnen.

Als neue Grundstoffe werden Ostmark und R.A.G. Destillate und Rückstände untersucht werden.

Die Berichterstattung betreffend die Versuche mit der Apparatur zur Prüfung der Misch- und Absatzprobleme und der Frage der Rückgewinnung des Antimonchlorids wird wegen Erkrankung des Berichterstatters auf den nächsten Monat verschoben.

II-B-2. QUALITÄTS- UND AUSBEUTESTEIGERUNG VON HOCHWERTIGEN SCHMIERÖLEN DURCH PERKOLATION ÜBER SELEKTIVEN ADSORPTIONSMITTELN.

4 Verb
Obwohl die Versuche in semitechnischem Maszstab wegen Personalmangel vorläufig eingestellt werden mussten, wollen wir zur Orientierung doch einige Mitteilungen machen und zwar an Hand der bereits früher erhaltenen Resultate bei der Perkolation von Altöl über weissen Bintan Bauxit, der vorher auf 500° C getrocknet worden war.

Diese Versuche wurden in einem Laboratoriumsapparat ausgeführt, der aus einer dickwandigen Eisensäule bestand, (inn. \varnothing 4.4 cm, Länge 50 cm, Inhalt etwa 750 cm³ = 700 g Bauxit).

Das benutzte Schmieröl (TMC 2631) wurde vor der Perkolation benzinfrei gemacht und zentrifugiert zur Entfernung der größten Bestandteile wie Kohle, Schlamm und dgl. Nach der Perkolation - welche bei 260° C erfolgte mit einer Geschwindigkeit von 470 g/St. - wurde das Öl in Fraktionen von 700 cm³ aufgefangen, wovon die Farbe K_{53} (Extinktionskoeffizient bei 5300 Å) und Verseifungszahl bestimmt wurden. Zur Orientierung sei bemerkt, dass Farbe Union 6 etwa $K_{53} = 2$ entspricht und Union 8 etwa $K_{53} = 3.5$ gleich ist; die Säurezahl der Fraktionen ist kleiner als 0.05.

Resultate:

Fraktion	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Farbe (K_{53})	0.60	1.72	2.88	6.4	13.7	16.7	20	22	24	28
Verseifungszahl	<0.1	--	<0.1	--	<0.1	0.33	0.48	-	-	0.48

An regenerierte Motoröle werden jetzt keine Anforderungen in bezug auf die Farbe gestellt; die Anforderung für die Verseifungszahl heisst < 0.5, für die Säurezahl < 0.2. Diesen Ansprüchen genügen alle Fraktionen, so dass man insgesamt noch weiter

perkolieren könnte, bevor man zur Regeneration schreitet.

Nach Regeneration des Bauxits durch Brennen mit Luft wurden bei der folgenden Perkolatation ähnliche Resultate erhalten.

Aus obigen Zahlen kann man sich ein Bild davon machen was mit Bauxitraffinage als erreichbar zu betrachten ist. Wie bereits gesagt soll die Regeneration in semitechnischem Maszstab noch verbessert werden.

II-B-3. VERBESSERUNG VON EXTRAKTIONSVERFAHREN.

Verbesserung der Absetzgeschwindigkeit von Emulsionen: das Absetzen von Mira-Sol-Ölemulsionen.

Zuerst wollen wir noch einige Einzelheiten geben über die im vorigen Monatsbericht beiläufig erwähnte Tatsache, dass die Absetzgeschwindigkeit von Emulsionen durch Razirkulation einer der Phasen sehr bedeutend beeinflusst werden kann.

Versuche in unserer semitechnischen Misch- und Absetzapparatur erwiesen nämlich, dass das Mira-Sol-Verfahren an der langen Absetzzeit scheitern könnte, falls diese sich nicht verbessern lässt, denn im allgemeinen entstanden bei Extraktion von Rückstandölen mit $SbCl_3$ Emulsionen, deren Absetzzeit zu lang ist bevor die Trennung in zwei Phasen vollkommen ist.

Die Absetzung wurde deshalb im Laboratorium bei der Extraktion von Irak-Rückstand mit 60 Vol.% $SbCl_3$ bei $80^\circ C$ eingehend studiert. In dieser Emulsion ist die Raffinatphase dispers. Nun wird die Absetzgeschwindigkeit einer Emulsion u.a. von der Viskosität der kontinuierlichen Phase abhängig sein. Ist diese niedrig, so ist die Absetzgeschwindigkeit gross. Da bei der Mira-Sol Extraktion die Extraktphase die viskosere ist, wird man Emulsionen anstreben müssen in denen diese Phase die disperse ist. Wie schon oben erwähnt, ist jedoch beim angewendeten Mira-Sol-Öl Verhältnis, das man mit Hinsicht auf die Eigenschaften des Raffinats verwenden muss, die Raffinatphase dispers. Es ist also eine Manipulation auszuführen, die zum Zweck hat die Dispersion von der Raffinatphase in die Extraktphase zu bringen. Es liegt auf der Hand der Emulsion hierzu eine Sondermenge Raffinatphase zuzusetzen. Dies kann ohne Beschwerde stattfinden weil die Gleichgewichtslage durch Vermehrung der Phasen nicht zerstört wird.

Um festzustellen wie die Absetzgeschwindigkeit vom Verhältnis Raffinatphase-Extraktphase in der Emulsion abhängig ist, wurde eine Anzahl Versuche angestellt, bei denen diese Phasen in wechselnden Verhältnissen in Schüttelzylindern emulgiert wurden. Die Ergebnisse sind in untenstehendem Diagramm dargestellt, in dem die Zeit in der die Hälfte der Emulsion sich gesetzt hat (Halbwertszeit) gegen das Vol. % Extraktphase in der Emulsion ausgetragen wurde.

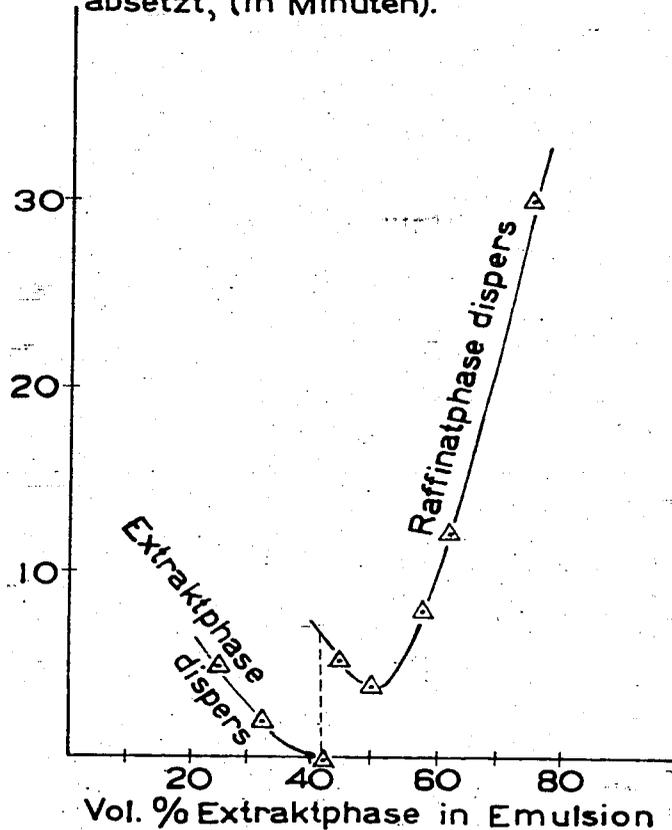
Monatsbericht Nr. 2

(Mai 1943)

II_B_3

Abb. 1

Zeit, in der die Hälfte der Emulsion sich absetzt, (in Minuten).



Man erhält zwei Kurven, welche für Emulsionen gelten, in denen respektive Extrakt- und Raffinatphase dispers sind. Im Gebiet wo die Dispersion von der Raffinatphase in die Extraktphase übergeht, betragen die Absetzzeiten nur einige Sekunden sobald die Extraktphase dispers ist.

Zum Vergleich sei bemerkt, dass die Halbwertzeit der Absetzung einer Emulsion, durch Extraktion von Irak Rückstand mit 60 Vol.-% SbCl_3 erhalten, unter diesen Bedingungen etwa 15 Minuten beträgt. In dieser Emulsion ist das Vol.-% Extraktphase etwa 65.

Erniedrigung dieses Prozentsatzes zu 40, dadurch dass vor der Extraktion dem Irak-Rückstand 90 Vol.-% Raffinatphase zugesetzt wird, sollte also eine bedeutend schnellere Absetzung verursachen. Dies war tatsächlich der Fall.

Die Versuche werden nunmehr in der semitechnischen Misch- und Absetzapparatur fortgesetzt, wobei durch Rezirkulation der Raffinatphase die Absetzzeit auf ein Minimum beschränkt werden wird. Diese Versuche sind jetzt im Gang.

II-B-4. KONSTITUTIONSERMITTLUNG VON MINERALÖLEN DURCH SPECTRALANALYSE.

1. Abh.
1. Teil

Die für die Raman-Analyse der im vorigen Bericht genannten Kohlenwasserstoffsysteme ausgearbeitete Methode ermöglicht es nahezu alle durch analytische Rektifikation nicht zu trennende Fraktionen bis zu etwa 110°C von aus Paraffinen und 6-Ring-Naphtenen bestehenden Kohlenwasserstoffgemischen zu analysieren. Nur für das bei etwa 90° -siedende System: 2.3-Dimethylpentan - 2-Methylhexan - 3-Methylhexan wurde keine Analysenmethode ausgearbeitet. Bei einer vorläufigen Prüfung der Raman-Spektren dieser Kohlenwasserstoffe stellte sich nämlich heraus, dass bei diesem System grosse Schwierigkeiten zu erwarten sind, so dass eine weitere Bearbeitung aufgeschoben wurde bis tatsächlich Bedürfnis an einer Analysenmethode für diese Fraktion vorliegen würde.

Die bei höherer Temperatur siedenden Fraktionen werden im allgemeinen zu viel Komponenten enthalten als dass eine Raman-Analyse einer vollständigen Fraktion noch Aussicht auf Erfolg geben könnte. Allerdings wäre es in diesem Gebiete möglich Analysenmethoden auszuarbeiten für bestimmte Gemische, wenn dies irgendwie von Interesse wäre. So werden z.B. Gemische von isomeren Dimethylcyclohexanen in Bearbeitung genommen werden. Die dazu benötigten reinen Komponenten werden augenblicklich bereitet.

In der Berichtsperiode wurde also an erster Stelle die Untersuchung der im vorigen Bericht genannten Rhenania Spaltdestillatfraktionen in Angriff genommen;

004551

- 23 -

darüber werden zu seiner Zeit in den Rhenania Monatsberichten nähere Mitteilungen gemacht werden. Weiter wurde bei der Hinüberbringung der Apparatur nach einem anderen Raum die Gelegenheit benutzt die Apparatur an einigen Stellen zu verbessern.

Als Beispiel der Methodik für die Analyse einer Fraktion folgt hier kurzgefasst die Analysenmethode des bereits früher genannten Systems: Methylcyclohexan (Sdpkt. 100.5°, $n_D^{20} = 1.4250$) : 2.2.4-Trimethylpentan (Sdpkt. 99.5°, $n_D^{20} = 1.3916$) : n-Heptan (Sdpkt. 98.4°, $n_D^{20} = 1.3877$), das wegen der geringen Differenz in Flüchtigkeit durch Destillation nicht zu trennen ist.

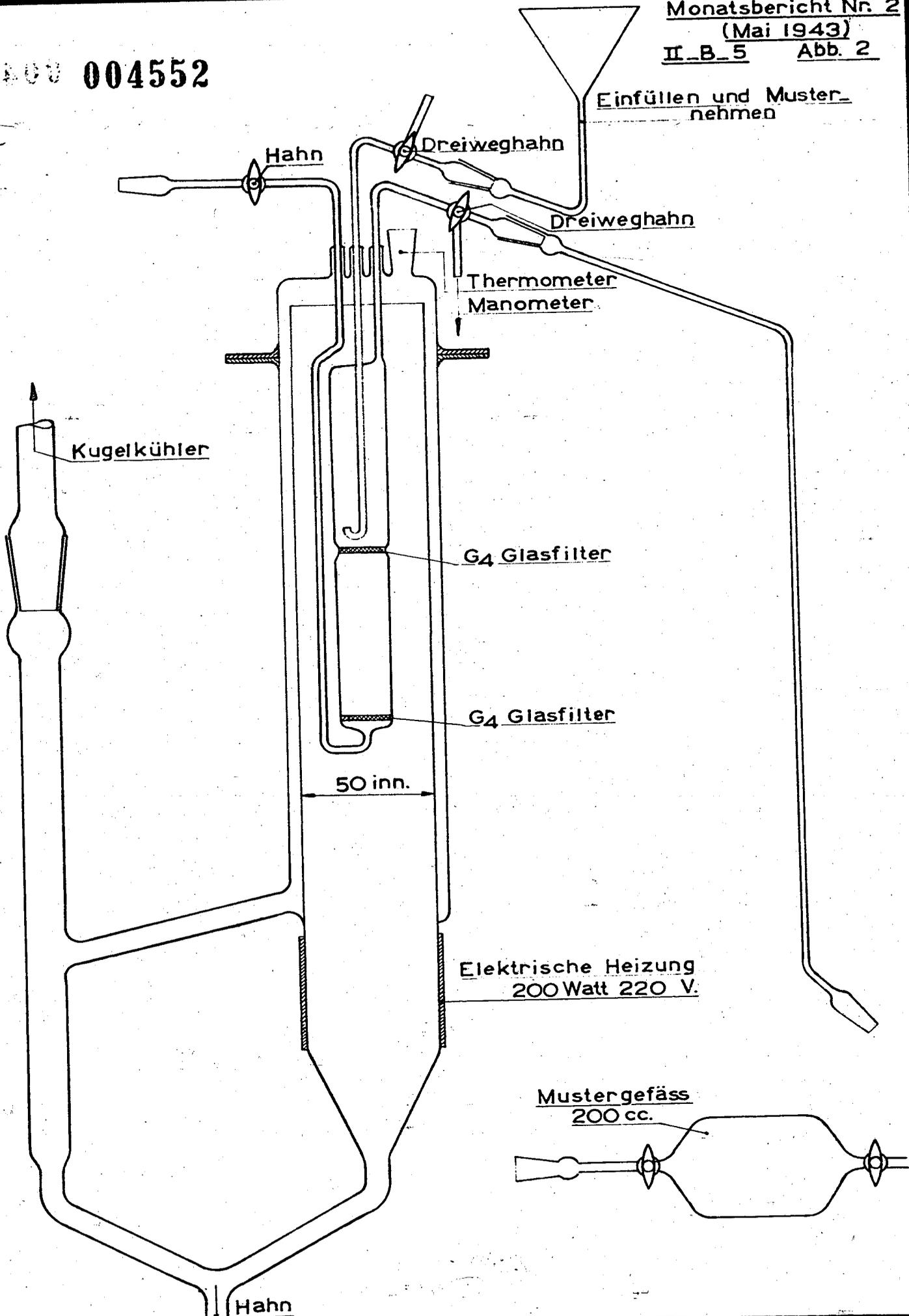
Das Raman-Spektrum von Methylcyclohexan hat eine scharfe intensive Linie bei einer Frequenz von 766 cm^{-1} , das von 2.2.4-Trimethylpentan bei 743 cm^{-1} ; n-Heptan hat jedoch in seinem Raman-Spektrum keine einzige Linie, die genügend intensiv ist und nicht mit Linien anderer Spektren zusammenfällt. Aus diesem Grunde wird für die Analysenmethode des Dreikomponentensystems ausser dem Raman-Spektrum auch der Brechungsindex des Gemisches benutzt.

Nimmt man für die Zusammensetzung eines Gemisches einen Punkt in einem Dreieckdiagramm an, dessen Ecken die drei reinen Komponenten darstellen, so kann man darin eine Linie ziehen auf der alle Punkte liegen, die Zusammensetzungen mit dem gemessenen Brechungsindex angeben.

Die beiden gewählten Ramanlinien 766 cm^{-1} und 743 cm^{-1} liegen so dicht nebeneinander, dass sie nicht getrennt sind sondern eine Doppellinie bilden mit einem zweispitzigen Profil. Zur Messung der Intensitäten der einzelnen Linien ist dieses zweispitzige Profil zu analysieren. Dabei benutzt man die in den Spektren der einzelnen Komponenten gemessenen Profile der Linien. Aus dem Intensitätsverhältnis der beiden Linien kann man durch Multiplizierung mit einem konstanten Faktor das Konzentrationsverhältnis der Komponenten ableiten. Der Wert dieses Faktors wurde aus einer Anzahl Eichaufnahmen von Gemischen mit bekannter Zusammensetzung bestimmt.

Die Gemische, bei denen die Konzentrationen von Methylcyclohexan und 2.2.4-Trimethylpentan das gefundene Verhältnis besitzen, kann man im Dreieckdiagramm auch mittels einer Linie darstellen. Der Schnittpunkt dieser und der zum gemessenen Brechungsindex gehörigen Linie gibt dann die Zusammensetzung des Gemisches an.

004552



II-B-5. MESSUNG VON GAS-FLÜSSIGKEITSGLEICHGEWICHTEN ZUR
BERECHNUNG VON FRAKTIONIERANLAGEN; DAS SAMMELN
VON DATEN ZUR ERHALTUNG EINES EINDRUCKS ÜBER DAS
VORKOMMEN UND DEN TRANSPORT VON GAS UND ÖL IN
TIEFLIEGENDEN ÖLSCHICHTEN.

Gas-Flüssigkeitsgleichgewichte von Kohlenwasserstoff-
Schwefeldioxyd-Gemischen.

benutzt!
abgelesen!
Im vorigen Monatsbericht wurde bereits bemerkt, dass zur Berechnung von Edeleanuanlagen einige Daten betreffend Gasflüssigkeitsgleichgewichte von Schwefeldioxyd-Paraffinen-Gemischen fehlen. Es wurde deshalb der Entschluss gefasst diese Gleichgewichte experimentell zu messen, sowohl an einigen aus reinen Komponenten zusammengestellten Systemen wie an einigen in der Praxis vorkommenden Benzin- und Kerosinfraktionen.

