

3996 - 30/30/ et al

159

004609

MONATSBERICHT

LABORATORIUM AMSTERDAM.

Nr. 1.

APRIL 1943.

Betriebsnr. 0/1900/0040.

004610

I  
ERZEUGUNG FÜR DEN  
NIEDERLÄNDISCHEN MARKT.

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

I-1. HERSTELLUNG VON SCHMIERFETTEN.

Die Fettfabrik in Amsterdam dient nicht nur der Produktion. Ihr Zustandekommen verdankt sie hauptsächlich dem Vornehmen, die Produktion soviel wie nur möglich in den Dienst unserer Untersuchungen zu stellen. Sie ist also vielmehr eine Versuchsanlage als ein Produktionsapparat.

Sie arbeitet nach der Autoklav-Verseifungsmethode. Beim Entwerfen der Apparatur wurden Blaupausen der Barton'schen Fettfabrik in England und Vermessungsskizzen der Gent'schen Fabrik (Belgien) herangezogen.

Ausser einigen extra Temperaturmesspunkten unterschied die Installation sich anfänglich von einer eigentlichen Produktionsanlage nur durch eine Ausführung in kleinerem Maszstab.

Der Hauptproduktionsapparat besteht neben den nötigen Warte- und Messtanks aus einem, mit heissem Öl erhitzten Autoklav und einer Ausrührpfanne, welche mittels einer Doppelwand mit Dampf geheizt und wassergekühlt werden kann.

Die Doppelwände sind so schwer ausgeführt, dass Dampf von 10 Atü zulässig ist, sodass nötigenfalls in der Ausrührpfanne sogar eine Temperatur von 160°C erreicht werden kann.

Die Pfanne ist mit einem Planetenrührwerk ausgerüstet, das zur Zeit durchaus befriedigend arbeitet, nachdem im vorigen Jahre wiederholt Verbesserungen in die Konstruktion angebracht waren.

Die Kapazität ist knapp eine Tonne pro Charge. Neben diesem Apparat, der hauptsächlich der Produktion von Kalkfetten dient, ist noch ein ähnlicher kleinerer mit einer Kapazität von rund 250 kg vorhanden. Mit ihm werden die Versuche ausgeführt, deren Resultat ungewiss ist, sodass schlimmstenfalls nur kleine Ausschussmengen entstehen.

In einer mit heissem Öl erhitzten Pfanne, gleichfalls mit Planetenrührwerk, wird die Produktion hochschmelzender Natronfetten vorgenommen.

Für die Herstellung von Fetten auf Al-Basis ist ein besonderer Kochkessel aufgestellt und schliesslich ist noch eine Fettsäurespaltanlage vorhanden.

Mit dieser Installation waren wir seit Mai 1940 imstande den allerdings herabgefallenen, niederländischen Bedarf an Schmierfetten zu decken.

Dieses Resultat wurde vor allem ermöglicht durch Einkürzung der Chargenzeit der Kalkfette, indem es uns gelang die Nachverseifung zwecks Einstellung des Säuregrades im Autoklav vorzunehmen.

Das Produktionsprogramm umfasste anfänglich:  
Sechs Kalkfette verschiedener Konsistenz, zusammen eine Serie bildend,  
ein Hochdruckschmierfett,  
ein Spritzfett,  
ein Dauerschmierextrakt,  
ein Textilfett,  
zwei Getriebefette,  
ein hochwertiges Wälzlagerfett,  
ein graphitisiertes Fett,  
ein hochwertiges Spritzfett für Kraftwagen.

Stichhaltende Beanstandungen haben uns über der ganzen Dauer der Produktion nicht erreicht.

Solange noch keine Rohstoffknappheit eintrat, fanden viele Versuche statt, die sich auf die Rezeptur bezogen. Heute ist das nicht mehr möglich. Von Rohstoffwahl ist jetzt kaum die Rede mehr und auch das Produktionsprogramm musste sehr stark vereinfacht werden.

Seitdem gehen unsere Versuche immer mehr in die Richtung der Bereitungsweise, weshalb die Apparatur noch mit einem speziellen Ausrührautoklav erweitert wurde.

Über Versuche dieser Art soll demnächst rapportiert werden.

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

Das Laboratorium verfügte im Jahre 1940 nicht über Anlagen, die eigens dazu gebaut wurden Schmieröl oder Schmierölmischungen in kommerziellem Maszstab herzustellen. Wohl hatten wir in der sogenannten "Kleinen Versuchsanlage" eine einfache technische Anlage, die für die Verarbeitung grösserer Partien Öl zu Diensten der Beratungs- und Forschungsarbeiten benutzt wurde!

Als infolge der Kriegsumstände die Einfuhr einer Anzahl Spezialöle, die nur in kleinem Maszstab in den Niederlanden verwendet wurden, stockte, beschlossen wir, diese Versuchsanlage für die Anfertigung derartiger Spezialöle zu benutzen; die Anlage wurde an einigen Stellen erweitert, c. q. verbessert.

Es handelt sich hierbei im grossen ganzen um Ölmengen, die für die Installation Pernis zu gering sind. Übrigens fordert die Ausarbeitung der Rezeptur sowie die Produktionskontrolle bei diesen Spezialölen viel Sonderarbeit, besonders unter der heutigen, immer wechselnden Rohstofflage. Demzufolge sind ausser der eigentlichen Produktionsgefolgschaft immer einige Kräfte mit Rezeptur- und Analysenarbeit beschäftigt.

Untenstehendes gibt zur Einführung in grossen Umrissen einige Daten betreffend die wichtigsten Ölsorten, die in letzter Zeit noch in Amsterdam angefertigt worden sind. In weiteren Monatsberichten wird - soweit angebracht - näher auf die Herstellung und die dabei aufkommenden Schwierigkeiten eingegangen werden.

1. Marineöl.

Zur Bereitung von Marineöl wurde von uns fettes Öl geblasen. Durch Zusatz kleiner Mengen Voltol konnte der Prozentsatz geblasenen fetten Öles auf ein Minimum reduziert werden. Seit einiger Zeit ist jedoch der Gebrauch von fettem Öl zu diesem Zwecke verboten. Ausserdem haben wir kein Voltol mehr in Vorrat.