Vorgesehen ist jetzt die Untersuchung der durch Heptan, Dekan und Hexadekan mit Schwefeldioxyd und durch einige Raffinate und Extrakte mit Schwefeldioxyd gebildeten Systeme. Von besonderer Bedeutung sind die Löslichkeiten von Schwefeldioxyd unter Drucken von 1 und 6 Atm. und von Zimmertemperatur an bis 200° C.

Für die Messungen bei 1 Atm. ist die Apparatur, wovon Abbildung 2 einen Eindruck gibt, fertig gekommen und inzwischen aufgestellt.

In zwei über einander gestellten Räumen mit einem Glasfilter als Boden befindet sich der Kohlenwasserstoff. Es wird ein schwacher Strom Schwefeldioxyd durchgeleitet, indem die Temperatur mittels eines Dampfbaades konstant gehalten wird. Sobald nach einiger Zeit ein Gleichgewicht eingetreten ist wird ein Flüssigkeitsmuster aus dem oberen Raum genommen und der SO_2 -Gehalt bestimmt. Wenn nötig kann der Kohlenwasserstoffgehalt der zugleich vorhandenen Gasphase aus dem Gewichtsverlust des Kohlenwasserstoffes und der durchgeleiteten Schwefeldioxyd-Menge gefunden werden.

Mit den Messungen wird jetzt angefangen.

II-B-6. STUDIUM ZUR HERSTELLUNG HOCHWERTIGER SCHMIERFETTE
UNTER BERÜCKSICHTIGUNG DES EINFLUSSES DER KOMPO-
NENTEN UND DER ARBEITSBEDINGUNGEN.

1) Der Einfluss der Herstellungsweise auf die
Eigenschaften von Kalkfetten.

Wie schon im vorigen Monatsbericht erwähnt, konnten wir, als Ergebnis unserer Untersuchung in Laboratoriummaszstab, die folgenden allgemeinen Regeln aufstellen für den Einfluss der Kühlgeschwindigkeit, der Rührgeschwindigkeit und der Rührzeit auf die Eigenschaften von Kalkfetten. Je niedriger die Kühlgeschwindigkeit, je härter meistens das Fett. Variierung der Rührgeschwindigkeit hat nur einen geringen Einfluss auf das Fett, wenigstens wenn diese über einem gewissen Mindestwert liegt.

Verkürzung der Rührzeit gibt im allgemeinen ein härteres Fett; auch diese Rührzeit soll jedoch über einem gewissen Mindestwert liegen.

Diese Regeln wurden nun in Versuchen in semitechnischem Maszstab geprüft durch Ausrühren eines Fettes unter verschiedenen Bedingungen in einem Ausrührautoklav von etwa 100 Liter. Auch diese semitechnischen Versuche wiesen die Richtigkeit der oben genannten, im Laboratorium gefundenen Regeln nach, was die Brauchbarkeit unserer Standardfettkochmethode bestätigt.

Wir werden jetzt noch den Einfluss einiger anderer Faktoren prüfen.

2) Der Einfluss des Rezeptes auf die Eigenschaften
von Kalkfetten.

Als erstes Thema unserer Untersuchung nach dem Einfluss der Zusammensetzung der benützten Fettsäuren wurde der Einfluss der Jodzahl auf die Eigenschaften von Kalkfetten kontrolliert. Dazu wurden in der Standardlaboratoriumapparatur Fette aus verschiedenen Palmitin-Olsäuregemischen (Jodzahlen von 2 bis 90) gekocht. Die Fette werden momentan geprüft.

3) Kolloidchemische Untersuchung.

Mit einem speziell entworfenen, aus zwei Parallelplatten bestehenden Plastometer wird das rheologische Verhalten von Fetten bei niedrigen Schiebspannungen studiert. Kalkfette mit Ölen verschiedener Viskosität werden jetzt untersucht.

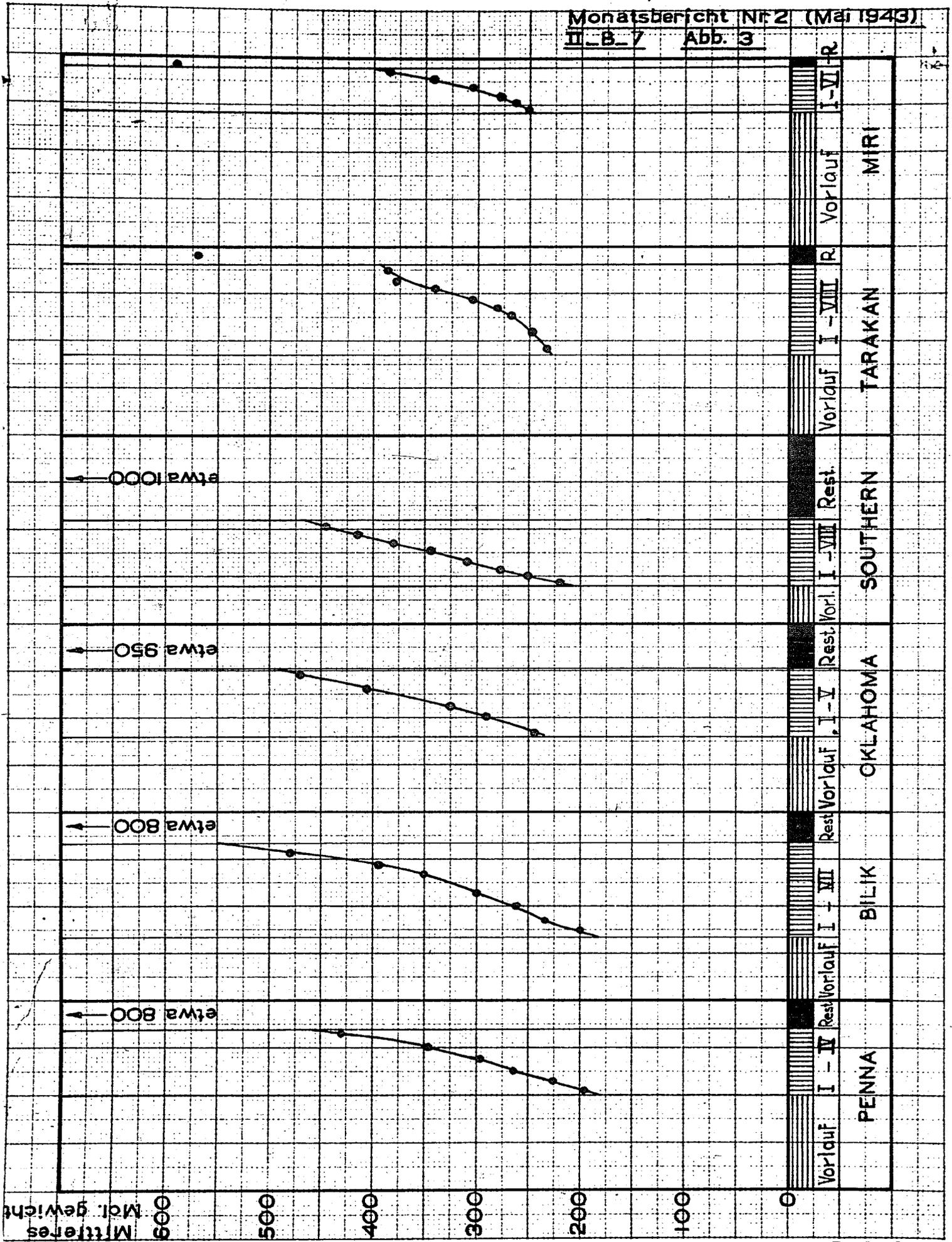
1. (Klein)
2. (Klein)

47!

0,60 (Klein)

004555

Monatsbericht Nr 2 (Mai 1943)
 II-B-7 Abb. 3



II-B-7. ENTWICKELN VON ANALYSEMETHODEN FÜR KOHLENWASSERSTOFF-
GEMISCHE AUS DEM SCHMIERÖLGEBIETE: GRUPIENANALYSE UND
STRUKTURANALYSE ZUR AUFLÄRUNG DER CHEMISCHEN KONSTI-
TUTION VON SCHMIERÖLEN.

1.) Sammlung repräsentativer Erdölfractionen.

Die sechs unserer Sammlung zugrunde gelegten Erdöle wurden mit Hilfe einer vorläufigen Ringanalyse der betreffenden Schmierölanteile aus einer viel grösseren Zahl zu unserer Verfügung stehender Öle gewählt. Paraffin-, Naphten- und Aromatgehalt der gewählten Öle zeigten folgende angenäherte Daten:

Erdöl	Gewichtsprozente Kohlenstoff in:		
	Paraffinketten	Naphtenringen	Aromatringen
Penna	72	20	8
Bilik	67	25	8
Oklahoma	60	25	15
Southern	45	30	25
Tarakan	35	35	30
Miri	30	30	40

Die Fraktionierungen der Penna-, Southern- und Tarakanöle wurden mit etwa 200 kg des Rohöls ausgeführt; um Arbeit und Material zu sparen mussten die fraktionierten Mengen der Bilik- und Oklahomaöle bis auf etwa 50 kg, die des Miriöles bis auf 75 kg verringert werden.

Jedes Öl wurde in sehr viele Fraktionen getrennt, die später an Hand der mittleren Molekulargewichte teilweise zusammengefügt wurden. Die definitive Sammlung besteht nun für jedes Öl aus:

- einer oder mehreren "Vorlauf"-Fraktionen;
- 6 bis 8 Gasöl- und Schmierölfractionen;
- dem Destillationsrückstand.

Eine Übersicht über die relativen Mengen der endgültigen Fraktionen und ihr mittleres Molekulargewicht gibt Abbildung 3.

Wie schon im vorigen Monatsbericht erwähnt, sind diese "natürlichen Fraktionen" im vorigen Jahr fertig gestellt worden, und sind wir schon längere Zeit beschäftigt mit der teilweisen und vollständigen Hydrierung dieser Fraktionen. Dabei hat sich nu folgendes herausgestellt:

- Die "vorsichtige, anfängliche Hydrierung" ist nur ausnahmsweise hinreichend um die Fraktionen völlig sauerstoff-, stickstoff- und schwefelfrei zu machen.

Für die fundamentelle analytische Arbeit werden wir daher als "Basis-Fractionen" solche wählen müssen, die einer weiteren partiellen Hydrierung unterworfen worden sind.

b) Die "vollständige Hydrierung" ist ebenfalls nur ausnahmsweise hinreichend um völlig aromatifreie Produkte zu bekommen. Wir prüfen jetzt drei Wege, um dieses Ziel zu erreichen:

1. Sulfonierung der "vollständig" hydrierten Fraktionen mittels 98 oder 100 prozentiger Schwefelsäure. Durch diese Behandlung kann der restliche Aromatgehalt völlig heruntergedrückt werden; eine zu gründliche Behandlung hat aber den Nachteil, dass auch Naphtene angegriffen werden, und überdies, dass die Summe von Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt merklich niedriger als 100 % wird.
2. Perkolation über feste Adsorbentia. Kieselsäuregel führte bei Pennafraktionen bald zum Ziel, versagte aber bei anderen Ölen. Wir prüfen jetzt Terrana für denselben Zweck.
3. Hydrierung mit einem grossen Überschuss an Nickelkatalysator. Hierbei stellte sich heraus, dass die vom Katalysator abfiltrierte Flüssigkeit völlig aromatifrei war; mit der vom Katalysator extrahierten Flüssigkeit (etwa 30 - 60 % der ganzen Ölmenge!) war das aber nicht der Fall. Unterlassung der Extraktion ist also ein Mittel um völlig aromatifreie Fraktionen zu bekommen; ein Teil der ursprünglichen, nicht-hydrierten Fraktion entzieht sich dabei aber der weiteren Analyse.

Weil die wirklich vollständige Hydrierung für die exakte Analyse unentbehrlich ist, sehen wir uns gezwungen, diesem Punkt noch völlige Aufmerksamkeit zu widmen.

2) Exakte Gruppenanalyse der Erdölfractionen.

Wie bereits erwähnt kann der Aromatgehalt bestimmt werden durch genaue Elementaranalyse der nichthydrierten und der vollständig hydrierten Fraktionen. Diese Elementaranalysen sind teilweise fertig.

Sind einmal die Elementaranalysen der vollständig hydrierten Fraktionen ausgeführt und die mittleren Molekulargewichte derselben bestimmt, so kann auch der Gehalt an Naphtenringen berechnet werden und ist (wenn bestimmte Annahmen gemacht werden über die Ringtypen der im hydrierten Öle vorhandenen Naphtene)

der Prozentsatz Kohlenstoff in Aromat-, Naphten- und Paraffinstruktur genau zu berechnen.

3) Prüfung und Verbesserung der Waterman-Ringanalyse.

Wie bekannt, stützt die "Waterman-Ringanalyse" unter Vermeidung der Hydrierung auf folgende Voraussetzungen:

- a. es ist möglich den Aromatgehalt des Öles eindeutig zu bestimmen aus Anilinpunkt, spezifischer Refraktion und mittlerem Molekulargewicht;
- b. es ist möglich die spezifische Refraktion des Öles, auf Grund des mit dem Aromatgehalt zusammenhängenden Anilinpunktes, umzurechnen in eine spezifische Refraktion, welche das Öl nach vollständiger Hydrierung besitzen würde;
- c. es ist möglich den Gehalt an Naphtenringen eines vollständig hydrierten Öles zu berechnen aus der spezifischen Refraktion und dem mittleren Molekulargewicht.

Wir sind beschäftigt mit der Prüfung dieser Voraussetzungen und brauchen dazu die unter 2) genannte exakte Gruppenanalyse einer Anzahl repräsentativer Erdölfraktionen.

Voraussetzung c hat sich für die Praxis als genügend richtig ergeben; wir wollen die für die Berechnung benötigten Atomrefraktionen für Kohlenstoff und Wasserstoff so genau wie möglich bestimmen, weil die Zuverlässigkeit und Genauigkeit vieler anderer Analysemethoden damit zusammenhängt.

Die Voraussetzungen a und b, die erfüllt werden müssen um der Hydrierung entgehen zu können, haben sich als sehr zweifelhaft erwiesen. In unserer Berichterstattung für die Rhenania haben wir bereits nachgewiesen, dass der Anilinpunkt nicht genügend additiv ist um für den beabsichtigten Zweck ohne weiteres annahmbar zu sein. Wir sind der Ansicht, dass für die Waterman-Ringanalyse in dieser Hinsicht eindringlich Verbesserung erforderlich ist. Wir hoffen, dass eine systematische Prüfung der zu unserer Verfügung kommenden Daten diese Verbesserung besorgen kann.

4) Strukturanalyse der im Öl vorkommenden Kohlenwasserstoffe.

Wie bereits im vorigen Monatsbericht erwähnt sind wir auf der Suche nach verschiedenen Messungen physikalischer Art, die weitere Aufklärung bei der Strukturanalyse der Schmierölkohlenwasserstoffe geben könnten.

Interessante Resultate sind bereits aus Messungen der magneto-optischen Rotation hervorgekommen. Der Kürze wegen sei verwiesen auf einen Bericht von Broersma, Waterman, Westerdijk und Wiersma, erschienen in Physica 10, 97-129 (1943), über eine experimentelle Arbeit aus dem Laboratorium für Technische Physik der Technischen Hochschule in Delft (in deutscher Sprache übersetzt in unserem Bericht No. 8981 vom 13. Januar 1943). Diese Arbeit wurde in engem Einverständnis mit unserem Laboratorium ausgeführt.

Die Strömungsdoppelbrechung gibt ebenfalls Möglichkeiten für die Strukturanalyse. Die Resultate eines Studiums des Schrifttums sind in unserem Bericht No. 9009 von Dr. v. d. Vet festgelegt worden. Jetzt wird die Herstellung der benötigten Apparatur vorbereitet.

Messungen des Molekularvolumens, der Viskosität und der optischen Dispersion sind im Gange.

Auch die chromatografische Analyse von Ölen bietet vielleicht noch Möglichkeiten, die nicht vernachlässigt werden dürfen. Eine experimentelle Orientierung hat eben angefangen und wird im nächsten Monatsbericht näher besprochen werden.

II-B-8. VORHERSAGUNG ÜBER SPALTEIGNUNG VON MIN ÖLEN AUF GRUND GEWISSER PHYSIKALISCHER KONSTANTEN.

Den zur Berechnung der "Kennziffer" einer Erdölfraction benötigten mittleren Siedepunkt und die Dichte haben wir jetzt für etwa 60 Fractionen bestimmt.

Es hat sich dabei gezeigt, dass die berechnete Kennziffer:

- 1) für verschiedene Fractionen eines bestimmten Öles innerhalb enger Grenzen konstant ist;
- 2) für verschiedene Öle variiert und einen Zusammenhang zeigt mit der chemischen Konstitution (Prozentsatz des Kohlenstoffes in Aromat-, Naphten- und Paraffinstruktur) des Öles;
- 3) für Mischungen verschiedener Öle eine additive Grösse ist.

Ein Bericht über diese erste Prüfungsarbeit ist in Vorbereitung.

0,25 Alw.
2,25 Kub.
abgefr.

Anschliessend an diese Untersuchung wollen wir weiter prüfen inwiefern Zusammenhang besteht zwischen Kennziffer, Anilinpunkt, Wasserstoffgehalt, Viskosität, usw.

II-B-9. VERBESSERUNG VON PHYSIKALISCHEN TRENNUNGSMETHODEN FÜR KOHLENWASSERSTOFFE AUS DEM BENZINGEBIETE.

1) Rektifikationsanlage nach Fenske.