2. Bohröl.

Soviel wie möglich wurde versucht dieses Öl nach den Bereitungsvorschriften der Rhenania herzustellen. Dies wurde bald unmöglich wegen Knappheit bestimmter Ausgangsmaterialien, sodass dann ein altes Shell Mex-Rezept (M5) wieder eingeführt werden musste. Die dazu erforderlichen Materialien (Olein, Harz, Alkohol, und Formaldehyd als Desinfektans) sind noch ziemlich leicht zu haben. Dieses Rezept hat aber den Nachteil, dass das Bohröl ziemlich korrosiv ist, was allgemein Anlass zu Klagen gab und noch gibt.

Unsere Versuche, das M5 zu verbessern, hatten bisher keinen Erfolg.

Für einige Ausnahmefälle können wir noch ein nicht-korrosives Bohröl M2-AZ2 zur Verfügung stellen; dieses greift auch empfindliche Metalle wie Zink und Gusseisen nicht oder kaum an.

3. Schneidöl.

Die Herstellung von Schneidöl MA 21 und MB 21 ergab einige technische Schwierigkeiten, die jedoch bald überwunden wurden. MB 21, das bisher von der Verkaufsorganisation nicht in den Handel gebracht wurde, entsprach bei vielen Abnehmern einem Bedürfnis. Die Herstellung von MA 21 und MB 21 ist jedoch wegen Mangel an fettem Öl jetzt praktisch eingestellt.

2 | Seit einiger Zeit wurde daneben Nofat Schneidöl produziert; dieses Produkt enthält kein fettes Öl. Die Herstellung erfolgt nach einem bereits 1939 ausgearbeiteten Rezept. Der Absatz von Nofatöl ist einstweilen sehr gering, wegen der geringen Kapazität unserer Anlage.

4. Biegeöl.

Das von uns hergestellte Biegeöl, das bei der Anfertigung von Ankerkettengliedern verwendet wird, ist eine gutgelungene Nachahmung eines Konkurrenzproduktes, das wir bisher nicht führten.

5. Formöl.

Das hierfür ausgearbeitete Rezept erwies sich als eine Verbesserung des importierten Formöles, besonders wegen der grösseren Gleichmässigkeit des Produktes.

6. Hypoidöl.

Dieses Öl wird nach dem ursprünglichen Rezept der Rhenania in einer den Anforderungen genügenden Qualität hergestellt.

7. Ersatz Floyd's Base.

Dieser wirksame Bestandteil des E.P. Spirax Hochdruckschmieröls wurde nach einem eigenen Rezept in sehr guter Qualität hergestellt. Wegen Mangel an fettem Öl musste die Bereitung jedoch eingestellt werden.

8. Rohrgewindeschmiere.

Dieses Produkt, das für die Schmierung von Bohrrohren verwendet wird, wird nach einem eigenen Rezept hergestellt.

9. Dampfzylinderölemulsion.

Nach längerer Forschung wurde ein Rezept für eine Dampfzylinderölemulsion ausgearbeitet, das nach einigen Verbesserungen, die sich in der Praxis als notwendig erwiesen, eine gute, stabile Dampfzylinderölemulsion ergab. Es stellte sich wieder heraus wieviel Fallen und Fangeisen es auf dem Gebiete der Emulsionsbeständigkeit gibt und wie lange es dauert bevor man sicher ist ein gutes Rezept gefunden zu haben.

10. Verschiedene Schmierölsorten.

Weiter werden für die B.I.M. durch einfache Mischung allerhand Schmierölsorten bereitet. Meistens handelt es sich dabei um Sorten, die eine spezielle Kontrolle der Qualität verlangen.

11. Regenerierung von Kompressoröl der Leichtgaskompressorstellen.

Dies hat sich zu einem attraktiven Teil unserer Tätigkeit gestaltet. Unsere zwar primitive Anlage erwies sich als geeignet für die Regenerierung derartigen Öle. Benzol und Homologe, welche sich durch die Komprimierung aus dem Gas ausscheiden, vermischen sich mit dem Schmieröl, wodurch diese einen mehr oder weniger hohen Gehalt an Benzol-Solventnaphta hat. Letzteres wird teilweise abgedampft, teilweise durch Gasheißung abfraktioniert; das Schmieröl wird danach unter Vakuum auf Flammpunkt gebracht und mit Säure und Erde raffiniert zur Ausmerzung der teerartigen Verunreinigungen aus dem Gas. Diese Methode bringt ziemlich viel Analysenarbeit mit sich, da die unterschiedlichen Stellen nicht alle dasselbe Schmieröl verwenden und die Zusammensetzung des zu regenerierenden Öles stark schwankt.

12. Regenerierung von Turbin- und Transformatoröl.

Diese Regenerierung mit Säure und Erde stellt hohe Anforderungen, da die Oxydationsprobe nach Regenerierung sehr gut sein soll. Augenblicklich sind sogar ziemlich stark gealterte Öle noch regenerierbar. Es erwies sich hierbei oft als notwendig, die Oxydationsprobe des Transformatoröls durch Mischung des regenerierten Produktes mit Spindelöl zu verbessern. Dies ist nötig um wieder den optimalen Gehalt an Aromaten zu erreichen, da infolge der Raffinierung mit Säure Aromate aus dem Transformatoröl entfernt werden. Der hierdurch entstehende Überschuss an Transformatoröl wird zu QB 1 oder AB 11 verarbeitet.

Daneben werden manchmal kleine Partien Spezialöl (AB 11, Vakuumpumpenöl, u.dgl.) regeneriert. Die Anlage wurde vereinzelt auch zur Raffinierung von verunreinigtem oder gealtertem Spindelöl und zur Raffinierung von Spindelöldestillat zu Spindelöl oder Transformatoröl benutzt.

Diese Regenerierungen bringen, besonders wegen der sorgfältigen Prüfung mit Oxydationsproben, viel Laboratoriumarbeit mit sich.

### I-3. HERSTELLUNG VON SCHÄDLINGSBEKÄMPFUNGSMITTELN.

#### 1. Übersicht der erzeugten Schädlingsbekämpfungsmittel.

Die folgende Tabelle gibt eine Übersicht der von der N.V. De Bataafsche Petroleum Maatschappij erzeugten Schädlingsbekämpfungsmittel mit Erwähnung des Bekämpfungsgegenstandes.

Handelsname	Zweck	
	Gegenstand	Bekämpfung von
Shell W-E 103	Winterbehandlung von Obstbäumen	Eiern von roter Spinne, Wanze und Frostspanner.
Shell W-U 117	Winterbehandlung von Obstbäumen	Eiern von roter Spinne, Wanze, Frostspanner, Blattlaus, Blattfloh, Algen und Tange.
Shell Nitroleum	Winterbehandlung von Obstbäumen	Eiern von Blattlaus, Blattfloh, Frostspanner, Algen und Tange. (Austauschstoff für Obstbaumkarbolineum).
Shell Z-E 60	Sommerbehandlung von Obstbäumen	roter Spinne (Eiern und Insekten).
Shell Nitrum	Sommerbehandlung von Obstbäumen	verschiedenen Insekten.
Shell W-D 200	Herbstbehandlung von Rebe in Treibhäusern	roter Spinne (Eiern und Insekten).
Shell Netzmittel		Zur Erzielung einer guten Benetzung von Spritzmitteln.

Von den drei zur Zeit erzeugten Spritzmitteln für Winterbehandlung (hauptsächlich für die Eierbekämpfung) ist die Olemulsion Shell W-E 103 das älteste von uns auf den Markt gebrachte Produkt. Es datiert aus der Zeit, dass die Bekämpfung von Blattlaus c.s. noch gänzlich durch Bespritzung mit Obstbaumkarbolineum stattfand und man nur Bedürfnis hatte an einem zusätzlichen Bekämpfungsmittel von roter Spinne, wo Karbolineum unwirksam ist.

Das Bestreben, die beiden einzelnen Bespritzungen durch eine kombinierte zu ersetzen führte in den letzten Jahren vor dem Kriege dazu, die Toxizität von Öl für rote Spinne mit der stark oviziden Wirkung von Dinitro-o-Kresol (DNC) für Blattlaus zu kombinieren, was die Entstehung des Universalwinterspritzmittels Shell W-U 117 veranlasste, eine Olemulsion mit DNC-Zusatz.

Zur Ersetzung von Obstbaumkarbolineum wurde in den letzten Jahren Nitroleum angefertigt, eine wässrige Suspension von DNC (siehe diesen Bericht, Seite ).

Von den Sommerspritzmitteln (hauptsächlich zur Bekämpfung des Insektes selbst) wurde die Olemulsion Shell Z-E 60 bereits vor dem Kriege auf den Markt gebracht. Der Toxikans für rote Spinne ist hier wieder das Öl selbst, Shell Nitrum, ein Präparat auf Pyrethrumbasis, als Ersatz für die ziemlich universellen Nikotin- oder Derrishaltigen Sommerspritzmittel auf den Markt gebracht, datiert aus den letzten Jahren.

Shell Netzmittel, zusammen mit Spritzmitteln angewendet, bezweckt eine Verbesserung der Benetzungswirkung und dadurch eine Intensifizierung des toxischen Effektes (siehe auch Seite dieses Berichtes). Es ist ein Produkt auf Basis von  $C_{10}-C_{18}$  Na-Alkylsulphaten, von unserer semitechnischen Estersalzanlage in Amsterdam herrührend.

Unsere Produkte erfreuen sich in den Niederlanden eines sehr guten Rufes.

## 2. Zusammensetzung der erzeugten Stoffe.

Die Zusammensetzung der von uns erzeugten Pflanzenschutzmittel geht aus der untenstehenden Übersicht hervor:

- |                 |   |
|-----------------|---|
| Shell W-E 103   | Emulsion von Spindelöl in einer Wasserphase, die Kasein, Kaliumhydroxyd und Ammoniak enthält. Das Öl dient als eiertötender Stoff, das Kasein als Emulgator und Stabilisator der Emulsion. Um Kaseinfäule zu verhüten wird Kresol zugesetzt. Vor Benutzung wird die Emulsion 16x mit Wasser verdünnt. |
| Shell W-U 117   | Gleicher Typus Emulsion wie W-E 103, jedoch mit Dinitro-o-Kresol, das in das Öl gelöst wird und gleichfalls als eiertötender Stoff dient. Vor Benutzung wird die Emulsion auch 16x mit Wasser verdünnt.   |
| Shell Nitroleum | Eine Suspension von Dinitro-o-Kresol in Sulfittlauge. Weiter ist Pfeifenton und Ammoniak zugesetzt worden. Vor Benutzung 200x mit Wasser zu verdünnen.  |
| Shell Z-E 60    | Gleicher Typus Emulsion wie W-E 103. Statt Spindelöl wird jedoch Weissöl verwendet zur Verhütung von Blattbeschädigung. Vor Benutzung wird diese Emulsion 100x verdünnt.  |



- Shell Nitrum Lösung von japanischem Pyrethrum in Shell Netzmittel. Wird vor Benutzung 500-1000x mit Wasser verdünnt.
- Shell W-D 200 Dies ist eine W-E 103 ähnliche Emulsion von Spindelöl, dem Methylenblau und Dinitro-o-Kresol zugesetzt worden ist. Vor Benutzung wird diese Emulsion jedoch 50x verdünnt.
- Shell Netzmittel Wässrige Lösung von Natrium- $\text{sek. Alkylsulfat C}_{10}$ - $\text{C}_{13}$ . Wird vor Benutzung 1000x mit der Spritzflüssigkeit verdünnt.

### 3. Zur Verfügung stehende Anlage.

Die Shell-Nitroleum-Erzeugung ist anfangs 1943 nach der Installation Pernis verlegt worden. Die übrigen Produkte werden jedoch alle in Amsterdam hergestellt. Dazu verfügen wir über eine Anlage, die hauptsächlich besteht aus einem Mischer mit gutem Rührwerk, einigen Tanks, in denen bei Herstellung von Ölemulsionen die Wasser- und Ölphase bereitet werden, und zwei Messtanks für die Dosierung der Wasser- und Ölphase. Die Ölemulsionen werden alle bereitet, indem man unter tüchtigem Rühren die Ölphase der Wasserphase hinzufügt. Die Wasserphase ist so zusammengesetzt, dass man eine gute Emulgierung erhält und die gebildete Emulsion genügend lager- und transportbeständig ist.

Zur Herstellung des Hauptproduktes, Shell W-U 117, besitzen wir ausserdem eine Anlage zur Lösung des DNC in das Öl; dies geschieht indem warmes Öl aus einem Tank via einen mit DNC gefüllten Korb rundgepumpt wird.

Das Leistungsvermögen der Anlage ist derart, dass auch wenn unsere Produktion nicht wegen Rohstoffmangel beschränkt wäre, dem niederländischen Bedarf genügt werden könnte. In den letzten Jahren war jedoch die Lage in bezug auf das Hauptprodukt Shell W-U 117 derart, dass wegen Rohstoffmangel und des (meistens) verspäteten Einlaufens der Rohstoffzuweisungen die Produktion nur dann zeitig, d.h. vor der Spritzsaison, beendet werden konnte wenn in zwei oder drei Schichten gearbeitet wurde; in der Produktions-saison ist somit meist Sonderpersonal benötigt.