Die zwei Kolonnen von 3 Meter Höhe, worüber wir voriges Mal berichteten, wurden mit verschiedenen automatischen Einrichtungen versehen um Dauerbetrieb, auch über Nacht, zu ermöglichen. Die eine, mit einem Durchmesser von 2 cm, wurde hauptsächlich gebraucht für fundamentelle Messungen das Rektifikationsvermögen betreffend, während die andere, mit 2.5 cm Durchmesser, überwiegend für präparative Zwecke angewandt wurde.

Die Messungen über das Rektifikationsvermögen wurden mit binären Gemischen von n-Heptan und Methylcyclohexan ausgeführt. Der Siedepunktunterschied der beiden Komponenten beträgt 2.5°C ; das Verhältnis der Dampfdrucke ist gleich 1.07; das Flüssigkeits-Dampfgleichgewicht gehorcht dem Gesetze von Raoult; die Analyse der binären Gemische ist leicht und genügend genau auszuführen mit Hilfe des Brechungsexponenten oder der Dichte. Diese Umstände machen dieses System für unseren Zweck sehr geeignet.

Zur ersten Orientierung massen wir die Abhängigkeit zwischen Blase-Heizung, Kolonne-Heizung und Rückflussmenge. Es stellte sich heraus, dass die Rückflussmenge praktisch linear mit der Blase-Heizung zunahm, während sie nahezu unabhängig war von der Kolonne-Heizung.

Zweitens wurde das Rektifikationsvermögen der Kolonne gemessen bei totalem Rückfluss in Abhängigkeit von der Rückflussmenge und der Kolonne-Heizung. Auch hier war die Kolonne-Heizung praktisch ohne Einfluss, während das Rektifikationsvermögen als Funktion der Rückflussmenge ein Maximum zeigte.

Das Rektifikationsvermögen wurde gemessen mit Hilfe der Zusammensetzung von Blasefüllung X_B und Rückfluss X_R (X = Molenfraktion der flüchtigsten Komponenten) nach der von Fenske entwickelten Formel:

$$\frac{\frac{X_R}{1 - X_R}}{\frac{X_B}{1 - X_B}} = \alpha^n,$$

worin $\alpha = 1.07$ und $n =$ Anzahl "theoretische Böden".

Folgende Resultate wurden erreicht:

Rückfluss in Liter/Stunde	Bödenzahl n
0.33	90
0.49	107
0.68	107
0.72	93
> 0.90	starke Stauung

Die Bödenzahl zeigt also als Funktion der Rückflussmenge ein flaches Maximum, das zu einer kleineren Rückflussmenge gehört als die, wobei eben noch keine Stauung eintritt.

2) Die Ausarbeitung einer einfachen und kurzen, auf Extraktion beruhenden, Methode zur Bestimmung von Aromaten in olefinhaltigen Benzinen.

Im vorigen Monatsbericht wurde eine neue Methode zur Bestimmung des Aromatgehaltes in olefinhaltigen Benzinen, die auf der Mischbarkeit von Benzin und Furfural beruht, beschrieben. Zu diesem Zweck wurde eine Anzahl Diagramme für die Siedegrenzen 65-90, 90-125 und 125-150° C aufgestellt, die für verschiedene Bromzahlen den Zusammenhang darstellen zwischen dem Aromatgehalt und der Volumenabnahme des Benzins, die man bekommt wenn man 10 cm³ Benzin mit 10 cm³ Furfural bei 0° C mischt. Mit Hilfe dieser Diagramme wurde jetzt zur Überprüfung der Methodik der Aromatgehalt einer Anzahl Dehydrierungsbenzine bestimmt, deren Aromatgehalt auch durch Extraktion mit Schwefelsäure, nach Entfernung der Olefine mit Thioglykolsäure, ermittelt wurde.

Die erzielten Resultate sind in nachfolgender Tafel zusammengestellt.

Muster Nr.	Siede- grenzen ° C	Brom- zahl	Vol. % Aromat		
			Furfural- methode	Thiogly- kolmeth.	Disper- sionsmeth.
1	65-90	26	11.5	12.5	--
2	90-125	15	27.5	30.5	28.5
3	90-125	12	27.5	28.0	--
4	90-125	12	15.0	16.0	--
5	125-150	10	30.0	30.0	--
6	125-150	6	40.0	44.0	40.5

Die Übereinstimmung zwischen Furfuralmethode und Thioglykolsäuremethode ist ziemlich gut, mit Ausnahme der Muster Nr. 2 und 6. Von diesen Mustern wurde daher mit Hilfe der spezifischen Dispersion (Methode Grosse-Wackker) nochmals der Aromatgehalt bestimmt.

Die Ergebnisse der Dispersionsmethode bestätigen die der Furfuralmethode. Die Furfuralmethode eignet sich also offenbar sehr gut für den von uns beabsichtigten Zweck. Sie wird aber noch mit einer Anzahl anderer Benzinfraktionen näher geprüft werden. Aus Arbeitersparungsgründen werden wir dazu, wenn möglich, Muster aus anderen Forschungsabteilungen des Laboratoriums benutzen, von denen der Aromatgehalt nach der zeitraubenden Thioglykolmethode doch schon aus anderen Gründen zu bestimmen ist.

Es ist jedoch möglich, dass derartige Muster noch nicht gleich zur Verfügung stehen werden.

II-B-10. ERHÖHUNG DES KLOPFWERTES VON KRAFTSTOFFEN DURCH ISOMERISATION UND DEHYDRIERUNG.

1) Isomerisation von Kohlenwasserstoffen.

Wie bereits im vorigen Monatsbericht mitgeteilt, versuchen wir auf Grund von Literaturdaten einen Eindruck darüber zu gewinnen, ob es vielleicht wünschenswert sei die Isomerisation von n.Pentan zu Isopentan experimentell auszuprobieren.

Ausgehend von der Erwägung, dass ein gewisses Isopentanbedürfnis vorliegt, besonders bei der Bereitung sehr klopfester Flugbenzine, bei denen die verhältnismässig geringe Flüchtigkeit von Hydropolymer oder Alkylat durch Isopentanzusatz kompensiert werden soll, haben wir uns die folgenden vier Fragen gestellt:

- 1°. wie gross wird die Gesamtproduktionskapazität für 100-Oktan-Benzine in der Welt schätzungsweise sein?
- 2°. bis zu welchem durchschnittlichen Prozentsatz wird diesem Benzin Isopentan zugesetzt werden?
- 3°. wieviel Isopentan wird man durch Destillation von "natural gasoline" und dgl. gewinnen können?
- 4°. mit welchem 100-Oktan-Benzinbedürfnis hat man in Zukunft zu rechnen?

Die Beantwortung der drei ersten Fragen ist schon zum Teil erledigt und wir erhielten dabei den Eindruck, dass der Isopentanbedarf ganz durch Destillation von "natural" und anderem straightrun Pentan

*0,75 Ansd.
Lil. Hilde
Schwartz*

gedeckt werden kann.

Die Beantwortung der vierten Frage ist naturgemäss sehr schwierig und spekulativ. Trotzdem ist die Festsetzung der Grössenordnung unbedingt notwendig: sollte diese grösser sein als die momentane Produktionskapazität, so wäre es nicht undenkbar, dass in Zukunft ein ausgearbeitetes Isomerisationsverfahren für Pentan eine wertvolle Bedeutung haben würde.

Obwohl dies nicht zum Thema "Isomerisation zur Verbesserung der Klopfestigkeit" gehört, wollen wir hier beiläufig eine Untersuchung erwähnen, die zum Zweck hatte die Bereitung von Cyclohexan aus naphthenischen Benzinen zu prüfen. Mit Rücksicht auf unsere langjährige Erfahrung mit $AlCl_3$ -Katalyse haben wir nämlich versucht diese anzuwenden zur Verwirklichung der doppelten Umsetzung höherer alkylierter Naphtene mit Benzen zu alkylierten Aromaten und Cyclohexan, wobei letzterer Kohlenwasserstoff von Bedeutung wäre als Grundstoff für die Bereitung der Nylonfaser.

Die verlangte Reaktion verlief jedoch nur für einen verhältnismässig geringen Prozentsatz (maximal 33 % der Theorie); ausserdem wurde ein wesentlicher Teil des Grundstoffes zu niedrigeren Kohlenwasserstoffen (Butan) abgebaut.

Wir schliessen dann auch, dass diese $AlCl_3$ -Katalyse für die Bereitung von Cyclohexan keine Aussichten bietet.

2) Dehydrierung von Kohlenwasserstoffen.

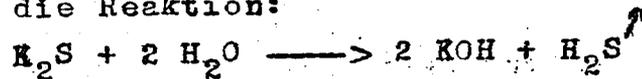
Bei der "Hydroform"-Behandlung schwerer Benzine tritt - neben der erwünschten Verbesserung des Siedebereichs und der Oktanzahl - auch ein starker Rückgang des Schwefelgehaltes der Benzine auf. Sowohl der Standard-I.G.-Hydroform-Katalysator wie unser Dehydrierungskatalysator führen nämlich zu Hydrierung der Schwefelverbindungen zu H_2S .

Wir gewannen jetzt aber den Eindruck, dass - wie vorteilhaft eine solche gleichzeitige Entschwefelung auch erscheine - dieses Verfahren doch praktisch keine Aussichten bietet, da die Lebensdauer der Katalysatoren bei Anwendung von stark schwefelhaltigen Grundstoffen kürzer erscheint als bei Anwendung von schwefelarmen Grundstoffen.

Zur Überprüfung dieses Eindrucks haben wir eine Menge Benzin entschwefelt, so dass Vergleichsversuche angestellt werden können.

Bei dieser Benzinentschwefelung haben wir uns nicht mit der Ausführung der üblichen Behandlung mit konzentrierter Schwefelsäure begnügt, sondern gleichzeitig, als Nebenversuch, eine neue katalytische Entschwefelungsmethode geprüft.

Diese besteht darin, dass man das schwefelhaltige Benzin in Dampfform bei 375 - 425° C über Norit leitet, de- man 15 Gew. % KOH zugesetzt hat. Nach Verlauf einer kürzeren oder längeren Periode regeneriert man die Rohrfüllung, wozu man bei 500° C überleitet. Dadurch findet die Reaktion:



statt und wird der ganze aufgenommene Schwefel wieder entfernt.

Ausgehend von einem straightrun Benzin mit einem Schwefelgehalt von 0.13 Gew. % S erhielten wir ein Entschwefelungsprodukt mit einem Gehalt von 0.01 - 0.025 Gew. % S; bei einem Spaltbenzin mit einem Gehalt von 0.49 Gew. % S erhielten wir ein Produkt mit einem Gehalt von 0.08 - 0.13 Gew. % S bei einmaligem Überleiten.

Obwohl in der Literatur bereits Methoden für ein ähnliches Gasphase-Entschwefelungsverfahren (mit Bauxit als Katalysator) beschrieben worden sind, hat das eben erörterte Verfahren augenblicklich unser besonderes Interesse, da es noch patentfähig erscheint.

Bei unserer Hydroform-Arbeit erfahren wir hin und wieder spezifische mit den Kriegsverhältnissen zusammenhängende Rohstoffschwierigkeiten. So haben wir früher einen Chromoxyd-Aluminiumoxyd-Kalium-Katalysator immer aus Chromnitrat als chromoxyd-lieferndem Grundstoff bereitet. Dieses Nitrat steht jedoch seit langem nicht mehr zur Verfügung und auch unser Vorrat alte Katalysatoren, aus denen wir uns durch Lösen längere Zeit mit Chromnitrat haben versorgen können, ist nunmehr erschöpft.

Wir verfügen noch wohl über eine Menge Ammoniumbichromat. Durch Reduktion dieser Substanz mit Methanol in Salpetersäuremilieu erhielten wir zwar eine Lösung von Chromnitrat, aber die damit bereiteten Katalysatoren hatten immer, unabhängig von der gefolgten Bereitungsverfahren, unbefriedigende Eigenschaften.

Wir glauben der Ursache dieser Abweichung jedoch auf der Spur zu sein und vermuten, dass sie mit der Bildung Werner'schen Komplexe zusammenhängt.

Wasserdampf
V

Durch Ausführung der Reduktion des Bichromats bei niedriger Temperatur und in schnellerem Tempo mit Hilfe von Formalin wird es wahrscheinlich gelingen ein für die Katalysatorbereitung geeignetes Chromnitrat herzustellen.

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

Die Messapparatur zum Messen des Strömungswiderstandes und der Wärmeübertragung in mit Katalysator gefüllten Röhren, auf deren Bedeutung im vorigen Bericht hingewiesen wurde, ist fertig und in Betrieb gesetzt.

Um die erwünschte Messerfahrung zu gewinnen, sind wir jetzt damit beschäftigt verschiedene Bimsteinmuster auseinandergender Korngrösse zu messen. Unser erster Eindruck ist, dass die Apparatur zufriedenstellend arbeitet und es uns ermöglicht schnell ein bestimmtes Füllmaterial zu messen.

Im nächsten Monatsbericht hoffen wir einen Vergleich zwischen den Literaturdaten und unseren eigenen Messresultaten geben zu können.

Ausserdem haben wir uns beschäftigt mit dem Bau eines Messapparates für die Viskosität von Gasen und ungesättigten Dämpfen bei höheren Temperaturen.

Wir gingen dabei von der Bestimmung des Strömungswiderstand in einer langen Kapillare aus. (Poiseuille'sches Gesetz). Damit diese Kapillare einfach auf höhere Temperaturen (bis 300°C) erhitzt werden könnte, wurde sie spiralisiert und - zusammen mit dem zur Messung des Differentialdruckes dienenden Manometer - in ein Glycerinbad gestellt. Die Gase werden mit Hilfe von Kapillargeschwindigkeitsmessern gemessen; bei Bestimmung der Viskosität eines Dampfes wird die entsprechende Flüssigkeit aus einer Dosierbürette nach einem auf hoher Temperatur gehaltenen Rohrverdampfer geführt und danach durch die Messkapillare geleitet.

Wir erzielen mit dieser Apparatur sehr befriedigende Resultate, vorausgesetzt, dass nicht zu grosse Durchführgeschwindigkeiten angewandt werden. Merkwürdig ist nämlich, dass bei Geschwindigkeiten, welche bestimmt noch unterhalb der kritischen Geschwindigkeit liegen, doch bereits Abweichungen

in bezug auf die lineare Verbindung zwischen Druckgefälle und durchströmender Menge auftreten können. Diese Erscheinungen hängen, wie sich bei einer näheren Prüfung erwies, mit der Spiralform unserer Kapillare zusammen und traten denn auch bei einer entsprechend langen rechten Kapillare nicht auf.

Über diese Viskositätsmessungen hoffen wir in kurzem einen Bericht zu veröffentlichen.

II-B-12. PHYSIKALISCH-CHEMISCHE UNTERSUCHUNGEN ÜBER KATALYSE UND KATALYSATOREN.

In unserem vorigen Bericht nannten wir als wichtigste von uns angewandte Untersuchungsmethoden: Versuche über katalytische Aktivität, Beobachtungen über Adsorption und röntgenographische (c.q. elektronoskopische) Strukturbestimmung.

Das Interesse des ersten Punktes ist ohne weiteres klar; auf die Bedeutung von Adsorptionsdaten und Strukturbestimmung für unsere Zwecke möchten wir jedoch jetzt etwas näher eingehen.

- 1) Bekanntlich spielt bei festen Katalysatoren die eigentliche katalytische Reaktion sich an oder auf der Oberfläche des Katalysators ab. Es scheint deshalb von vornherein äusserst wichtig um Daten über die Grösse dieser Oberflächenschicht zu sammeln, insbesondere wenn man sich überlegt, dass ja die Mehrzahl der Katalysatoren eben Gebilde mit sehr grossen Oberflächen darstellen, die bisweilen noch sehr temperaturempfindlich sind (Verlust der Aktivität durch sogenanntes "Sintern").

Die beste uns jetzt bekannte Methode zur Messung der Oberfläche rührt von den amerikanischen Forschern Emmett, Brunauer und Teller her und beruht auf folgenden Überlegungen. Falls man die Adsorptionsisotherme eines Gases an einem Katalysator bei niedriger Temperatur (d.h. einer Temperatur nahe bei der Kondensationstemperatur des Gases) bestimmt, so kann man (nach Emmett, Brunauer und Teller) aus dieser Isotherme ableiten wieviel Moleküle des Gases zur Bildung einer monomolekulären Schicht auf der Oberfläche notwendig waren, auch wenn die Isotherme gar keine einfache Langmuir-isotherme ist. Kennt man weiter die Oberfläche eines Gasmoleküls (die sich entweder aus der Dichte des verflüssigten Gases oder aus Strukturdaten für das verfestigte Gas berechnen lässt) so findet man die Oberfläche des Katalysators durch einfaches Multiplizieren.

Wir haben schon früher die Methode von Emmett, Brunauer und Teller sehr sorgfältig überprüft und ihre Ergebnisse durchaus bestätigen können.

Als Beispiel geben wir hier einige Messungen, die wir mit sehr verschiedenen Gasen an einem bestimmten Präparat von γ - Al_2O_3 machten, wieder:

<u>Gas</u>	<u>T. abs.</u>	<u>Oberfläche in m²/grämm</u>
Ar	87.4	155
O ₂	90.5	151
N ₂	74.8	154
n-C ₄ H ₁₀	273.1	140

Präparat:
 γ - Al_2O_3
"N 47-po"

Wie man sieht stimmen die gefundenen Werte sehr schön für Argon, Sauerstoff und Stickstoff und sogar das viel grössere n-Butanmolekül ergibt einen Wert, der nur 10 % abweicht. Alles in allem hat man unserer Meinung nach in diesem Adsorptionsverfahren ein sehr wertvolles Mittel zum Studium der Grösse der Oberfläche von Katalysatoren und zur Erforschung der Thermostabilität der Oberflächen.

- 2) Über die Strukturbestimmung möchten wir ganz kurz folgendes sagen. Schon beim Einstoffkatalysator ist es oft wichtig zu wissen ob das Material in röntgen-amorphem oder kristallisiertem Zustande vorliegt und falls kristallines Material anwesend ist zu bestimmen in welcher Modifikation es vorliegt und wie gut oder schlecht die Kristalle ausgebildet sind.

Bei Mehrstoffkatalysatoren ist die Strukturanalyse fast unentbehrlich um zu erforschen wie der Mischkatalysator überhaupt gebildet ist. Das Feststellen von Mischkristallbildung oder das Entstehen von Verbindungen im festen Zustande kann fast nur auf diesem Wege erfolgen, ohne mit schroffen chemischen Mitteln in das System einzugreifen.

Wie gross andererseits die Bedeutung der Bildung derartiger Mischkristallen und Verbindungen für die Katalyse ist, darf ja heute z.B. aus den klassischen Untersuchungen über Eisen-Aluminiumoxydkontakte für die Ammoniak-Synthese als bekannt betrachtet werden.

II-B-13. AUFBAUREAKTIONEN DURCH PHOTOCHEMISCHE ENDSTÄNDIGE ANLAGERUNG VON HALOGENWASSERSTOFF AN OLEFINEN.

Ans. 10%

1. Feb.

Wie im vorigen Monatsbericht mitgeteilt, wurde bei Addition von Salzsäure zu Allylchlorid unter Einfluss von ultraviolettem Licht oder Peroxyden immer ein Produkt erhalten, bei dem das Verhältnis zwischen 1.2-Dichlorpropan und 1.3-Dichlorpropan praktisch 3 : 1 ist, was die Frage aufkommen liess, ob dies nicht die Gleichgewichtslage wäre. Zwar ging aus Resultaten von damals im Laboratorium ausgeführten Untersuchungen hervor, dass das Gleichgewicht zwischen 1.2- und 1.3-Dichlorpropan bei ungefähr 90 % 1.2- und 10 % 1.3-Dichlorpropan liegen würde, und dass dieses Gleichgewicht sehr wenig temperaturempfindlich wäre.

Da es sich jedoch herausgestellt hatte, dass bei obenerwähnten Gleichgewichtsmessungen mit sehr viel Aluminiumchlorid gearbeitet wurde, wobei, trotz Anwendung eines hohen Salzsäuredruckes, sehr viele Abbau- und Polymerisationsprodukte gebildet wurden die zu unrichtigen Messungen Anlass geben könnten, lag es auf der Hand diese Messungen unter günstigen Bedingungen zu wiederholen, um Sicherheit zu bekommen über die Frage, ob bei photochemischer peroxydischer Addition ein Reaktionsprodukt entstehe mit einem über dem Gleichgewichtsverhältnis liegenden Gehalt an 1.3-Dichlorpropan, oder aber mit einem Gehalt, der dem Gleichgewicht entspricht. Das Gleichgewicht zwischen 1.2- und 1.3-Dichlorpropan wurde nun aufs neue gemessen, wobei man ausging von beiden Komponenten um sich der Gleichgewichtszusammensetzung des Reaktionsgemisches soviel wie möglich von beiden Seiten zu nähern. Schliesslich wurde auf Grund der erzielten Resultate ein Gemisch von 1.2- und 1.3-Dichlorpropan mit der voraussichtlichen Gleichgewichtszusammensetzung bereitet. Nach Isomerisation fand praktisch keine Änderung in Zusammensetzung mehr statt.

Um bei diesen Messungen den störenden Einfluss von Abbau- und Polymerisationsprodukten soviel wie möglich zu umgehen, wurde mit sehr wenig Aluminiumchlorid gearbeitet indem verhältnismässig viel Salzsäure verwendet wurde. Es wurde eine lange Reaktionsdauer gewählt. Von 1.3-Dichlorpropan ausgehend wurde anfangs eine schnelle Isomerisation zu 1.2-Dichlorpropan festgestellt. Je nachdem jedoch die Reaktion vorschritt, verlief sie immer träger um bei einem noch ziemlich hohen Gehalt an 1.3-Produkt ganz aufzuhören. In dieser Weise wurde, von 1.2-Dichlorpropan ausgehend, jedoch kein 1.3-Dichlorpropan gebildet: augenscheinlich war also das Beenden der Reaktion von der 1.3-Seite keine Folge des Erreichens der Gleichgewichtslage, sondern anderer hemmender Faktoren. Die Polymerisation betrug in allen Fällen nur ungefähr 10 %. Unsere Schlussfolgerung war denn auch, dass die Aktivität des Aluminiumchlorids während diesen Versuchen offenbar nicht lange genug erhalten wurde um Gemische, die in Zusammensetzung dem Gleichgewichtsgemisch annähernd gleich sind, noch genügend zu isomerisieren.

Daher wurde nun ein Hilfsmittel ergriffen, das uns bekannt war aus Untersuchungen auf dem Gebiete von Paraffinisomerisation unter Einfluss von Aluminiumchlorid. Dabei hatte sich herausgestellt, dass es unter speziellen Bedingungen möglich war die Spaltung die bei Anwendung von viel Aluminiumchlorid entsteht, mit Hilfe von Wasserstoffdruck zu unterdrücken. Obwohl wir für die Gleichgewichtsmessungen des Dichlorpropans nicht dazu übergegangen sind die äussersten Isomerisationsbedingungen für die betreffenden Chlorkohlenwasserstoffe zu bestimmen, erschien es möglich um mit Hilfe von Wasserstoffdruck viel Aluminiumchlorid zu verwenden ohne dass dabei viel Spaltung stattfand. Die Isomerisation verlief jetzt glatt.

Als Isomerisationstemperatur wurde 80° C gewählt mit Rücksicht auf die Tatsache, dass die peroxydische Addition bei 80° C zu verlaufen anfängt. Es wurde nun gefunden, dass bei 80° C das Gleichgewicht zwischen 1.2- und 1.3-Dichlorpropan sich bei 92 Vol. % 1.2- und 8 Vol. % 1.3-Dichlorpropan befindet. Genauigkeit ± 2 %.

Hiermit ist also völlige Übereinstimmung mit den früher erzielten Ergebnissen erhalten. Zu gleicher Zeit ist jetzt nachgewiesen, dass auf photochemischem und peroxydischem Wege bei der Addition von HCl zu Allylchlorid Reaktionsprodukte gebildet werden mit mehr 1.3-Dichlorpropan als mit der Gleichgewichtszusammensetzung übereinstimmt.

II-B-14. GRUNDLEGENDE UNTERSUCHUNGEN AUF DEM GEBIET INDUZIERTER KETTENREAKTIONEN ZUR BEREITUNG HOCHWERTIGER BENZINE, SCHMIERÖLE ODER CHEMISCH-INDUSTRIELLER ERZEUGNISSE.

Wie im vorigen Bericht schon erwähnt, wurde von verschiedenen konkreten Anlagerungsreaktionen geprüft, ob sie als induzierte Kettenreaktionen auszuführen wären.

Unter II-B-13 wird beschrieben, wie es möglich ist Bromwasser- und Salzsäuregas unter Druck mittels der induzierten Wirkung von Benzoylperoxyd an Allylchlorid anzulagern. Auf Grund der gesamten Spaltungsenergie von Ammoniak (266 kcal/Mol., 3 Wasserstoffatome enthaltend, also ungefähr 90 kcal. pro Wasserstoffatom) in bezug auf die von Salzsäure (101 kcal./Mol.) könnte man erwarten, dass die Anlagerung von Ammoniak an das Doppelband eines Olefins unter Bildung eines Amins gleichfalls möglich sein sollte. Es zeigte sich, dass

1. Alner
8. Krebs

2

die in dieser Hinsicht ausgeführten Versuche bei denen ein Olefin (Propen, Diallyl) und ein grosses Übermass Ammoniak zusammen mit einer kleinen Menge Benzoylperoxyd in einem Autoklaven auf Temperaturen von 90 bis 150° C und bei Drucken bis 150 Atm. erhitzt wurden, keine positiven Resultate ergaben. Auch Zusatz verschiedener Metallaktivatore wie diese bei der Anlagerung von Merkaptanen an höhere Olefine verwendet werden, hatte keinen Erfolg.

Wir sind alsdann dazu übergegangen zu versuchen Phosgen (Spaltungsenergie in COCl und Cl ungefähr 100 kcal./Mol.) und chlorameisensauren Äthylester an Propen oder Äthen anzulagern. Die Absicht war den chlorbuttersauren bzw. chlorpropionsauren Äthylester zu bereiten, welche Stoffe mittels HCl-Entziehung in den metacrylsauren bzw. acrylsauren Äthylester übergeführt werden könnten. Nachdem es sich herausgestellt hatte, dass bei den Versuchen mit Propen und Äthen unter Einfluss von Benzoylperoxyd bei Temperaturen von 100 bis 150° C und Drucken bis 150 Atm. keine Anlagerung stattfand, haben wir analoge Versuche mit Allylchlorid ausgeführt. Auch damit gelang es jedoch nicht die Anlagerung zu bewerkstelligen.

Als die obenerwähnten Versuche kein positives Resultat ergaben, versuchten wir die Reaktionen mittels eines anderen Reagens als Benzoylperoxyd anregen zu lassen. Wir versuchten nämlich durch Reaktion des Phosgens mit Natriumamalgam, Molekularsilber oder Silberamalgam die Bildung von COCl-Radikalen stattfinden zu lassen. Diese Versuche wurden sowohl bei atmosphärischem Druck wie bei Drucken von 50 Atm. und bei Temperaturen von 100 bis 400° C ausgeführt. Bis jetzt gelang es uns noch nicht ein positives Resultat zu erzielen.

Vermutlich findet durch diese Metalle nur eine Verdoppelung des Phosgens bzw. des chlorameisensauren Esters (durch Entziehung eines Chloratoms) statt. Wir werden also für diese Reaktion zu andren Kettenanregern die Zuflucht nehmen müssen.

II-B-15. UNTERSUCHUNG NACH DER KORROSIVEN WIRKUNG VON ERDÖLNAPHTENSAUREN AUF METALLE.

Bekanntlich ist die Untersuchung betr. Korrosion von weichem Stahl durch Naphtensäuren beendet; es sind jetzt noch Untersuchungen mit einigen anderen Materialien im Gange.

*1 Kub
abf*

Da wir inzwischen die Versuche mit perlitischem Gusseisen schon ziemlich gut übersehen können, wollen wir deren Resultate nunmehr besprechen.

Die chemische Analyse des benutzten perlitischen Gusseisens ergab: 3.3% Kohlenstoff, wovon 1.27% Graphit;

0,10% Schwefel; 1,12% Phosphor; 1,90% Silicium; 0,47% Mangan. Die Bruchgrenze war 25,2 kg/mm² und die Brinell Härte 205. Die Korrosionsversuche wurden bei 300° C in Paraffinölmilieu ausgeführt (P 34). Es wurde immer eine solche Menge gereinigter Naphtensäuren (Shell Floridsdorfer TMC 8735) zugesetzt, dass die Säurezahl des Milieus 10 betrug. Untersucht wurde die Korrosion des Gusseisens mit und ohne Guss Haut. Bei diesen Versuchen wurden die Endflächen des stabförmigen Versuchsstückchens mit Glasplättchen abgedeckt. Es wurden auch einige Versuche mit Stäbchen ohne Guss Haut und unabgedeckten Endflächen vorgenommen. Das Verhältnis der Oberfläche der Endflächen zu der Oberfläche der Seiten war 4 : 3.

Untenfolgende Tabelle gibt die kurz zusammengefassten Resultate der Korrosionsversuche mit perlitischem Gusseisen mit Guss Haut. Die Korrosionsdaten des Gusseisens ohne Guss Haut sind noch nicht definitiv bekannt.

Material	Gewichtsverlust in mg/cm ² nach			
	10 St.	20 St.	50 St.	100 St.
Perlitisches Gusseisen mit Guss Haut	9.5	11.0	13.5	16.5
Weicher Stahl	3.5	8.0	15.0	18.5

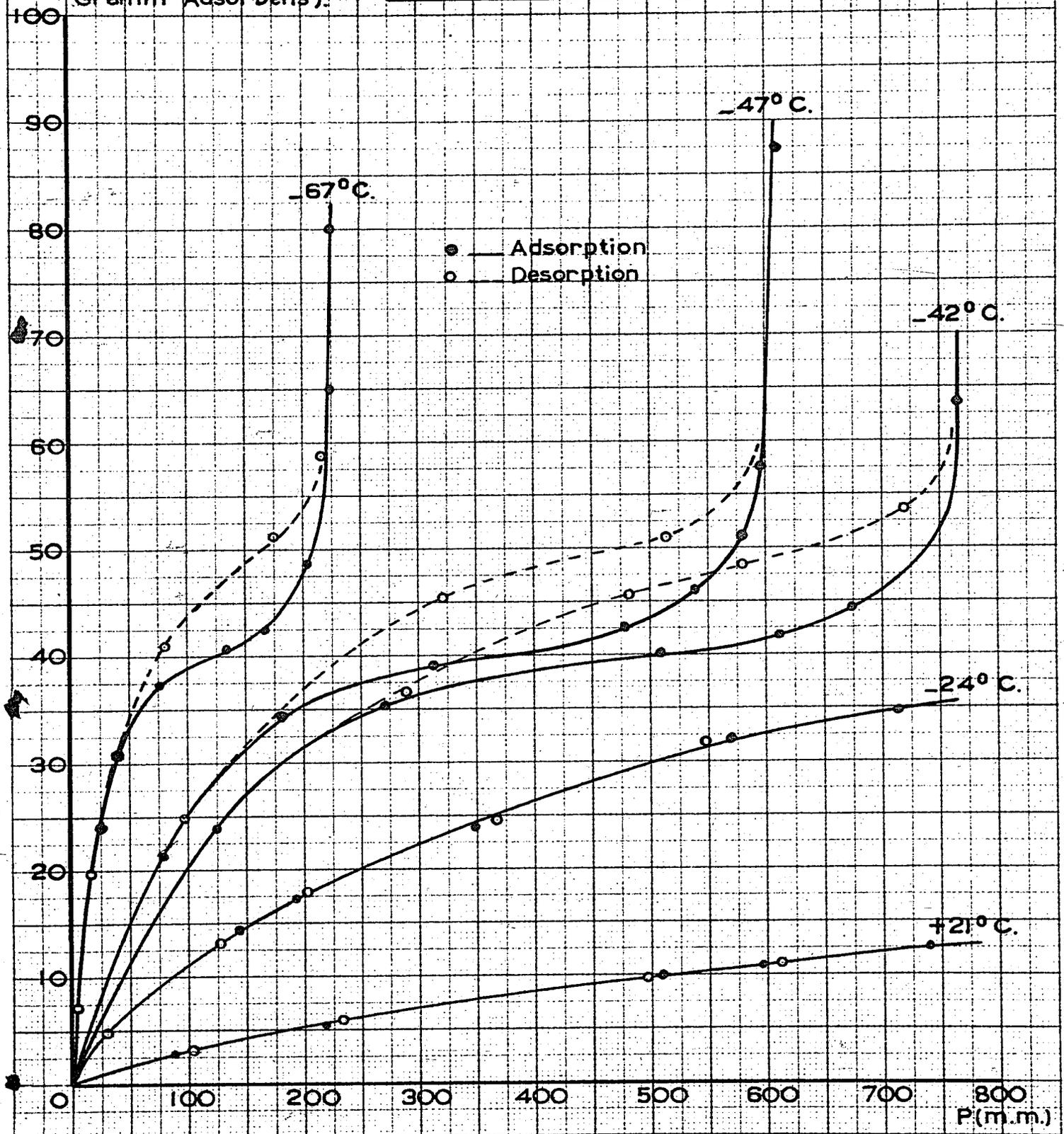
Hieraus ist ersichtlich, dass anfänglich die Korrosion des Gusseisens schneller verläuft als die von weichem Stahl (früher untersucht). Nach kurzer Zeit nimmt der Angriff jedoch wenig mehr zu. Beim Angriff des weichen Stahles stellte sich damals heraus, dass auch dabei die Korrosion unter den Versuchsbedingungen nach einiger Zeit nicht weiter ging. Wohl wurde dann aber an Hand einer Anzahl Versuche nachgewiesen, dass dies wahrscheinlich die Folge war einer bedeckenden Schicht eines Korrosionsproduktes, die wahrscheinlich nicht entstehen wird in strömendem Öl, mit dem man in der Praxis zu tun hat. Dieser Punkt wird nun für Gusseisen näher untersucht werden.

Aus weiteren Beobachtungen ging hervor, dass die Korrosion infolge des Schwefelgehaltes der Naphtensäuren vernachlässigbar klein ist.

004572

a (cm^3 20° / 760 mm pro Gramm Adsorbens).

Adsorptionsisothermen von Propan an aktiver Tonerde.



II-B-16. GASANALYSE DURCH ADSORPTION.

Die Apparatur zur Messung von Adsorptions- und Desorptionsisothermen besteht im wesentlichen aus den folgenden Teilen:

- a. Gasbürette zur Messung der in der Apparat eingeführten Gasmengen;
- b. Adsorptionsrohr, gefüllt mit einer gewogenen Menge Adsorbens, und umgeben durch einen automatisch regulierten Thermostaten, geeignet für Temperaturen zwischen -180°C und Zimmertemperatur;
- c. Quecksilbermanometer für Druckmessung zwischen 0.1 und 760 mm;
- d. McLeod-Manometer für Druckmessung zwischen 0.0001 und 0.25 mm;
- e. Quecksilberdiffusionspumpe aus Glas, welche in Zusammenarbeit mit:
- f. Quecksilberverdrängungspumpe nach Geiszler, die im Apparat und Adsorbens befindliche Gasmenge teilweise oder ganz befördern kann zur:
- g. Gasbürette für die Messung der dem Apparat entnommenen Gasmengen.