## I-4. HERSTELLUNG VON BITUMENEMULSIONEN UND GLASERKITTERSATZ.

Bitumenemulsionen lassen sich wie folgt bereiten:

### 1. durch chemische Emulgierung.

Dies geschieht, indem man den Bitumen mittels eines einfachen Rührwerkes, in Lauge emulgiert. In vielen Fällen müssen noch Emulgatoren zugesetzt werden.

### 2. durch mechanische Emulgierung.

#### a) Emulgieren in einer Kolloidmühle.

Bei diesem Verfahren wird der Bitumen in einer Seifenlösung bei sehr hoher Tourenzahl der Kolloidmühle emulgiert. Die hohe Tourenzahl ruft an sich schon Emulsionsbildung hervor.

- b) Emulgieren eines hochviskosen Produktes in einem Rührwerk. Bei diesem Verfahren wird das Bitumen in einem mit Ton verdickten wässrigen Milieu mittels eines einfachen Rührwerkes emulgiert. Die hohe Viskosität und die damit verbundene hohe Reibung verursacht die Emulsionsbildung.

Verfahren 1. wird in der Installation Pernis in Anwendung gebracht. Die Bitumenemulsion wird mit Kasein auf die erforderliche Stabilität gebracht. Die so erhaltenen Emulsionen werden je nach ihrer Stabilität für Oberflächenbehandlung und für Mischkonstruktionen (u.a. Klebemasse) verwendet.

Verfahren 2.a. wird augenblicklich von der B.P.M. nicht fabrikmässig in Anwendung gebracht.

Verfahren 2.b. wird im Amsterdamer Laboratorium in technischem Maszstab angewendet zur Herstellung von C<sub>13</sub>S und C<sub>13</sub>HPC, beide Emulsionen mit einem Bitumengehalt von etwa 52% und 12 bzw. 15% Ton, auf Bitumen berechnet.

C<sub>13</sub>S wird zur Herstellung von Glaserkittersatz verwendet. Das Produkt wird zu diesem Zweck von den Kunden mit Schiefermehl gemischt.

C<sub>13</sub>HPC wird angewendet für Schutzanstriche auf Rohrleitungen (Korrosionsschutz und Isolation), Beton (Schutz gegen aggressives Wasser) usw.

Diese Bitumenemulsionsanlage ist augenblicklich in vollem Betrieb.

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

Da sich in der Lack- und Farbenindustrie, infolge Mangel an den früher von uns importierten Lösungsmitteln wie White Spirit, Aceton, usw., der Bedarf an Austauschlösungsmitteln geltend machte, wurde uns von der Technischen Abteilung der "Centrale Organisatie T.N.O." gefragt Hydrierverfahren auszuarbeiten für die Hydrierung von Naphtalin und Kresol zu Tetrahydronaphtalin bzw. Methylcyclohexanol, welche Produkte als Austauschlösungsmittel dienen können.

Nachdem die Reaktionsbedingungen jedes Verfahrens festgestellt und Spezifikationen für Rohstoffe und Endprodukte von uns gewählt worden waren, besorgte das "C.I.V.I." die Verbindung mit der Industrie, für welche die Erzeugung in Angriff genommen werden konnte; das "Departement van Handel, Nijverheid en Scheepvaart" übernahm die Garantie für die Baukosten der Anlage.

### 1. Hydrierung von Naphtalin.

Der benutzte Apparat ist in Abbildung 1 skizzenweise dargestellt (siehe Seite 9).

In diesem Apparat wird Naphtalin in der Gasphase über einen I.G. Hydrierkatalysator bei einer Temperatur von 350°C und einem Druck von 60 Atü hydriert. Der Reaktor ist mit 70 l Katalysatorpillen gefüllt. Der Durchsatz beträgt 1 kg/l/St. Die Leistung des Apparates beträgt also in kontinuierlichem Betrieb etwa 50 Tonnen Tetrahydronaphtalin pro Monat.



Die Bereitung wird in Partien von 70 kg ausgeführt. Pro Füllung werden 4% Ni-Katalysator dem Autoklavinhalt zugesetzt. Da der Katalysator schwefelempfindlich ist, soll der Grundstoff schwefelfrei sein; das Kresol wird somit laut der bei der genannten Voruntersuchung festgesetzten Spezifikation geliefert.

Die Ausbeute beträgt 99-100%. Die Leistung des Autoklaves beträgt im Dauerbetrieb 3 Tonnen Methylcyclohexanol pro Monat. Der Apparat ist in Abbildung 2 dargestellt.

### KRESOL HYDRIERUNG

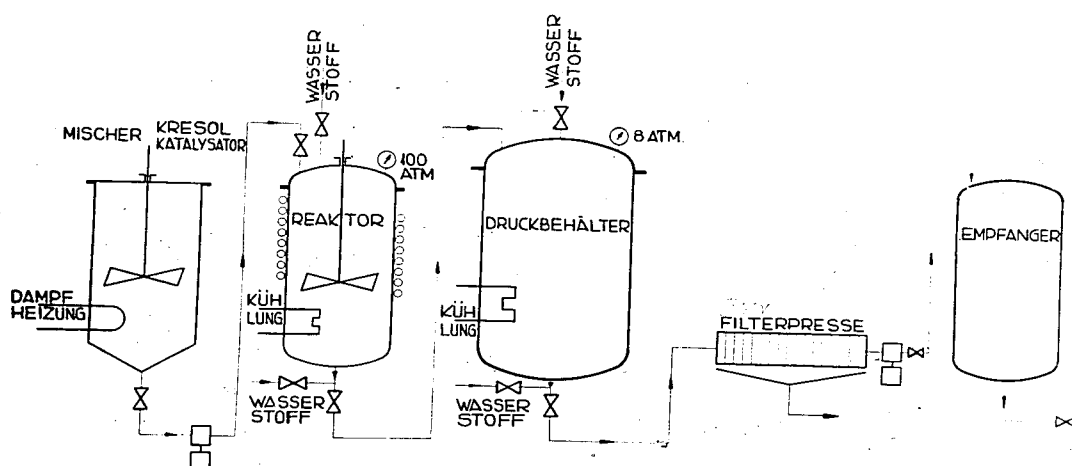


Abbildung 2.