Als erstes Adsorbens wurde aktive Tonerde in Studium genommen, weil wir auf Grund des Schrifttums vermuteten, dass die Adsorption von gasförmigen Kohlenwasserstoffen an diesem Adsorbens der "rein physikalischen Adsorption" oder "van der Waals-Adsorption" am nächsten liegen würde.

Abbildung 4 gibt die Isothermmessungen von Propan, adsorbiert an 1 Gramm aktiver Tonerde (vorher entgast bei 100°C). Die Adsorption bei $+21^{\circ}$ und -24°C ist bei Drucken bis zu 1 Atm. völlig reversibel; die durch Adsorption und Desorption gemessenen Punkte liegen genau auf derselben Kurve; das Adsorptionsgleichgewicht stellt sich in wenigen Minuten ein. Bei niedrigeren Temperaturen (-42° , -47° und -67°) ist die Adsorption anfänglich (d.h. bei niedrigen Drucken) ebenfalls reversibel; Näherung des Sättigungsdruckes von Propan gibt Anlass zu einem Hysteresisgebiet, vermutlich verursacht durch Kapillarkondensation, wodurch die Desorption sehr verzögert wird. Hieraus ergibt sich die für Gastrennungen mittels Adsorption sehr wichtige Tatsache, dass es ratsam ist die Umstände so zu wählen, dass Kapillarkondensation vermieden wird.

Messungen mit Propan und Isobutan ergeben im wesentlichen dasselbe Kurvenbild wie Propan. Bei Propan tritt Hysteresis auf wenn mehr als etwa 35 cm^3 pro

Gramm Tonerde adsorbiert wird, das ist bei derselben Grenze wie bei Propan; für Isobutan liegt die Grenze bei etwa 25 cm³.

Untenstehende Tabelle macht einen Vergleich zwischen den durch 1 Gramm Tonerde adsorbierten Mengen Propan, Propen und Isobutan möglich:

Druck mm Hg	cm ³ (20°/760 mm), adsorbiert von 1 G. aktiver Tonerde								
	Propan (Sdpt. - 42° C)			Propen (Sdpt. - 47° C)			Isobutan (Sdpt. - 11° C)		
	0° C	- 25° C	- 45° C	0° C	- 25° C	- 45° C	0° C	- 25° C	- 45° C
760	19	35	60	20	35	48	28	30	55
400	13	26	40	15	26	40	24	32	50
200	9	18	35	12	19	32	17	26	50
100	6	12	23	9	14	23	12	21	29
50	3	7	15	6	9	15	8	15	26

Die Adsorption von Propan und Propen sind einander fast völlig gleich; Isobutan wird bei übereinstimmenden Temperaturen und Drucken stärker adsorbiert als Propan und Propen.

Nächsten Monat wollen wir über Trennungsversuche von Propen und Isobutan mittels aktiver Tonerde berichten.

II-B-17. BEREITUNG VON STRASSENBAUBITUMINA AUS SPALTRÜCKSTAND UND AUS PARAFFINHALTIGEN BITUMINA.

Wie im vorigen Monatsbericht erwähnt worden ist, wurde zuerst ein sumatranischer paraffinhaltiger Rückstand untersucht. Durch Dampfdestillation wurden aus diesem Rückstand zwei Bitumina bereitet. Daneben wurden aus dem ursprünglichen Rückstand zwei schuwachsenartige Produkte erhalten, indem einerseits 40 % leichteste Fraktionen abdestilliert wurden, andererseits bis zu einer Penetration/25° C = 100 destilliert und in beiden Fällen den Destillationsrückstand bei etwa 250° C geblasen wurde.

Das Produkt, das beim Abdestillieren der 40 % leichtesten Fraktionen und Blasen des Rückstandes gewonnen wurde, konnte nicht penetriert werden; das andere Produkt hatte eine Pen./25 = 60.

Nur vom härtesten Destillationsmuster konnte der Schmelzpunkt R & B bestimmt werden.

Bei den übrigen Mustern fiel, auch unter Anwendung konischer Ringe, das Bitumenplättchen durch den Ring bevor der Erweichungspunkt erreicht wurde. Deshalb bestimmten wir von diesen Mustern den Tropfpunkt nach Ubbelohde. Von den beiden durch Destillation erhaltenen Bitumina änderten sich nach der Verdampfungsprobe der Schmelzpunkt, bzw. der Tropfpunkt und die Penetration/25° C nahezu nicht. Bei den geblasenen Produkten ist der Verdampfungsverlust des weichesten Musters ziemlich hoch. Wie zu erwarten war, ist bei diesem Muster der Asphaltgehalt niedrig. Der Paraffingehalt der Muster ist sehr hoch, nämlich 15 bis 25%.

Obwohl die geblasenen Produkte schuwichsenartiger Konsistenz sind und als solche bestimmt nie als Bindemittel in Strassenbaukompositionen in Betracht kommen, werden wir das geblasene Produkt mit einer Pen./25° C = 60 (ebenso wie die beiden durch Destillation erhaltenen Bitumina) als Bindemittel einer gradierten Mineralmischung zusetzen, um auch über das Verhalten von Bitumina mit äusserst hohem Paraffingehalt in Bitumenmineralaggregatmischungen orientiert zu sein.

Um unsere Schlussfolgerungen nicht auf Ergebnissen eines einzigen Grundstoffes zu basieren, haben wir noch die Untersuchung eines anderen paraffinösen Grundstoffes in Angriff genommen, über welche wir nächsten Monat berichten werden.

II-B-18. HERSTELLUNG VON GASÖLEN AUS SCHWEFELREICHEN PARAFFINISCHEN ROHÖLEN DURCH DRUCKHYDRIERUNG.

Über diesen Gegenstand wird kein Bericht erstattet, da keine experimentelle Arbeit ausgeführt worden ist.

II-B-19. ANLÄGERUNG VON METHAN AN ERDÖLRÜCKSTÄNDE ZUR HERSTELLUNG DÜNNFLÜSSIGER PRODUKTE MIT HÖHEREM WASSERSTOFFGehALT.

Über diesen Gegenstand wird kein Bericht erstattet, 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 VERSCHMUTZUNGSPRODUKTEN IN
VERBRENNUNGSMOTOREN.

Im vorigen Monatsbericht haben wir beschrieben wie die Natur der Verschmutzungsprodukte bei einem bestimmten Benzinmotor darauf hindeutet, dass nicht nur der Oxydationsschlamm, sondern auch die lackartigen Produkte aus dem Schmieröl herrühren. Andererseits ist bekannt und auch durch Versuche Amerikanischer Forscher bestätigt, dass bei Verwendung von stark ungesättigten Benzinsorten eine beträchtliche Verschmutzung auftreten kann, welche dem Benzin ist zuzuschreiben. In nächster Zukunft werden auch wir diese Versuche ausführen, und die Natur der so entstehenden Verschmutzungsprodukte versuchen festzustellen.

Einen weiteren Beweis dafür aber, dass das Schmieröl solche lackartigen Produkte bilden kann, lieferte uns ein Versuch mit Wasserstoff als Brennstoff. Bei diesem Versuch entstanden wiederum lackartige Produkte welche, nach Analyse, sowohl in Art wie in Menge, den lackartigen Produkten, erhalten bei normalem Betrieb (mit Benzin), sehr ähnlich sind. Die Reinheit des für diesen Versuch verwendeten Wasserstoffes war genügend gross, um die Möglichkeit, dass diese Kohlenstoffverbindungen sich hieraus gebildet hätten, auszuschliessen.

II-C-2. OXYDATIONSBESTÄNDIGKEIT VON SCHMIERÖLEN IM ZUSAMMENHANG
MIT DER KONSTITUTION DES AUSGANGSSTOFFES.

Ausser dem in vorigen Monat berichteten Oxydationsmechanismus kommt auf diesem Gebiete noch in unserem Plan vor die Untersuchung der Bildung von "Harzen" (dies sind die noch öllöslichen Oxydationsprodukte) in Schmierölen und der aus diesen Harzen entstehenden Produkte.

In bezug auf diese Harzuntersuchung kann mitgeteilt werden, dass wir die Methode der Harzanalyse bedeutend verbessern konnten durch Ausführung der Analyse als Adsorptionsanalyse nach dem Verfahren von Tswett.

Dabei fanden wir, dass der in dieser Weise bestimmte Harzgehalt eines Öles nicht konstant ist, sondern zunimmt je nachdem das Verhältnis Adsorbens-Öl grösser wird.

In der letzten Berichtsperiode führten wir einige Versuche aus zur näheren Prüfung dieser eigenartigen Erscheinung, in der Hoffnung bei einem genügend grossen Verhältnis Adsorbens:Öl schliesslich zu einem konstanten Harzgehalt kommen zu können. In untenstehender Tabelle sind einige der Analysenresultate zusammengefasst.

Öl	Verhältnis Adsorbens : Öl	% Harz
Gealtertes amer. CY ₂	2	8,5
" " "	4	10,5
" " "	8	13,4
" " "	16	15,9

Schliesslich führten wir einige Versuche mit frischem amer. CY₂ und einem noch grösseren Verhältnis Adsorbens : Öl aus.

Öl	Verhältnis Adsorbens : Öl	% Harz
Amerikanisches CY ₂	16	3,4
" "	32	4,7

Aus diesen Versuchen geht hervor, dass in der Adsorptionssäule neben den eigentlichen Harzen auch Teile der Schmieröle an sich, also Kohlenwasserstoffe, festgehalten werden und dass zwischen diesen zwei Gruppen Verbindungen keine scharfe Abgrenzung möglich ist.

Die im vorigen Monatsbericht angezeigten Untersuchungen mit verschiedenen stark raffinierten Dieselölen und einigen Konkurrenzölen werden fortgesetzt. Die Versuche sind noch nicht ganz beendet, so dass wir darüber noch keinen Bericht abgeben können.

II-C-3. FESTSETZUNG DER AN KONSISTENTE FETTE ZU STELLENDEN ANFORDERUNGEN UND ENTWICKLUNG GEEIGNETER PRÜFMETHODEN.

Die Gleitlagerversuchsapparatur konnte in diesem Monat noch nicht fertig gestellt werden, so dass keine Versuche zu rapportieren sind.

Wir wollen aber unser Versuchsprogramm, das wir uns vorläufig gestellt haben, erörtern.

Es liegt in der Absicht das Verhalten von Ölen verschiedener Viskosität festzustellen um anschliessend aus diesen Ölen hergestellte Fette mit auseinanderggehendem Seifengehalt zu erproben, in der Hoffnung auf diesem Wege den Einfluss des Seifengehaltes bei verschiedener Ölviskosität auf die Tragfähigkeit des Schmierfilmes bei variierender Belastung und Umfangsgeschwindigkeit kennen zu lernen.

Zu diesem Zwecke wurden schon vor einiger Zeit mit 5 Ölen verschiedener Viskosität je 4 Fette verschiedenen Seifengehaltes, also insgesamt 20 Fette, hergestellt. Die Ölserie läuft von Spindelöl bis zu Dampfzylinderöl und der Seifengehalt variiert von 9 bis 30%.

Die Fette mit sehr hohem Seifengehalt, nämlich 30%, wurden gekocht, weil wir auf Grund unserer Beobachtungen in der Praxis vermuten, dass ein hoher Seifengehalt sich bei hoher Belastung und niedriger Tourenzahl günstig auswirkt und wir uns dies bezüglich Sicherheit verschaffen möchten.

Lislov
9/10/1911
Delikat

II-C-4. ENTWICKLUNG UND VERBESSERUNG VON LABORATORIUMSMETHODEN ZUR FESTSTELLUNG VON ABNUTZUNG UND ALTERUNG VON SCHMIERÖLEN IM MOTORENBETRIEB.

- 1) Die Abnutzungsversuche mit dem Vierkugelapparat wurden fortgesetzt.

Wie bereits im vorigen Monatsbericht bemerkt, stiess die Absperrung der Kugeln von der Luft mittels Quecksilber auf die Schwierigkeit, dass bei der höheren Tourenzahl des Apparates das Quecksilber aus dem Tiegel herausgeschleudert wurde. Eine Zeitlang blieb das Quecksilber jedoch im Tiegel; dies hatte zur Folge, dass mit Quecksilberabsperrung doch eine merklich niedrigere Abnutzung entstand als ohne dieselbe. Wir haben jedoch die Abdichtung des Raumes, in dem sich der Tiegel und die Achse befinden, vorgenommen. In diesen Raum wird eine grosse Menge Stickstoff (etwa 600 L. pro

Lislov
2/10/11

Stunde) einige Stunden vor dem Versuch und während desselben eingeführt.

Um die Vibration des Belastungsarmes bei niedrigen Belastungen und ohne Schmiermittel einzuschränken, wurde am Ende des Belastungsarmes ein einstellbarer Anschlag angebracht, welcher das Vibrieren bedeutend verminderte.

- 2) Mit dem Deutz Benzinmotor wurden einige Abnutzungsversuche angestellt sowohl mit einem nahezu schwefelfreien Brennstoff (0,002% S), wie mit demselben Brennstoff nach Zusatz von soviel Merkaptanen (mit etwa 30% S), dass der Schwefelgehalt 0,5% war. Die Abnutzung der Kolbenringe zeigte sich während des Anlassens mit dem schwefelhaltigen Brennstoff nur sehr wenig grösser als mit dem schwefelfreien Brennstoff. Dieses merkwürdige Ergebnis, das den häufig in der Literatur erwähnten Auffassungen widerspricht, wurde einige Male reproduziert.
- 3) Die Versuche mit dem Mollinger Apparat wurden fortgesetzt: Ein pennsylvanisches und ein stark aromatisches Öl sind nun bei Temperaturen zwischen 170° und 245°C während 85 Minuten gealtert. Die bei diesen Versuchen gealterten Öle werden jetzt auf Säurezahl, Verseifungszahl, Schlammgehalt, Conradson Kohlengehalt und Viskosität untersucht.

II-C-5. UNTERSUCHUNG MECHANISCHER EIGENSCHAFTEN VON STRASSENBAUMISCHUNGEN.

Die im vorigen Monatsbericht beschriebene Untersuchungsmethode der Zellenprobe erfordert eine bestimmte Apparatur - Zellenapparat und Presse für konstante Belastung - die in den meisten Laboratorien nicht vorhanden ist. Andere mechanische Proben wie die Druckprobe können dagegen in nahezu allen Laboratorien ausgeführt werden.

Es wurde nun versucht die Ergebnisse der Druckprobe derart zu interpretieren, dass eine Umschreibung der Materialeigenschaften durch scharf definierte physikalische Eigenschaften, wie diese bei der Zellenprobe bestimmt werden, möglich wäre. Beim Vergleich der Resultate der Zellenprobe und der Druckprobe stellte sich heraus, dass nur unter sehr bestimmten Bedingungen eine solche Interpretation der Druckproberesultate möglich ist, da infolge der Ausführungsweise der Druckprobe bei Überschreitung der Höchstbelastung das Material bereits in erheblichem Ausmass durch inneren Bruch geschwächt ist, was eine richtige Interpretation der Versuchsergebnisse sehr erschwert. Es ergibt sich, dass die Druckprobe nur Wert

1. Abw.
I. Probe

hat zur Feststellung

- 1° des Zusammenhangs zwischen Spannung und Deformation unter verschiedenen Bedingungen;
- 2° zur Festsetzung eines Masses für die Haftfestigkeit des Bindemittels am Aggregat;
- 3° zur Bestimmung der Deformierbarkeit des Materials.

Die Bedeutung dieser Resultate für Konstruktionszwecke ist noch nicht ganz klar.

Die Druckprobe eignet sich jedoch weder zur Bestimmung des Tragvermögens einer Strassendecke noch zur Gewinnung eines Eindrucks betreffend den Einfluss, den jeder der Bestandteile bituminöser Strassendeckmischungen auf die mechanischen Eigenschaften der Mischung hat.

II-C-6. RHEOLOGIE VON BITUMEN UND UNTERSUCHUNG NACH DER WASSERDURCHLÄSSIGKEIT.

1. Rheologische Eigenschaften.

Wie schon im vorigen Monatsbericht erwähnt, ist u.a. ein Z-Typus-Bitumen auf dem Verlauf seiner rheologischen Eigenschaften bei hohem Druck untersucht worden. Z-Typus (Kohlenteerpechttypus)-Bitumina besitzen eine grosse Temperaturempfindlichkeit, also eine schnell mit der Temperatur zunehmende Penetration. Sie sind wenig oder nicht elastisch, d.h. sie federn nach Deformation wenig oder nicht zurück, im Gegensatz zu den übrigen Bitumina, die eine sehr deutliche Elastizität aufweisen, wenn auch bis weitem nicht so stark wie Gummi. Wenn man weiter bei Z-Typus-Bitumina die Deformationsgeschwindigkeit bei verschiedenen Deformationsspannungen bestimmt, stellt es sich heraus, dass diese beiden Grössen proportional sind.

Das Verhältnis $\frac{\text{Deformationsspannung}}{\text{Deformationsgeschwindigkeit}}$ = die Viskosität (η) ist also bei diesen Bitumina für bestimmte Temperatur und bestimmten Druck konstant und charakterisiert ein Produkt unter diesen Bedingungen völlig. Z-Typus Bitumina verhalten sich also wie normale "Newton'sche" Flüssigkeiten einer sehr hohen Viskosität.

Bei der Untersuchung unter hohem Druck eines Z-Typus-Bitumens fand man, dass, ebenso wie bei Schmierölen, nachfolgende Beziehung besteht:

$$10 \log \eta_p = 10 \log \eta_0 + \alpha P$$

in der:

η_p = die Viskosität bei Druck P (Ata),
 η_0 = " " " " " "
 α = Konstante

Während bei Schmierölen α etwa $\frac{1}{1000}$ beträgt und die Viskosität bei 1000 Ata also zehnmal so hoch ist wie bei gewöhnlichem Druck, beträgt α beim untersuchten Bitumen ungefähr $\frac{1}{200}$; die Viskosität ist also bei 200 Ata schon das Zehnfache, bei 400 Ata das Hundertfache der Viskosität bei gewöhnlichem Druck, usw. Weiter ist α temperaturempfindlich und nimmt, je nachdem die Temperatur höher wird, ab, m.a.W. die Druckempfindlichkeit der Viskosität nimmt gleichfalls ab.