Das Reaktionsprodukt hat eine Siedestrecke von 160-190°C und ein spez. Gewicht von 0,917.

Der für die Hydrierverfahren benötigte Wasserstoff wird von uns in eigenem Betrieb elektrolytisch in einem Elektrolyseur mit einer Leistung von 22 m<sup>3</sup> H<sub>2</sub> pro Stunde hergestellt.

Bei der Naphtalinhydrierung beträgt der Wasserstoffverbrauch pro Tonne Naphtalin 360-400 m<sup>3</sup> H<sub>2</sub>, bei der Kresolhydrierung 700-730 m<sup>3</sup> H<sub>2</sub> pro Tonne Kresol.

Die Kapazität unseres Elektrolyseurs ist nicht zureichend um die beiden Hydrierverfahren zu gleicher Zeit in voller Leistung in Gang zu setzen, sodass die Erzeugung der Lösungsmittel der zur Verfügung stehenden Wasserstoffmenge anzupassen ist.

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

Im Auftrag des "Rijksbureau voor Voedselvoorziening" wird die Hydrierung von Glukose zu Sorbitol in technischem Maszstab, als erste Stufe der Ascorbinsäure (Vitamin C)-Synthese, ausgeführt.

Die Bereitung der Ascorbinsäure verläuft nach untenstehendem Schema:

Glukose ----> Sorbitol ----> Sorbose ----> Ketogulonsäure ----> Ascorbinsäure.

Die erste Stufe dieser Bereitung wird von uns durchgeführt, indem wir Glukose in 50%-iger wässriger Lösung mit Hilfe eines Nickelkatalysators mit Wasserstoff hydrieren.

Die Apparatur ist dem Kresolhydrierapparat, der in Abbildung 2 (Seite 10) dargestellt ist, sehr ähnlich. Die Reaktionsbedingungen sind wie folgt:

Temperatur 140-150°C  
Druck 100 Atü.

Die Leistung des Apparates beträgt 10 T. Sorbitol pro Monat.

Der Ausgangsstoff wird in 50%-iger wässriger Lösung in den Apparat eingebracht. Als Reaktionsprodukt erhält man eine 50%-ige Sorbitollösung, die man von Spuren gelösten Nickels befreit und darauf in einer V<sub>2</sub>A-stählernen Eindampfpfanne zu einer etwa 75%-igen Lösung konzentriert. Diese Lösung wird als solche an die Betriebe, welche die nächsten Stufen der Vitamin C-Synthese ausführen, geliefert.

## I-7. REINIGEN VON GLYKOL FÜR PHILIPS, EINDHOVEN.

Für elektrolytische Zwecke benötigt Philips Eindhoven ziemlich bedeutende Mengen reinen Äthylenglykols.

Ein aus Äthylenoxyd hergestelltes Rohglykol wird von uns gereinigt mittels Fraktionierung in einer scharf rektifizierenden technischen Kolonne bei 30 mm Druck, unter Zusatz von Lauge, da das Produkt absolut chlorfrei sein soll.

Die Füllung des portionsweise arbeitenden Apparates beträgt maximal 300 l, die Leistung etwa 50 l Destillat pro Stunde.

Während der Destillation wird bis zu einer Bodentemperatur von 160-170°C erhitzt.

Abhängig von der Qualität des technischen Glykols, erhalten wir bei diesen Destillationen eine Reinglyklausbeute von 55-70%, das heisst die Fraktion, die bei einer Temperatur von 114°C/30 mm im oberen Ende der Kolonne übergeht. Das spez. Gewicht dieses Produktes beträgt 1.115.

Die unter 114°C/30 mm siedende Fraktion wird in zwei Teile getrennt, nämlich etwa 10% Vorlauf, eventuell für andere Zwecke zu benutzen, und etwa 15% "Zwischenfraktion", eventuell durch wiederholte Raffinierung noch zu einem für Philips brauchbaren Produkt zu verar-

beiten. In einigen Fällen wird ein sehr unreines Ausgangsmaterial vor der Destillation einer Raffinierung mit Noritpulver unterzogen.

Der Rückstand der Destillation (etwa 10% der Füllung) bildet durch Reaktion mit der zugesetzten Lauge eine viskose Masse, welche vernichtet wird.

#### 1-8. HERSTELLUNG VON SEIFENAUSTAUSCHSTOFFEN.

Bei der Sulfatierung von Spaltdestillaten zu sogenannten Estersalzen ( $R.CH=CH_2 + H_2SO_4 \rightarrow R.C-CH_3$ ) bleibt immer ein nicht  $OSO_3H$  umgesetzter und also nicht veresterbarer Rest nach Extraktion des Sulfatierungsproduktes mit Benzin zurück. Dieser Rest wird (teilweise mit Unrecht) mit dem Namen "Polymere" bezeichnet; er enthält hauptsächlich Paraffine und auch einen gewissen Prozentsatz Olefine.

Nach der semitechnischen Bereitung von Estersalzen waren uns in Amsterdam etwa 25 Tonnen derartiger Polymere übrig geblieben, welche wir noch auf Seifenaustauschstoffe verarbeiten wollten.

Anfangs dachten wir an eine katalytische Oxydation zu Fettalkoholen und weitere Sulfatierung. Die Eigenschaften des erhaltenen Produktes waren jedoch nicht so gut, dass sie den notwendig hohen Preis rechtfertigten.

Darauf schritten wir zu einer katalytischen Oxydation in der flüssigen Phase zu fettsäure- (und oxyfettsäure-)haltigen Produkten mit einer Versäufungszahl 130-150. Das so erhaltene Produkt war zwar wegen seiner Farbe und Geruch nicht als seifenaustauschendes Waschmittel brauchbar, es hatte jedoch eine sehr gute Wirkung als Netzmittel für den Gartenbau, letzteres wider Erwartung, weil diese Fettsäuren hartes Wasser nicht ertragen ohne Kalksalzfällung. Es stellte sich aber heraus, dass die sich bildenden Ca-Seifen die blattbenetzende Wirkung gerade verbesserten.

Wir sind jetzt mit der Verarbeitung dieser 25 T. Polymere beschäftigt.

Vor der Oxydation müssen die Polymere durch Destillation von etwa 10% Vorlauf und 10% Rückstand befreit werden, welche die Wirksamkeit des auf  $MnO_2$ -Basis hergestellten Katalysators beide beeinträchtigen.