2. Wasserdampfdurchlässigkeit.

Mit dem im vorigen Monatsbericht beschriebenen Apparat wurde, zur Kontrolle der Methodik, eine Anzahl Versuche über die Durchlässigkeit von Bitumenfilm für Wasserdampf ausgeführt. Hierbei zeigte es sich, dass die durchgelassene Wassermenge der relativen Feuchtigkeit des wasserdampfhaltigen Gases an einer Seite des Filmes proportional war und weiter in umgekehrtem Verhältnis zur Filmstärke stand. Diese Ergebnisse lassen die angewandte Methodik zuverlässig erscheinen.

Bei den untersuchten Bitumina auf Erdölbasis war die durchgelassene Wassermenge von Anfang an konstant; offenbar nehmen diese Bitumina an sich so wenig Wasser auf, dass im Anfang des Versuches kein Einfluss auf die durchgelassene Menge merkbar ist.

Die Durchlässigkeit für gesättigten Wasserdampf nimmt mit der Temperatur stark zu; dividiert man diese Durchlässigkeit durch die Dampfspannung, m.a.W. bezieht man die durchgelassene Menge auf den Wasserdampfdruck, so zeigt es sich, dass dieses Verhältnis nur verhältnismässig wenig mit der Temperatur zunimmt.

II-C-7. ASPHALTBITUMENANWENDUNGEN IN DER INDUSTRIE UND IM BAUGEWERBE.

Untersuchung nach der Beständigkeit von bituminösen Schichten gegen Säuren verschiedener Konzentration.

Seit einigen Jahren sind Versuche im Gang, wobei Platten aus verschiedenen Bitumina und Bitumen-Füllstoffkompositionen bei Zimmertemperatur der Einwirkung von Schwefelsäure, Salzsäure und Salpetersäure, sowie von einigen organischen Säuren (Milchsäure, Buttersäure) verschiedener Konzentration ausgesetzt

sind.

In der Berichtsperiode wurde die regelmässige halbjährliche Kontrolle ausgeführt; bisher haben die Versuchsgegenstände sich im allgemeinen als gut beständig bewährt gegen Schwefelsäure (bis 50 gew.% Konzentration), Salzsäure (bis 30% Konzentration) wie gegen 10%-ige Milch- und Buttersäure. Dies war jedoch bei Salpetersäure nicht der Fall (die Versuche mit Salpetersäure werden denn auch nicht fortgesetzt).

Da die Abteilung weiter ganz mit Arbeiten für externe Aufträge beschäftigt war, kann über die anderen im vorigen Monatsbericht genannten Untersuchungen nichts mitgeteilt werden.

II-C-8. VERBESSERUNG DER RHEOLOGISCHEN EIGENSCHAFTEN VON BITUMEN DURCH ZUSATZ HOCHMOLEKULARER STOFFE.

Es wurde im Märzbericht auseinandergesetzt, dass die Untersuchung zunächst auf die Bestimmung des Einflusses eines Zusatzes von Kunstharzen mit bekannten Kennzahlen zu einem bestimmten Asphalt zu beschränken war.

Zugleich soll der Tatsache, dass die Untersuchung mit drei Typen Asphaltbitumen (Z. grade, normalem und geblasenem Typus) auszuführen war, Rechnung getragen werden. Weil erwartet wird, dass die Kunstharze sich am besten mit aromatischen Stoffen mischen lassen, wird also zuerst das Verhalten der Kunstharze in einem stark aromatischen Asphaltbitumen untersucht werden. Aus einem stark aromatischen Wonokromo (Java)-Rückstand, der vorher bis zu einem Schmelzpunkt R & B = 30°C. geblasen wurde, wurde dazu ein Bitumen mit einer Pen./25°C. = 50-60 destilliert. Der Asphaltengehalt betrug 18,7%, der Brechpunkt Fraass -9°C.

Ein Teil des bereiteten Bitumens wird ohne weiteres mit Kunstharzen gemischt werden. Eventuell werden aus dem Rest die Maltene gewonnen werden, zur Bestimmung der Mischbarkeit mit Kunstharzen, falls es sich zeigen sollte, dass das verwendete Bitumen an sich nicht oder ungenügend mit den Kunstharzen mischbar ist.

Es hat sich nämlich bei orientierenden Untersuchungen herausgestellt, dass Zusatz eines Kunstharzes mit mehr oder weniger aliphatischem Charakter zu einem Asphaltbitumen, Ausflockung der Asphaltene zur Folge hatte.

Um in diesem Falle die Mischbarkeit der Harze mit dem Asphaltbitumen besser studieren zu können, halten wir es für wünschenswert die Versuche mit Maltene aus-

zuführen, in welchem Falle das Bild nicht durch ausgeflockte Asphaltene gestört wird. Weil die Mischwalzen doch noch nicht fertig sind, konnte die Bereitung der Mischungen noch nicht in Angriff genommen werden.

II-C-9. ENTWICKLUNG IDEALER BRENNER ZUM HEIZEN, SCHNEIDEN UND SCHWEISSEN MIT PROPAGAS UND BUTAGAS.

1. Bei unseren theoretischen Studien über die Flamme haben wir eine Grundlage gefunden in der hydrodynamischen Betrachtung des Verhaltens einer Diskontinuitätsfläche (der Verbrennungszone). Daraus ergibt sich, dass jenes Verhalten an erster Stelle durch die Druckverteilung unterhalb und oberhalb dieser Verbrennungszone bedingt wird. Wir haben einige diesbezügliche Hypothesen völlig nachkalkulieren können und müssen nun an Hand einer grossen Folge Messungen feststellen, wie das wirkliche Verhalten ist. Diese Messungen werden zweifellos einige Monate Forschungsarbeit fordern; dabei kann die im vorigen Monat ausgearbeitete genaue Gasanalysemethode mit dem Interferometer benutzt werden. Weiter wurde ein einfacher Apparat konstruiert zur genauen Messung der Flammenform, wie auch für die Theorie erforderlich.

2. Die Arbeiten am Volksback- und Bratofen wurden fortgesetzt. Es wurden einige Versuchsmodelle angefertigt und zur praktischen Erprobung ihrer Brauchbarkeit ausgeliehen.

3. Auf Veranlassung der Abt. Butagas im Haag wurden mehrere Gutachten abgegeben und einige uns von der Abt. Butagas im Haag eingesandte Butagazapparate repariert.

Hand
Stabe
36ab
abfgen

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

=====

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

Die Untersuchung der bei der katalytischen Oxydation mit Luft erhaltenen Oxydationsprodukte von Ceten wurde fortgesetzt, sowohl in bezug auf die gebildeten Säuren wie auf den "unverseifbaren" Teil.

Beim erstgenannten Teil wurde die Bildung von Ketonensäuren beobachtet, eine Erscheinung die bei der Oxydation von Paraffin in der Literatur nur selten erwähnt wird. Die Ketonensäuren zeigen sehr besondere Eigenschaften was das Verhalten ihrer Seifen betrifft; diese sind nämlich in nicht-polären Lösungsmitteln gut löslich. Diese Eigenschaft, die für spezielle Anwendungen wichtig sein kann, erschwert die Untersuchung in hohem Masse, da die Trennung des unverseifbaren Teiles und der Seifen nur unvollständig verlief. Diese Beschwerden sind jetzt überwunden und die Bestimmung ihrer relativen Menge im ganzen Oxydationsprodukt wird fortgesetzt.

In unserem vorigen Bericht wurde bereits die Isolierung des Cetenglykols aus dem unverseifbaren Teil, in einer ziemlich bedeutenden Menge, erwähnt. Neben diesem Glykol wurde nun noch ein zweites Oxydationsprodukt isoliert, das einen Schmelzpunkt von 97,5°C aufwies und dessen Analyse die richtige Zusammensetzung ergeben wird.

II-D-2. ANWENDUNG VON WASSERSTOFFPEROXYD AUS ERDÖLOXYDATIONS-
PRODUKTEN IN DER ORGANISCH-CHEMISCHEN TECHNIK ZUR
SYNTHESE VON GLYKOLEN.

Die komplexen Verbindungen der Metalle W_o und Mo, die bereits im vorigen Monatsbericht erwähnt wurden, sind einer weiteren Untersuchung unterzogen worden. Mittels der Skraup-Synthese wurde das 5.p.Amyl-8-oxychinolin bereitet und mittels der Doetner-von Riller-Synthese das Äthyl-n-propyl-o-oxychinolin. Diese beiden Verbindungen ergeben Komplexe mit fast allen Metallen; obwohl diese Komplexe gut in organische Lösungsmittel, und also auch in Allylchlorid, löslich sind, konnten sie aber die Hydroxylierung mit Wasserstoffperoxyd nicht katalytisch beeinflussen.

100
1. Teil

1. Teil
1. Teil
0,25 v

Da es eine Möglichkeit gab, dass eine saurere Reaktion des Komplexes vorteilhaft sein könnte, wurde noch die 2-n-Propyl-3-äthyl-chinolin-6-sulfonsäure bereitet; es stellte sich jedoch heraus, dass die Metallkomplexe mit dieser Verbindung nicht in Allylchlorid löslich waren, ebenso wenig wie die Komplexe mit 2-n-Hexyl-3-n-amyl-8-chinolin-sulfonsäure.

Die Untersuchung wird mit einem Versuch, zu noch unbekanntem neutralen Oxyden von Wolfram und Molybdän zu gelangen, fortgesetzt. Ausser durch seine Flüchtigkeit und Löslichkeit in organische Lösungsmittel unterscheidet sich das Osmiumoxyd auch durch seine neutrale Reaktion, es bildet nämlich keine Salze. Dahingegen haben die bekannten Vanadium-, Wolfram- und Molybdänperoxyde ausgesprochen saure Eigenschaften. Die Möglichkeit besteht, dass es von diesen Metallen gleichfalls neutrale, aber labile Oxyde mit besonderen Eigenschaften gibt.

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

Die Verdoppelung von Allylchlorid zu Diallyl ist schon längst aus der Literatur bekannt; mit Hilfe von Magnesium in ätherischer Lösung bekommt man eine Ausbeute von etwa 70% der Theorie an Diallyl.

Diese Methode ist für technische Anwendung natürlich viel zu kostspielig. Anfänglich wurde versucht Zink statt Magnesium zu benutzen; dies gelingt jedoch nur wenn man Allylbromid statt Allylchlorid verwendet. Obschon es möglich ist das Brom zurückzugewinnen, wäre diese Methode doch nicht billig, u.a. wegen der Verwendung kostspieliger Lösungsmittel. Inzwischen hatten wir bereits die Verwendung von Natrium erwogen; dagegen ist jedoch einzuwenden dass Natrium sofort mit einer Schicht NaCl bedeckt und die Reaktion dadurch gehemmt wird. Führt man den Versuch bei einer über dem Schmelzpunkt von Natrium liegenden Temperatur aus, so findet eine tiefergehende Zersetzung statt, wobei kein Diallyl entsteht. Die Lösung dieser Schwierigkeiten wurde gefunden in der Verwendung von Natrium in Form von Amalgam. Unter intensivem Rühren wurde das Natriumamalgam einem Übermass Allylchlorid bei normaler oder etwas höherer Temperatur zugesetzt. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist wahrscheinlich grösstenteils von der Rührintensität abhängig. Nach Ablauf der Reaktion setzt man ein wenig Wasser zu und dampft das Diallyl-Allylchlorid-

gemisch über. Nach Trennung der Wasserschicht und Trocknung fraktioniert man und erhält eine Ausbeute von etwa 70% Diallyl.

Dieses Ergebnis erlaubt uns, auf eine semi-technische Ausarbeitung überzugehen; dies hat jedoch nur dann Zweck wenn die Kondensation des Diallyls entweder mit Salzsäure oder mit Ammoniak zum erwünschten endständigen Produkt gelungen ist.

Diese Ausführungsart der Würtz-Fittigschen Kondensation kann zweifellos auch in anderen Fällen angewendet werden; vorkommendenfalls werden wir später hierauf zurückkommen.

II-D-4. ISOLIERUNG VON NICHTKOHLENWASSERSTOFFEN AUS ERDÖL-FRAKTIONEN UND DEREN VERWENDUNG IN DER CHEMISCHEN INDUSTRIE.

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

II-D-5. UNTERSUCHUNGEN NACH DER QUALITÄTSVERBESSERUNG VON ESTERSALZEN AUS ERDÖL-OLEFINEN UND DEREN VERWENDUNG ALS FETTFREIES SEIFENAUSTAUSCHPRODUKT.

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

II-E. ANWENDUNG VON ÖLPRODUKTEN ZUR BEREITUNG VON PFLANZENSCHUTZ- MITTELN.

II-E-1. WEITERE ENTWICKLUNG VON OVIZIDEN FÜR WINTERSPRITZUNG.

Wir kommen noch zurück auf den zweitletzten Absatz im vorigen Monatsbericht, der einer näheren Erläuterung bedarf.

Bei der Untersuchung nach der oviziden Wirkung von Dinitro-o-kresollösungen auf Mehlrotteneier hat sich herausgestellt, dass, wenn bei einem pH über 5, bei dem das Dinitro-o-kresol fast ganz in Ionen gespalten ist, die Konzentration der Lösung gesteigert wird - und die Konzentration der Dinitro-o-kresolationen also zunimmt - die Toxizität kaum ansteigt. Ausgetragen in ein Diagramm bilden die Punkte, welche die Konzentrationen darstellen, die benötigt sind um bei einem bestimmten pH 100 % der Eier abzutöten, eine Linie welche bei hohem pH der pH-Achse asymptotisch parallel wird. Dies ist wahrscheinlich nur erklärlich wenn man annimmt, dass die Dinitro-o-kresolationen praktisch keinen toxischen Wert besitzen. Auch ist es unwahrscheinlich, dass die nicht-dissoziierten Salzmolekeln eine toxische Wirkung ausüben, weil eine Steigerung des pH der Lösung von 7 bis 9, also eine Erhöhung der Salzmolekelnkonzentration, eine Erniedrigung der toxischen Wirkung verursacht.

Hingegen hat es sich bestätigt, dass die toxische Wirkung des Dinitro-o-kresols in einer sauren Lösung sehr viel grösser ist als in einer alkalischen. Der plötzliche Fall der Toxizität einer Lösung bei Erhöhung des pH von 3 auf 5, geht vollkommen parallel mit einer Konzentrationsabnahme der nicht-dissoziierten Molekeln. Die toxische Wirkung ist also der Wirkung der nicht-dissoziierten Dinitro-o-kresolmolekeln zuzuschreiben. In einer alkalischen Lösung, in der sich nur einige Spuren dieser Molekeln befinden, ist die Konzentration wahrscheinlich zu gering um ohne weiteres die wahrgenommene Abtötung erklären zu können. Man wird deshalb annehmen müssen, dass das nicht-dissoziierte Dinitro-o-kresol aus der Lösung stark an der Eiwand adsorbiert wird, wobei sich ein Gleichgewicht einstellt.

Bei gegenseitigem Vergleich verschiedener Dinitro-o-kresolsalze hat sich herausgestellt, dass ihre Giftwirkungen verschieden sind. Das Ammoniumsalz hat eine stärkere toxische Wirkung als das Kalium-, Natrium- oder Lithiumsalz, wenn alle vier unter gleichen pH- und Konzentrationsbedingungen verwendet werden. Es ist wahrscheinlich, dass dieser Unterschied in Toxizität nicht einer verschiedenen Wirkung des nicht-dissoziierten Salzes, sondern einer höheren Konzentration des nicht-dissoziierten

Dinitro-o-kresols beim Ammoniumsalz im Vergleich zu den drei anderen Salzen zugeschrieben werden soll.

Die Ergebnisse dieser Untersuchung wurden auf Blattläuseier orientierend nachgeprüft, wobei ein in grossen Zügen ähnliches Resultat erhalten wurde.

Jetzt ist eine ausgedehnte Untersuchung mit Eiern von Blattlaus und roter Spinne im Gang; über die Ergebnisse werden wir erst nach einiger Zeit Bericht erstatten können.

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

1. Bestimmung der insektiziden Wirkung.

Die Berichtsperiode war noch zu früh in der Saison um über eine genügende Anzahl Insekten verfügen zu können, so dass die Untersuchung nur in beschränktem Maszstab in Angriff genommen werden konnte. Es gelang uns jedoch in den Treibhäusern eine Anzahl Blattläuse zu züchten. Diese wurden an erster Stelle für die Kontrolle des von uns auf den Markt gebrachten Insektizidenpräparats Shell Nitrum verwendet. Obwohl dieses Präparat, das nur als zeitweiliger Ersatz für nikotinhaltige Insektiziden vorgesehen ist, jenem in abtötender Wirkung nachsteht, wurden doch befriedigende Ergebnisse erreicht, welche durch Erfahrungen in der Praxis bestätigt werden.

Weiter wurden Versuche mit Tetramethylammoniumchlorid angestellt, einem Präparat, dessen insektizide Wirkung uns schon aus früheren Versuchen bekannt war. Es wurde nun nachgeprüft, ob ein Unterschied in pH auch einen Unterschied in toxischer Wirkung zufolge habe, wie dies in so hohem Masse bei Dinitrokresol der Fall ist. Es konnte jedoch zunächst kein einziger Einfluss nachgewiesen werden.

Die gefundenen Ziffern wurden nun ausserdem einer eingehenden mathematischen Bearbeitung unterzogen, in der Absicht, nachzuprüfen:

- a) ob das Material sich überhaupt für eine derartige Bearbeitung eigne;
- b) bejahendenfalls, ob eine derartige sorgfältige Bearbeitung die anfängliche, annähernde Folgerung abändern würde.