Darauf wird die Oxydation durchgeführt, indem man Pressluft durch eine zu 135-140°C erhitzte Menge destillierter Polymere, der 0,5% Katalysator zugesetzt ist, leitet. Die Ausbeute an aktivem Stoff ist etwa 30%, auf destillierte Polymere berechnet.

Das saure Reaktionsprodukt wird mit Lauge neutralisiert und darauf mit Wasser verdünnt zu Lösungen, die etwa 35% aktiven Stoff enthalten. Diese Lösungen werden als solche von der B.I.M. als Netzmittel unter dem Namen "Humidox" auf den Markt gebracht.

## I-9. HERSTELLUNG EINES ERSATZES FÜR SYRISCHEN ASPHALT.

In der graphischen Technik wird bei der Herstellung von Druckstöcken ein Pulver syrischen Asphalts verwendet, mit dem man die Teile, welche nicht der Ätzung ausgesetzt werden dürfen, bestäubt. Weil die Druckstockfabrikanten nicht mehr über genügende Mengen syrischen Asphalts verfügen können, hat das "Instituut voor graphische Techniek" uns im Jahre 1942 gebeten, für diesen Asphalt einen Ersatz zu bereiten.

Verschiedene von uns angefertigte Muster wurden dem obenerwähnten Institut zur Beurteilung zugesandt. Die Untersuchung dieser Muster ergab, dass ein feingemahltes Pulver eines destillierten Hartasphalts, dem während des Mahlens einige Prozente Talkpulver zugesetzt worden waren, sich als Ersatz des syrischen Asphalts eignete.

Der Gesamtverbrauch an syrischen Asphalt in der graphischen Technik im Vorjahr wurde auf etwa 2000 kg geschätzt.

Wir haben vorläufig eine Menge von 500 kg Ersatz bereitet, wobei die Destillation in unserer semitechnischen Laboratoriumapparatur stattfand und das Mahlen des Produktes bei Dritten erfolgte.

Da wir noch einen Teil dieser Menge auf Lager haben, haben wir die Anfertigung vorläufig eingestellt, zumal die Nachfrage noch nicht sehr gross ist.

004624

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 DER FÜNDIGKEIT VON ERDÖL AUS DER ZUSAMMENSETZUNG DER SCHICHTEN, WELCHE SICH IN DER NÄHE VON ÖLFÜHRENDEN SCHICHTEN BEFINDEN.

Das Gestein in dem das Öl entsteht bezeichnet man mit dem Namen Ölmuttergestein. Von diesem Ölmuttergestein aus wird das Öl nach einem anderen Gestein, dem Speichergestein, in dem es angehäuft wird und aus dem es bei der Gewinnung zu fördern ist, wandern müssen. Die Kenntnis der Ölmuttergesteine und der damit verknüpften Migration und Ansammlung ist sehr beschränkt. Ein näheres Studium ist mit Rücksicht auf die nachfolgenden praktischen Interessen wünschenswert.

Bei der bisher üblichen Schürfung eines neuen Gebietes gilt als einer der Hauptpunkte die Suche nach Strukturen, die sich für die Ölansammlung eignen. In einem bestimmten Gebiete müssen alle vorhandenen Strukturen geologisch untersucht werden, was hohe Kosten mit sich bringt. Wenn man nun über ausreichende Kennzeichen von Ölmuttergesteinen verfügte, so könnte man sich in einem neuen Gebiet zunächst auf die Schürfung und evtl. Festsetzung des Umfanges des Ölmuttergesteins beschränken. Weist letztgenanntes günstige Eigenschaften auf, so wäre Weitersuchen nach für Rohöle günstigen Speichergesteinen begründet; sollten die Eigenschaften ungünstig sein, so könnte man die Schürfung einstellen. Auch beim Ankauf neuer Gebiete könnte das Erkennen eines Ölmuttergesteins eine wesentliche Rolle spielen.

Dieser Gedankengang setzt jedoch voraus, dass das Ölmuttergestein viel umfangreicher und also leichter zu schürfen ist als die Ölansammlung. Gehörte zu jeder Ölansammlung ein eigenes und nicht viel umfangreicheres Muttergestein, so könnte man ebensowohl eins wie das andre suchen.

Es ist also an erster Stelle notwendig einen Eindruck über die Richtigkeit dieser Annahme zu erhalten. Dazu wird von einer Anzahl Rohöle aus einem geographischen Gebiete geprüft, ob sich Beweise für eine gemeinschaftliche Herkunft aus einem Muttergestein aus der Analyse dieser Öle ableiten lassen. Die bisher erhaltenen Hinweise deuten auf eine bejahende Antwort auf diese Frage hin.

Daneben ist zu versuchen durch Gesteinanalyse und auf anderem Wege festzustellen, welche Kennzeichen für ein Ölmuttergestein charakteristisch sind.

Hiermit haben wir kaum angefangen.

Im nächsten Monatsbericht werden wir näher über die Einzelheiten dieser Untersuchung, die vorwiegend eine analytische ist, Bericht erstatten.

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

## II-A-3. SEDIMENT-PETROGRAPHISCHE FORSCHUNG.

Wegen Krankheit des geologischen Berichtgebers wird die Berichterstattung über II-A-2 und II-A-3 auf den nächsten Monatsbericht verschoben.

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

Zur Beurteilung des Wertes ölführender Schichten aus dem Gesichtspunkt der potentiellen Ausbeute sind besonders die Eigenschaften dieser Schichten an sich, sowie die des Öles von grosser Wichtigkeit. Die Öl- und Gasförderung in der Sonde wird durch das Strömungsverhältnis dieser Stoffe in der ölführenden Schicht bedingt.

### 1) Eigenschaften von ölführenden Schichten.

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

Bei der modernen Erdölförderung wird auf praktisch alle Gruben eine Messmethode angewandt, wobei das Potential im Innern des Bohrloches in bezug auf die Erde gemessen wird. Die auftretende Potentialdifferenz wird den Schlumberger SP-Effekt genannt und besteht wahrscheinlich aus der Summe einer Anzahl Potentialdifferenzen, unter denen das Strömungspotential, verursacht durch die Strömung von Filtrat aus der Dickspülung durch den abgesetzten Tonkuchen und die Schicht, die wichtigste Rolle spielt. Die auftretende Potentialdifferenz schwankt mit der Stelle der Elektrode im Bohrloch. Die im Potentialdiagramm (SP-Diagramm, Potential als Funktion der Tiefe) auftretende Schwankungen hängen wahrscheinlich zusammen mit bestimmten physikalischen Eigenschaften der Schicht oder mit dem Schichtinhalt, an dem entlang sich die Messelektrode bewegt. Welche diese Eigenschaften sind, ist noch nicht mit Sicherheit bekannt. Auf Grund theoretischer Erwägungen nimmt man an, dass der elektrische Widerstand der Schicht und der Dickspülung Einfluss auf den Verlauf des SP-Diagrammes haben könnte.

Zweck der vorliegenden Untersuchung ist über diesen vermutlichen Zusammenhang Aufschluss zu erhalten.

Es wurde dazu eine Apparatur entworfen, die uns in die Lage versetzt die auftretende Potentialdifferenz gegen verschiedene Schichten zu messen. Es wird jetzt versucht Schichten zu erhalten, die auf Grund ihrer verschiedenen Struktur einen verschiedenen elektrischen Widerstand aufweisen werden.

Man könnte sich übrigens auf Grund obenstehender unsicherer Interpretationsmöglichkeiten beim SP-Diagramm fragen, welchen Nutzen ein solches Diagramm für die Praxis haben kann. Dazu sei bemerkt, dass ein derartiges Diagramm hauptsächlich für Vergleichszwecke bei Erdschichten benutzt wird. Ein bestimmtes Diagramm, aufgenommen in einer gewissen Sonde mit ausgeprägten Maxima und Piken, kann sehr viel Ähnlichkeit mit einem in einer naheliegenden Grube aufgenommenen Diagramm aufweisen. Die bestimmten Maxima und Piken werden dann z.B. auf einer anderen Tiefe vorkommen. Ein besonders zu diesem Zwecke ausgebildeter Ingenieur ist, nach genügender praktischer Erfahrung, imstande die Diagramme gegenseitig zu vergleichen und kann daraus die für die Praxis wichtige Lage bestimmter Schichten angeben. Dabei ist vorauszusetzen, dass man in einer bestimmten Grube, also auf anderem Wege als mittels eines SP-Diagrammes, genügende Angaben über die Erdschichten gesammelt hat.

Es ist nicht als ausgeschlossen zu betrachten, dass die Kenntnis, welche wir bei unserer Untersuchung betr. die Faktoren, die das Entstehen des SP-Diagrammes beeinflussen, zu gewinnvollere Daten aus dem SP-Diagramm über die durchbohrte Schicht erhalten kann.

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

Ausser der obenaufgeführten SP-Kurve (Potentialdifferenz) wird auch von Schichten in der Bohrgrube der elektrische Widerstand gemessen.

Eine der merkwürdigsten in der Praxis festgestellten Tatsachen war nun der praktisch konstante Widerstand von Tonmassen. Diese ist unabhängig von der Tiefe, obwohl man doch erwarten dürfte, dass dieser elektrische Widerstand durch Kompression des Tons mit der Tiefe zunehmen würde. Eine weitere Untersuchung erschien also erwünscht.

Bei einer experimentell bereits beendeten Untersuchung wurden der elektrische Widerstand und die Porosität verschiedener Tonarten als Funktion des Druckes gemessen. Die Verarbeitung der Resultate ist jetzt im Gange, wir hoffen im nächsten Bericht darüber Angaben machen zu können. Ausser dem obengenannten elektrischen Widerstand, den man als Funktion der Porosität erhält, kann man aus der Porosität auch das scheinbare spezifische Gewicht der Schicht auf verschiedenen Tiefen berechnen, wodurch man für die Geophysiker wertvolle Angaben erhält.

Bei der noch auszuführenden Untersuchung werden konsolidierte Muster aus dem Palaeozoikum (Süd-Limburg) und dem Mesozoikum (östlichen Niederlanden) gemessen werden.

Die Muster werden in einem mit einer Ebonitschicht ausgekleideten Stahlzylinder zwischen durchlöcherter Stahlplatten zusammengepresst. Die durchlöcherter Stahlplatte dient gleichzeitig als Elektrode bei der Bestimmung des elektrischen Wider-

standes. Die Messungen an einem Muster aus dem limburgischen Minengebiet sind jetzt im Gange.

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

Die Förderung von Öl und Gas aus den Gruben in einem bestimmten Ölgebiet wird bedingt durch die Menge dieser Stoffe, die aus und durch die Schicht in die Grube einströmen können. Man wird verlangen die möglichst wirtschaftliche Förderungsweise und möglichst wirtschaftliche Grubenverteilung berechnen zu können, in Abhängigkeit von den Eigenschaften der ölführenden Schichten.

Dazu soll man an erster Stelle die Permeabilität der Schicht in bezug auf Öl und Gas kennen. Diese ist abhängig von der Sättigung, d.h. dem Prozentsatz des Porenvolumens, der mit Öl gefüllt ist. Diese Untersuchung bezweckt nun die Messung dieser Permeabilität als Funktion der Sättigung, oder, anders gesagt, die Messung des Widerstandes, den Gas und Öl bei gleichzeitiger Strömung durch die poröse Schicht erfahren.

Man soll die Versuche mit Gesteinen verschiedener Permeabilität ausführen. Es ist jedoch auch erforderlich die Viskosität der Ölphase zu variieren; findet man in der Praxis doch Rohöl von sehr auseinandergehender Viskosität.

Schliesslich soll der für die Strömung verantwortliche Druckgradient noch variiert werden, da man auf Grund theoretischer Erwägungen erwarten kann, dass auch dieser den gemessenen Strömungswiderstand von Öl und Gas beeinflussen kann.

Die Versuche werden mit Kernen aus natürlichem Sandstein, lang 1-1 m., Durchmesser 5 cm., ausgeführt. Diese Kerne werden aussen mit Rotkupfer bespritzt und danach werden die Kupferteilchen zusammengelötet um eine gas- und öldichte Abdichtung zu erzielen. Sie werden in einem dazu angefertigten Apparat im horizontalen Stand um ihre Längsachse gedreht um Senkung des Öles unter Einfluss der Schwerkraft zu verhindern. Gas und Öl können in einem bestimmten Verhältnis mit konstanter Geschwindigkeit dem Kern zugesetzt werden. Durch Abänderung des Gas-Öl-Verhältnisses kann man einen bestimmten Wert der Sättigung einstellen. Diese Sättigung wird bestimmt indem man den Kern mit Inhalt wägt.