Diese mathematische Behandlung der Ergebnisse biologischer Untersuchungen ist nämlich sehr wichtig, weil sie eine intensivere Auswertung der

bei experimenteller Arbeit gefundenen Ziffern ermöglicht. Es wurde festgestellt, dass eine derartige Bearbeitung nur möglich ist wenn sie mit möglichst grosser Vorsicht und von Sachverständigen ausgeführt wird. Im vorliegenden Fall wurde die anfängliche Folgerung durch diese Bearbeitung nicht geändert.

Weiter wurde eine Anzahl Untersuchungen für Dritte ausgeführt.

2. Bestimmung der phytoziden Wirkung.

Es wurde eine Anzahl Versuche auf Gurkenpflanzen mit in spezieller Weise behandelten Ölen angestellt (siehe auch II-E-4). Zuerst wurden Emulsionen von mit Lauge oder alkoholischer Lauge behandelten Ölen verspritzt (II-E-4 unter a). Diese Behandlung ergab jedoch keine Phytoziditätsabnahme: die behandelten Öle waren eher mehr als weniger phytozide als die Ausgangsöle.

Umwandlung von Schwefelverbindungen durch Behandlung mit Natriumhypochlorit (siehe II-E-4 unter a) ergab auch keine Abnahme der phytoziden Wirkung. Eine teilweise Entfernung der Schwefelverbindungen durch partielle Hydrierung (siehe ebenso II-E-4 unter a) ergab einen merklichen obwohl bei weitem nicht genügenden Rückgang der phytoziden Eigenschaften (siehe II-E-4 unter c). Entfernung der Aromate durch vollständige Hydrierung führte zu Ölen, welche unter den gegebenen Bedingungen nicht mehr phytozide waren.

Ein ähnliches Resultat wurde mittels der üblichen Raffinierungsmethoden erreicht (Furfurolextraktion und Behandlung mit Oleum: siehe ebenso II-E-4 unter c).

Es zeigt sich also, dass Entfernung der Aromate eine sehr starke Verringerung der phytoziden Eigenschaften ergehen kann, was übrigens schon durch die betreffenden amerikanischen Spezifikationen suggeriert wurde.

Die Untersuchung wird in dieser Richtung fortgesetzt.

II-E-3. PRAKTISCHE PRÜFUNG UND KONTROLLE VON PFLANZENSCHUTZMITTELN.

Die von uns durchgeführten und noch durchzuführenden, sowohl orientierenden wie eingehenden Versuche (siehe vorigen Monatsbericht, Seite 56) lassen sich in zwei Gruppen teilen, nämlich Versuche mit:

- 1) Winterschutzmitteln
- 2) Sommerschutzmitteln.

1) Winterschutzmittel.

Diese werden verspritzt wenn in unserem gemässigten Klima die Pflanzen sich in Ruhe befinden und die Insekten entweder in Ei- oder Puppenstadium, oder als Larve oder erwachsen versteckt überwintern.

Da die Bäume in dieser Zeit blätterlos sind, hat man keine Beschädigung der Obstbäume durch die Schutzmittel zu befürchten. Man kann also hohe Prozentsätze Präparate mit einer stark abtötenden Wirkung verspritzen. Dies ist in dieser Jahreszeit auch erforderlich, da die Eier beständiger sind gegen die Einwirkung der Schutzmittel als die Larven und erwachsene Insekten. Ausserdem soll die Spritzflüssigkeit in alle Spalten der rohen Rinde der dicken Stämme eindringen um die darin verstockten Insekten erreichen zu können.

Die Winterschutzmittelversuche wurden dieses Jahr sämtlich zwischen dem 1. März und dem 17. März vorgenommen. Im Anfang dieser Periode fingen die Knospen zu schwellen an, am Ende schimmerte das erste Grün bereits durch. Auch waren dann die ersten Blattläuse schon aus dem Ei gekrochen.

2) Sommerschutzmittel.

In der Zeit, wenn die Bäume Blätter haben, soll man sehr vorsicht sein bei der Anwendung von Schutzmitteln, da sonst Blattbeschädigung auftritt und somit die gesunde Entwicklung der Obstbäume beeinträchtigt wird. Zum Abtöten der auf den Blättern lebenden Insekten genügen jedoch weniger kräftig wirkende Mittel als zum Abtöten der Eier.

In dieser Periode sollen auch das Mycelium und die Sommersporen der Schimmel, die sich auf Kosten der Blätter nähren, bekämpft werden.

Die ersten Versuchsspritzungen mit fungiziden Mitteln (für Rechnung von Dritten) wurden bereits Ende März und Anfang April vorgenommen. Auch wurden am 19. und 22. März Versuche mit Mischungen von Winterschutzmitteln und fungiziden Mitteln ausgeführt. Dies hat zum Zweck zu prüfen inwiefern die Winterspritzung mit der ersten Spritzung fungizider Mittel kombiniert werden kann. Während dieser Spritzung zeigten die Knospen bereits ein wenig Grün und hatte die erste Sporenflucht der Apfel- und Birnenschorffungi (*Venturia inaequalis* und *V. pirina*) schon stattgefunden; eine ernste Beschädigung der Knospen war damals noch nicht zu befürchten.

Es wird noch wohl einige Zeit dauern ehe die Resultate dieser Spritzungen bekannt sind. Die Kontrolle fordert momentan viel Zeit und Aufmerksamkeit.

II-E-4. STUDIUM DER AN MINERALÖLE ZU STELLENDE ANSPRÜCHE FÜR ANWENDUNG IN PFLANZENSCHUTZMITTELN.

Wie im vorigen Bericht erwähnt, wurde ein Beginn gemacht mit der Bestimmung der phytoziden und insektiziden Wirkung als Funktion des Raffinierungsgrades, der Raffinierungsmethode und der Viskosität des Mineralöls. Angefangen wurde mit dem Studium des Einflusses von Ölen verschiedener Herkunft auf die Phytozidität. Zu diesem Zweck wurden von diesen Ölen (es handelte sich um ein venezolanisches schwefelreiches Öl und ein rumänisches schwefelarmes Öl) Spindeldestillate mit ungefähr gleicher Viskosität bereitet. Diese Viskosität hatte man so gewählt, dass die aus diesen Destillaten hergestellten Raffinate ungefähr gleich viskos wurden wie die normal für diese Anwendung gebräuchteren Öle (etwa 5 - 8° E₂₀).

Über die Natur der Komponenten, welche die Phytozidität wenig raffinierter Mineralöle verursachen, ist man noch im unklaren. Man hofft, dass die auf diesem Gebiet anzustellenden Untersuchungen einige Einsicht in diese Materie geben werden.

- 1) An erster Stelle wird untersucht werden, ob die betreffenden Komponenten durch Behandlung des Öles mit Lauge entfernt werden. Zu diesem Zweck wurde ein venezolanisches Spindeldestillat mit Lauge bzw. alkoholischer Lauge raffiniert und danach mit Terrana behandelt.
- 2) Die Möglichkeit besteht weiter, dass die phytoziden Komponenten Schwefelderivate sind, die in venezolanischem Öl zu einem bedeutend höheren Prozentsatz vorkommen als in rumänischem Öl. Es wird versucht diese Schwefelverbindungen zu inaktivieren durch Behandlung von asphaltösem venezolanischem Spindeldestillat mit Natronlauge und Natriumhypochloritlösung (bei 20° und bei 95° C). Aus einer andren Menge des venezolanischen Destillates, sowie aus einem asphaltösen rumänischen Spindeldestillat wurden die Schwefelverbindungen grösstenteils durch partielle katalytische Hydrierung entfernt.

- 3) Aus Resultaten in der Praxis hat sich schon herausgestellt, dass ein Öl, aus dem durch Raffinierung die Aromate grösstenteils entfernt waren, bedeutend weniger phytozide ist als ein nicht raffiniertes Öl. Zur näheren Prüfung wurde von den bereits genannten venezolanischen und rumänischen Spindeldestillaten ein Muster vollständig katalytisch hydriert, wodurch nicht nur die Schwefelverbindungen zum grössten Teil entfernt, sondern ausserdem die im Öl anwesenden Aromate umgesetzt wurden.

Entfernung eines Teiles der Aromate aus dem Öl wurde erreicht durch Anwendung der üblichen Raffinagemethoden (Extraktion mit Furfuröl, Behandlung mit 10 %-igem Oleum). In dieser Weise wurden aus venezolanischem Spindeldestillat und aus rumänischem Spindeldestillat Reihen von Mustern bekommen mit variierendem Raffinierungsgrad. Durch Furfurolextraktion wurde erst ein normales Raffinat bereitet, wovon Teile eine wechselnde Anzahl Male (1-6) mit 10 %-igem Oleum behandelt wurden.

Diese Reihen werden noch mit Raffinaten paraffinöser venezolanischer und rumänischer Öle ergänzt werden.

Für das Resultat der phytoziden Versuche mit diesen Produkten wird auf II-E-2 verwiesen.

II-E-5. BEREITUNG VON DINITROKRESOLHALTIGEN SUSPENSIONEN IN WASSER.

Im vorigen Monatsbericht haben wir erwähnt, dass der pH von mit Nitrooleum bereiteten Lösungen nicht unter 5 oder über 7.5 % liegen durfte. Ausserdem sollte das Dinitrokresol in einem möglichst feinverteilten Zustand im konzentrierten Präparat anwesend sein, um eine maximale Lösungsgeschwindigkeit zu erreichen. Der letzte Anforderung war, dass das Präparat sich auch nach längerer Lagerung schnell und homogen in kaltem Wasser verteilen lässt.

Im Zusammenhang mit den zwei letztgenannten Anforderungen wurde, was die Form des Nitrooleum (Produktion 1943) anbelangt, die einer Paste als die meist geeignete betrachtet, hauptsächlich weil die Herstellung eines feinen pulverförmigen trocknen Produktes in Ermangelung der dazu benötigten Apparatur grosse Beschwerden mit sich brächte. Man könnte noch die Herstellung einer dünnflüssigen, wässrigen Suspension erwägen, aber demgegenüber hat eine Pasta den Vorteil, dass die Absetzung gehemmt und der Leckschaden bei Verwendung

von schlecht-schliessendem Verpackungsmaterial beschränkt wird. Schliesslich kann in eine Pasta ein höherer Dinitrokresolgehalt inkorporiert werden als in ein dünnflüssiges Präparat, was die Transportkosten ermässigt. Zur Dispergierung des Dinitrokresols in Wasser standen uns wegen der Zeitverhältnisse nur wenig Emulgatoren zur Verfügung. Unsere Versuche stellten heraus, dass von diesen Stoffen Sulfitlauge sich am meisten für unseren Zweck eignet. Um mit dieser Lauge eine möglichst feine Verteilung des DNK in Wasser zu erhalten war es notwendig das DNK in geschmolzenem Zustand in einen möglichst konzentrierten warmen SulfitlaugeLösung zu emulgieren. Auch die Abkühlgeschwindigkeit übte einen grossen Einfluss auf den Dispersionsgrad des DNK aus. Die feinste Verteilung erhielt man bei möglichst schneller Kühlung des Produktes unter stetigem Rühren.

Für die Bereitung eines Produktes, dessen pH bei Verdünnung mit weichem Wasser nicht niedriger als 5.0 wurde, während dieser bei Verdünnung mit hartem Wasser nicht über $7\frac{1}{2}$ hinausstieg, war es notwendig, das DNK durch Laugesatz zu der wässrigen DNK-Duspension, teilweise zu neutralisieren. Die so erhaltene Mischung von freier Säure und Salz bildete einen genügenden Puffer gegen Verdünnung mit Wasser von verschiedenem pH .

Während der Untersuchung wurde die Lauge durch Ammonia ersetzt; die biologische Untersuchung erwies nämlich, dass das Ammoniumsalz von Dinitrokresol toxischer ist als die übrigen Dinitrokresolsalze (siehe Seite 56). Dem Absetzen des Produktes bei längerer Lagerung konnte nicht völlig abgeholfen werden. Durch Zusatz von etwa 3 bis 5 % Pfeifenton wurde die Absetzgeschwindigkeit jedoch genügend ermässigt, während das Produkt auch nach Lagerung bedeutend in kaltem Wasser aufgerührt werden konnte.

Nach diesen Richtlinien und dem in dieser Weise ausgearbeiteten Rezept wurde die Nitroleumproduktion 1943 an der Pernis-Anlage ausgeführt.

II-E-6. BEARBEITUNG KOLLOID-CHEMISCHER PROBLEME FÜR DIE BEBEREITUNG UND VERWENDUNG VON INSEKTIZIDENEKZEMPLEN.

Untersuchung über die benetzende und einringende Wirkung von Spritzflüssigkeiten.

1) Benetzung durch Wasser.

Wie im vorigen Monatsbericht erwähnt, ist die Frage der Dosierung der den Spritzflüssigkeiten besonders zuzusetzenden Netzmittel von grosser Bedeutung. Zur Beantwortung dieser Frage ist eine gute Beurteilungsmethode unentbehrlich.

Die Beurteilung von Netzmitteln fand bisher, ausser durch Spritzversuche auf Obstbäumen, im Laboratorium mit der Karnaubawachsmethode statt.

Karnaubawachs ist eine Wachssorte, welche sich durch Wasser etwas schwieriger als Birnblatt und viel schwieriger als Apfelblatt benetzen lässt. Die Bestimmung des Netzvermögens wird mit Glasplatten, die zuvor mit einer dünnen Schicht Karnaubawachs bedeckt worden sind, ausgeführt. Dazu werden die Platten in eine Lösung dieses Waxes in Chloroform untergetaucht und danach während wenigstens einer Stunde an der Luft getrocknet. Das Netzvermögen einer Lösung wird durch Untertauchung der Platten in dieselbe während 5 Sekunden bestimmt. Nachdem die Platten wieder aus der Flüssigkeit genommen sind, lässt man sie während 5 Sekunden abtropfen. Es wird festgelegt bei welcher Konzentration des Netzmittels die Wachs Oberfläche gerade für 100 % benetzt wird.

Die Aktivität verschiedener Netzmittel lässt sich mit dieser Methode ziemlich gut vergleichen. Man kann von der in der Praxis benötigten Menge Netzmittels einen Eindruck gewinnen durch Vergleich der mit einem unbekanntem Netzmittel erhaltenen Ergebnisse mit denen eines Standardnetzmittels dessen Wirkung aus Bespritzungen in der Praxis bekannt ist. Wenn jedoch die zu beurteilende Spritzflüssigkeit feste Teilchen enthält (Kalifornische Brühe; Spritzflüssigkeiten die mit hartem Wasser Flockung geben) ergibt die Karnaubawachsmethode keine vergleichbaren Resultate.

Zum Erhalten eines Masses für das Vermögen von Spritzflüssigkeiten, in Insektenkolonien oder in Anhäufungen von Insekteniern einzudringen, ist die Karnaubawachsprobe völlig ungeeignet. Orientierende Versuche erwiesen, dass auch Randrinkelmessungen auf Karnaubawachs oder auf Blättern sich wahrscheinlich ebensowenig als Mass für die Benetzung eignen.

Mit unsern Untersuchungen beabsichtigen wir dem auch an erster Stelle einen Vergleich zu machen zwischen Laboratoriumsmethoden zur Bestimmung der Benetzung (Eintauchversuche mit Karnaubawachsoberflächen und mit Blättern und Zweigen) und Spritzversuchen (auf Bienenwachsoberflächen und Pflanzen ausgeführt).

Wir werden gleichfalls versuchen das Eindringungsvermögen von Spritzflüssigkeiten in Anhäufungen von Eiern oder Insektenkolonien nachzuprüfen durch Messung der Eindringung der Flüssigkeit in mit Karnaubawachskügelchen oder Kreidepulver gefüllte Röhrchen.

2) Benetzung durch Öl.

Dieser Punkt wird erst später in die Untersuchung aufgenommen werden, sobald uns für diesen Gegenstand mehr Zeit zur Verfügung steht.

II-E-7. SCHUTZ VON FÄSSERN GEGEN SAURE INSEKTIZIDENEMULSIONEN MITTELN SÄUREBESTÄNDIGER HARZE.

Im vorigen Monatsbericht teilten wir mit, dass wir die Anwendung eines von uns entwickelten Kunstharzes auf modifizierter Anilin-Formaldehydbasis zur Lösung unserer Verpackungsschwierigkeiten erwogen und dass wir einen reparierbaren Schutz für mehrmals zu gebrauchende Eisenfässer suchten, die zwar nicht sterilisiert zu werden brauchen, jedoch sowohl säure- wie ölbeständig sein sollen.

Wir haben diese Harze jetzt einer vorläufigen Beurteilung unterzogen, wobei es sich herausgestellt hat, dass sie schon in vielen Hinsichten den gestellten Anforderungen entsprechen (sie sind u. a. unlöslich in Benzin und Öl und bilden leicht zu reparierende Filme, welche eine gute Haftung am Metall zeigen). Sie haben jedoch momentan noch einen überwiegenden Nachteil, nämlich eine zu grosse Sprödigkeit und damit zusammenhängende ungenügende Schlagfestigkeit. Ein übliches Mittel in derartigen Fällen, nämlich Plastifizierung durch Zusatz von Erweichern, würde dank der grossen Härte des erhaltenen Films zwar anwendbar sein, aber weil die Erweicher selbst im allgemeinen nicht sowohl säure- wie ölbeständig sind, kann dieses Mittel hier nicht benutzt werden. Wir müssen deshalb auch einen Erweicher suchen, der diesen Anforderungen entspricht und ausserdem mit unsrem Harz mischbar ist; hierzu käme vielleicht Alkylierung des ursprünglichen Anilinharzes an sich in Betracht.

004596

- 65 -

Diese Alkylierung ist jetzt im Gang und wir müssen abwarten, ob das zu erhaltende Produkt als solches brauchbar sein wird oder ob es zur Erhaltung der erwünschten Eigenschaften mit einem nicht-alkylierten Harz gemischt werden soll.

II-F. V E R S C H I E D E N E S.

=====

ANALYTISCHE UNTERSUCHUNGEN ZUR UNTERSTÜTZUNG DER FORSCHUNGSARBEITEN; ENTWICKLUNG VON LABORATORIUMAPPARATUR.

1. Kohlenmonoxydbestimmung in Gasen.

Die Bestimmung des Kohlenoxydgehaltes von Gasen bringt häufig Schwierigkeiten mit sich, und zwar besonders wenn in den zu untersuchenden Gasen auch gesättigte und (oder) ungesättigte Kohlenwasserstoffe anwesend sind.

1. Alw.
9. 1. 1911.

Da wir naturgemäss mehrmals die Aufgabe haben, den Kohlenoxydgehalt in Kohlenwasserstoffhaltigen Gasen genau zu bestimmen, haben wir die Brauchbarkeit der Kohlenmonoxydbestimmungsmethoden aus der Literatur, bei deren Anwendung die Anwesenheit von Kohlenwasserstoffen vermutlich nicht störend sein würde, nachgeprüft.

Im Schrifttum werden nämlich einige Methoden angegeben, welche sich unsrer Meinung nach, für unsere Zwecke eignen, nämlich die Hämoglobinmethode nach Nicloux, besonders für Gase mit einem sehr niedrigen CO-Gehalt, und die Silberoxydmethode nach Manchot und Lehmann, die sich zur Anwendung auf Gase mit einem CO-Gehalt von einigen Prozenten und höher sehr gut eignen.

Die beiden Methoden wurden von uns auf Genauigkeit geprüft. Für Einzelheiten verweisen wir auf den im vorigen Monat erschienenen Bericht.

Die Nicloux-Methode beruht auf der Kohlenmonoxyd-Hämoglobinbildung durch CO-Adsorption in eine verdünnte Blutlösung. Durch das Entstehen dieser Verbindung wird das dunkle Band im Hämoglobinspektrum gespalten.

Mit dem von uns konstruierten Apparat konnten CO-Gehalte zwischen 0,01 und 0,001 Vol.% mit einer Genauigkeit von etwa 10% bestimmt werden.

Die Silberoxydmethode beruht auf der Oxydation von Kohlenmonoxyd durch frisch niedergeschlagenes Silberoxyd, das in Übermass anwesend sein muss.

Manchot und Lehmann haben diese Methode hauptsächlich für Gase mit hohem CO-Gehalt ausgearbeitet, während wir insbesondere der Anwendungsmöglichkeit dieser Methode für Gase mit einem CO-Gehalt unter 2% und in Gegenwart von Kohlenwasserstoffen

unsre Aufmerksamkeit gewidmet haben.

Wenn die Methode nach der von uns ausgearbeiteten Vorschrift ausgeführt wird, beträgt die Genauigkeit etwa 2% der anwesenden Menge Kohlenoxyd und kann sie auch bei Anwesenheit von Kohlenwasserstoffen angewendet werden, jedoch unter der Bedingung, dass das Kohlendioxyd zuvor entfernt worden ist.

2. Elektrisches Relais zum Gebrauch im Laboratorium.

Das im allgemeinen von uns angewandte Relais, Vertex T 15, ist für den normalen Gebrauch im Laboratorium äusserst geeignet. Das Schaltvermögen ist etwa 2 KW und die "Kontaktenergie" des Hilfsstromkreises beträgt durchschnittlich 4 W.

In besonderen Fällen, z.B. beim Arbeiten mit einem offenen Quecksilberkontakt, ist diese Kontaktenergie jedoch zu hoch, so dass die Quecksilberoberfläche durch Oxydation verdorben wird.

In solchen Fällen muss ein sogenanntes funkenfreies Relais angewandt werden, in dem durch Änderung der Gitterspannung eines Radorohres im Anodenkreis eine Magnetspule beeinflusst wird.

Der betreffende hier eingebürgerte Typus entsprach nicht ganz den Anforderungen. Ein dabei gebrauchtes (mechanisches) Telephonrelais gab Anlass zu Störung, während das Relais ausserdem, wegen einer hohen Selbstinduktion im zu unterbrechenden Stromkreis, doch nicht ganz funkenfrei arbeitete.

Es wurden drei neue Typen funkenfreie Relais, denen diese Nachteile abgingen, entworfen. Das Telephonrelais kam ganz in Fortfall und es wurde eine Lösung gefunden, wodurch das Element mit hoher Selbstinduktion aus dem Steuerstromkreis entfernt werden kann. Die Kontaktenergien dieser 3 Typen sind jetzt:

1)	Typus Ostar (verbessert)	durchschnittlich	0,3	Milli W
2)	" C 453	"	1,1	"
3)	Sicherheitstypus	"	0,9	"

Diese drei Relais sind nunmehr in der Praxis während längerer Zeit erprobt und haben sich dabei als vollkommen zuverlässig bewährt. Beschädigung, selbst der subtilsten Kontaktstelle, ist ausgeschlossen.

Für nähere Einzelheiten verweisen wir auf Bericht Nr. 9015, der in der Berichtsperiode erschien.

3. Bestimmung der Teilchengrösse von Suspensionen.

Wenn die Teilchen einer Suspension oder Emulsion kleiner als 1μ sind, sieht man sie im Mikroskop nur als Biegungsscheibchen, deren Grösse nicht mehr durch die wirkliche Abmessung des Teilchens bedingt wird. Anlässlich einer Anfrage um von einigen Suspensionen doch die Teilchengrösse anzugeben, wurden die beiden nachfolgenden Methoden gegenseitig verglichen.

a) Von der Suspension wird ein mikroskopisches Präparat bereitet. Mit Hilfe eines Zeichenprismas werden die Bahnen, welche eine Anzahl der Teilchen unter Einfluss der Brown'schen Bewegung beschreiben, registriert. Beim Ausmessen dieser Bahnen bestimmt man dann immer in einem gleichen Zeitintervall die Bewegung eines Teilchens in zwei gegenseitig-senkrechte Richtungen. Mit der Einstein-Smoluchowski'schen Formel kann der Durchmesser eines jeden in dieser Weise registrierten Teilchens berechnet werden.

Bei dieser ziemlich zeitraubenden Methode werden nur einige diskrete Teilchen aus der Suspension gewählt, so dass man eigentlich keinen Mitteldurchmesser bestimmt.

b) Man kommt viel genauer zu einem Mitteldurchmesser der Teilchen, wenn man die durchschnittliche Anzahl Teilchen der Suspension in einem bekannten Volumen bestimmt. Dabei soll dann auch die Volumenkonzentration der Suspension, d.h. die Anzahl cc dispergierter Substanz pro cc Suspension bekannt sein. Wir benutzen dazu ein Spaltenultramikroskop, bei dem eine bekannte Schichtstärke in der Flüssigkeit eingestellt werden kann, und zwar derart, dass alle darin befindliche Teilchen wahrgenommen werden.

Im Sehfeld des Wahrnehmungsmikroskops wird eine Blende mit einer Anzahl Löcher angebracht, so dass die Teilchen nur sichtbar werden in den mit diesen Löchern korrespondierenden Fächern in der Küvette. Das Volumen dieser Fächer konnte bestimmt werden. An bestimmten Zeitpunkten wird nun, mit einer konstanten Zeitdifferenz, jedes Mal die Anzahl Teilchen in jedem Fach gezählt. Nach einmaliger Beobachtung aller Fächer hat sich infolge der Brown'schen Bewegung die Anzahl Teilchen im ersten Fach vollkommen geändert und kann man von neuem mit der Beobachtung der Fächer anfangen. Die mittlere Anzahl Teilchen pro Fach darf dabei 3 bis 4 betragen, so dass Anzahlen variierend von 0 bis maximal 6 bis 7 Teilchen gezählt werden.

Mittels einer grossen Anzahl Beobachtungen kommt man so zu einem gehörigen Durchschnitt der Anzahl Teilchen pro Fach. Aus allen bekannten Daten kann

004600

- 69 -

dann der Mitteldurchmesser berechnet werden. Die Genauigkeit können wir bei dieser Bestimmung auf etwa 5% festsetzen.

Vergleich der beiden Methoden ergab eine zufriedenstellende Übereinstimmung. Die direkte Bestimmung aus der Brown'schen Bewegung nach der erstbeschriebenen Methode (wozu nur eine einfache Apparatur erforderlich ist), gibt tatsächlich einen guten Eindruck über die Grösse der Teilchen.

III. F O R S C H U N G S A R B E I T E N
F U 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 er-
schienenen "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 S P R O B E N (K E R N P R O B E N)
A U S T I E F B O H R U N G E N D E R R.A.G.

Zweck dieser Untersuchung ist, zu prüfen,
ob im Tertiär des Wiener Beckens Zonen auf Grund
von schweren Mineralien unterschieden werden können.

Die Untersuchungsmethode ist in diesem
Bericht unter II-A-2 beschrieben.

Von den Bohrungen R.A.G. 2 und 11 wurden
275 Muster zur Untersuchung erhalten und am 26. März
in Bearbeitung genommen.

Von der Bohrung R.A.G. 2, wovon bis zu einer
Tiefe von 1455 m Muster zur Verfügung standen, wurden
bisher 72 Muster bis zu einer Tiefe von 1150 m mikros-
kopisch untersucht.

Bei etwa 990 ändert sich die Zusammensetzung
der Mineralassoziationen, so dass auf dieser Tiefe
die Grenze zwischen zwei schweren Mineralienzonen liegt.
Es waren jedoch zwischen 640 und 1030 m nur 6 Muster
vorhanden, so dass die Grenze zwischen beiden Zonen
nicht genau angegeben werden kann.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

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.

=====

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.	3
3. Herstellung von Schädlingsbekämpfungsmitteln.	5
4. Herstellung von Bitumenemulsionen und Glaserkittersatz.	8
5. Herstellung von Lösungsmitteln für Lacke und Firnisse.	6
6. Herstellung von Sorbitol als Zwischenprodukt für die Produktion von Vitamin C.	7
7. Herstellung von Reinglykol für Philips, Eindhoven.	7
8. Herstellung von Seifenaustauschstoffen.	7
9. Herstellung eines Ersatzes für Syrischen Asphalt.	7
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.	8
2. Untersuchungen von Bohrkernen aus den Bohrungen im Osten der Niederland.	8
3. Sediment-petrographische Forschung.	10
4. Bestimmung der Ausbeute an gewinnbaren Ölen aus ölführenden Schichten.	11
5. Verbesserung der Olausbeute ölführender Schichten durch Verdrängung restlichen Öles durch Wasser.	14
6. Das Auffinden eines Ersatzmittels für Zement zum Abdichten des Bodens von Bohrlochern.	15
7. Verbesserung von Dickspülung und Untersuchung von Ton auf die Verwendungsmöglichkeit für Dickspülung.	15

8. Theoretische Untersuchung nach der Viskositäts- und Thixotropieerniedrigende Wirkung von Chemikalien auf Dickspülung.	17
B: UNTERSUCHUNGEN AUF DEM GEBIETE DER ÖLRAFFINAGE UND VERARBEITUNG VON ROHÖL UND DESSEN PRODUKTEN.	
1. Herstellung hochwertiger Schmieröle durch Extraktion von Rückstandölen mit Antimontrichlorid.	18
2. Qualitäts- und Ausbeutesteigerung von hochwertigen Schmierölen durch Perkolation über selektiven Adsorptionsmitteln.	19
3. Verbesserung von Extraktionsverfahren.	20
4. Konstitutionsermittlung von Mineralölen durch Spektralanalyse (Raman- und Ultraviolettpektra).	22
5. Messung von Gas-Flüssigkeitsgleichgewichten zur Berechnung von Fraktionieranlagen; das Sammeln von Daten zur Erhaltung eines Eindrucks über das Verkommen und den Transport von Gas und Öl in tiefliegenden Ölschichten.	24
6. Studium zur Herstellung hochwertiger Schmierfette unter Berücksichtigung des Einflusses der Komponenten und der Arbeitsbedingungen.	25
7. Entwickeln von Analysemethoden für Kohlenwasserstoffgemische aus dem Schmierölgebiete: Gruppenanalyse und Strukturanalyse zur Aufklärung der chemischen Konstitution von Schmierölen.	26
8. Vorhersagung über Spalteignung von Mineralölen auf Grund gewisser physikalischer Konstanten.	29
9. Verbesserung von physikalischen Trennungsmethoden für Kohlenwasserstoffe aus dem Benzingegebiete.	30
10. Erhöhung des Klopfwertes von Kraftstoffen durch Isomerisation und Dehydrierung.	32
11. Berechnung der Grundlagen für die Übertragungen chemischer Reaktionen, insbesondere katalytischer Reaktionen, vom Laboratorium in die Praxis.	35
12. Physikalisch-chemische Untersuchungen über Katalyse und Katalysatoren.	36

- | | |
|---|----|
| 13. Aufbaureaktionen durch photochemische endständige Anlagerung von Halogenwasserstoff an Olefinen. | 38 |
| 14. Grundlegende Untersuchungen auf dem Gebiet induzierter Kettenreaktionen zur Bereitung hochwertiger Benzine, Schmieröle oder chemisch-industrieller Erzeugnisse. | 38 |
| 15. Untersuchung nach der korrosiven Wirkung von Erdölnaphthensäuren auf Metalle. | 40 |
| 16. Gasanalyse durch Adsorption. | 42 |
| 17. Bereitung von Strassenbaubitumina aus Spaltrückstand und aus paraffinhaltigen Bitumina. | 43 |
| 18. Herstellung von Gasölen aus schwefelreichen paraffinischen Rohölen durch Druckhydrierung. | 44 |
| 19. Anlagerung von Methan an Erdölrückstände zur Herstellung dünnflüssiger Produkte mit höheren Wasserstoffgehalt. | 44 |

C. UNTERSUCHUNGEN AUF DEM GEBIETE DER ANWENDUNGEN VON ÖLERZEUGNISSEN.

- | | |
|--|----|
| 1. Identifizierung von Verschmutzungsprodukten in Verbrennungsmotoren. | 45 |
| 2. Oxydationsbeständigkeit von Schmierölen in Zusammenhang mit der Konstitution des Ausgangsstoffes. | 45 |
| 3. Festsetzung der an konsistente Fette zu stellenden Anforderungen und Entwicklung geeigneter Prüfmethode. | 47 |
| 4. Entwicklung und Verbesserung von Laboratoriumsmethoden zur Feststellung von Abnutzung und Alterung von Schmierölen im Motorenbetrieb. | 47 |
| 5. Untersuchung mechanischer Eigenschaften von Strassenbaumischungen. | 48 |
| 6. Rheologie von Bitumen und Untersuchung nach der Wasserdurchlässigkeit. | 49 |
| 7. Asphaltbitumenanwendungen in der Industrie und im Baugewerbe. | 50 |
| 8. Verbesserung der rheologischen Eigenschaften von Bitumen durch Zusatz hochmolekularer Stoffe. | 51 |

9. Entwicklung idealer Brenner zum Heizen, Schneiden und Schweissen mit Propagas und Butagas. 52
- D. BEREITUNG VON CHEMISCH-INDUSTRIELLEN ERZEUGNISSEN AUF PETROLEUMGRUNDLAGE.
1. Neue chemische Verbindungen durch Oxydation von Olefinen aus der Gasölstrecke. 53
 2. Anwendung von Wasserstoffperoxyd aus Erdöloxydationsprodukten in der organisch-chemischen Technik zur Synthese von Glykolen. 53
 3. Kondensation halogenhaltiger Verbindungen durch Entziehung des Halogens. 54
 4. Isolierung von Nichtkohlenwasserstoffen aus Erdölfraktionen und deren Verwendung in der chemischen Industrie. 55
 5. Untersuchungen nach der Qualitätsverbesserung von Estersalzen aus Erdölelefinen und deren Verwendung als fettfreies Seifenaustauschprodukt. 55
- E. ANWENDUNG VON ÖLPRODUKTEN ZUR BEREITUNG VON PFLANZENSCHUTZMITTELN.
1. Weitere Entwicklung von Oviziden für Winterspritzung. 56
 2. Feststellung der insektiziden-, phytocyden- und fungiziden Wirkung von Pflanzenschutzmitteln. 57
 3. Praktische Prüfung und Kontrolle von Pflanzenschutzmitteln. 58
 4. Studium der an Mineralöle zu stellenden Ansprüche für Anwendung in Pflanzenschutzmitteln. 59
 5. Bereitung von Dinitrokresolhaltigen Suspensionen in Wasser. 61
 6. Bearbeitung kolloid-chemischer Probleme für die Bereitung und Verwendung von Insektizidenemulsionen. 63
 7. Schutz von Fässern gegen saure Insektizidenemulsionen mittels säurebeständiger Harze. 64

F. VERSCHIEDENES.

Analytische Untersuchungen zur Unterstützung der Forschungsarbeiten; Entwicklung von Laboratoriumapparatur.

1. Kohlenmonoxydbestimmung in Gasen.	66
2. Elektrisches Relais zum Gebrauch im Laboratorium.	67
3. Bestimmung der Teilchengrösse von Suspensionen.	66
III. <u>FORSCHUNGSARBEITEN FÜR DIE RHEMANIA-OSSAG MINERALÖLWERKE A.G., HAMBURG.</u>	70
IV. <u>UNTERSUCHUNGEN FÜR DIE ROHÖLGEWINNUNG A.G., WIEN.</u> Untersuchungen von Gesteinsproben (Kernproben) aus Tiefbohrungen der R.A.G.	70
V. <u>UNTERSUCHUNGEN VON SPEZIALÖLEN UND AUSFÜHRUNG VON KONTROLLANALYSEN FÜR DIE KROATISCHE SHELL (ZAGREB).</u>	71
VI. <u>FORSCHUNGSARBEITEN FÜR DRITTEN.</u>	71
VII. <u>BERATUNGEN FÜR DIE AMSTERDAMER ANLAGEN. HAUPTSTELLE UND B.I.M.</u>	71

=====