Aus einigen orientierenden Versuchen ging bereits hervor, dass die erwartete Abhängigkeit der Permeabilität von Druckgradienten, also von der Förderungsgeschwindigkeit, tatsächlich besteht.

Endgültige Versuche sind im Gange. Es sind noch keine Ergebnisse mitzuteilen, da die Gleichgewichtseinstellung für eine bestimmte Sättigung längere Zeit fordert.

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

Eine der möglichen physikalischen Ursachen für das Heraustreten des Rohöls aus der ölführenden Schicht in das Bohrloch ist Ölverdrängung durch hochkommendes Wasser. (Englisch: "Water-drive").

Diese Untersuchung bezweckt, festzustellen welche Ausbeuten bei dieser Verdrängung von Ölen durch Wasser aus porösen Ölformationen erhalten werden können. Dabei sind die nachfolgenden Faktoren zu berücksichtigen:

Einfluss der Permeabilität der Schicht;  
 Einfluss der Verdrängungsgeschwindigkeit des Öles;  
 Einfluss der Viskosität des Öles, und  
 Einfluss der Grenzflächenspannung zwischen dem Öl und dem Wasser.

Auch hierbei wird mit Kernen aus natürlichem Sandstein, lang- $\frac{1}{2}$ -1 m., Durchmesser etwa 5 cm., gearbeitet. Diese werden gleichfalls zwecks einer guten Abdichtung mit Kupfer bespritzt und zugelötet. Ein Versuch wurde eingesetzt mit einem Kern, dessen Permeabilität 2400 Millidarcy<sup>1)</sup> und dessen Porosität 23,7% beträgt. Der Kern ist gefüllt mit Kerosin mit einer Viskosität bei 25°C von 0,0147 Poisen. Das Kerosin wird aus dem Kern verdrängt durch destilliertes Wasser mit einer Geschwindigkeit von 33 m pro Jahr (Geschwindigkeit berechnet im Kern). Damit wird die Geschwindigkeit der Wasserfront angedeutet, in der Annahme, dass das Kerosin quantitativ verdrängt wird. Tatsächlich bleibt immer ein wesentlicher Prozentsatz Kerosin im Kern zurück. Die Ergebnisse dieses Versuchs werden im nächsten Bericht besprochen werden.

Ausser experimentell wurde dieses Thema auch theoretisch bearbeitet. Es wurden Gleichungen aufgestellt, welche die Strömung einer Mischung von Öl und Wasser durch eine poröse Masse beschreiben. Diese Gleichungen sind viel einfacher als die für die Strömung einer Öl-Gas-Mischung und zwar erstens weil Öl und Wasser nicht mischbar sind, und zweitens weil beide Flüssigkeiten als nicht-kompressibel betrachtet werden können. Es erwies sich als möglich eine allgemeine analytische Lösung der Gleichungen im Fall der Öl-Wasser-Strömung zu finden. Die weitere Ausarbeitung dieser Lösung ist jetzt im Gange.

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

Obwohl Zement ein billiges und überall erhältliches Mittel zur Abdichtung eines bestimmten Teiles einer porösen wasserführenden Schicht ist, ergibt der Gebrauch doch bestimmte Nachteile. An erster Stelle spielt die verhältnismässig lange Verhärtungszeit dabei eine Rolle, trotz der Tatsache, dass man

<sup>1)</sup> Ein in der Literatur übliches Mass für die Durchlässigkeit, dessen nähere Definition uns hier zu weit führen würde.

durch Zusatz bestimmter Stoffe zum Zement diese Zeit erheblich bekürzen kann. Zweitens erweist sich die Abdichtung der Wasserschicht auf dem Boden des Bohrlochs nicht als dauerhaft. Nach einiger Zeit wird also Wasser mit dem Öl gefördert werden, was Anlass zu unannehmlichen Verwicklungen, z.B. Emulsionsbildung, geben kann.

Wir suchen deshalb einen Stoff, der nicht die für Ölgewinnungszwecke hinderliche Eigenschaften aufweist. Eventuell könnte dies auch eine in diesen Hinsichten verbesserte Zement-sorten sein.

Diese Untersuchung kann wegen Personalmangel jedoch noch nicht in Angriff genommen werden.

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

Prüfung des Verhaltens von Dickspülung, d.h. einer beim Bohren nach Erdöl verwendete Tonsuspension, bildet bereits längere Zeit ein Untersuchungsthema im Amsterdamer Laboratorium. Die Praxis stellt für gegebene Fälle bestimmte Anforderungen, denen zu genügen ist, z.B. Einstellung auf ein bestimmtes spezifisches Gewicht unter Einhaltung einer nicht zu hohen Viskosität und Thixotropie.

Von den vielen Detailproblemen, die auf diesem Gebiete meistens im Anschluss an in der Praxis erfahrenen Schwierigkeiten, noch zu lösen sind, ist augenblicklich das Folgende in Behandlung:

Es kann mitunter nötig sein die Spülung auf ein sehr hohes spezifisches Gewicht zu bringen. Das lässt sich nicht machen durch Zusatz von viel Ton, da in diesem Falle die Viskosität der Suspension viel zu hoch würde. Man erreicht dies dann durch Zusatz von Baryt (Bariumsulfat) zu einer Tonsuspension, (eine Tonsuspension mit einem spezifischen Gewicht von 1,2 wird z.B. durch den Zusatz von Bariumsulfat auf 2,0 gebracht).

Die Lebensdauer einer solchen erschwerten Spülung ist jedoch kurz, die Spülung nimmt während des Bohrens u.a. Ton aus den durchbohrten Schichten auf und wird dadurch wegen des immerhin schon hohen Gehaltes an festem Stoff schnell zu viskös. Mit Rücksicht auf den hohen Preis von Baryt macht die kurze Lebensdauer einer solchen Spülung das Bohren damit kostspielig.

Eine mit obenangeführtem Problem zusammenhängende, augenblicklich im Gange befindliche Arbeit ist die Suche nach Mitteln, welche die Lebensdauer einer solchen erschwerten Spülung verlängern könnten.

Es war bereits bekannt, dass Natriumsilikat (Wasserglas), einer Spülung zugesetzt, die Aufnahme von Ton durch diese Spülung verzögerte; es stellte sich jedoch auch heraus, dass die Spülung andere unerwünschte Eigenschaften erhielt.

Aus einer Anzahl orientierender Versuche ging dann aber hervor, dass auch Quebracho oder sonstige kolloidale Stoffe, der Spülung zugesetzt, die Aufnahme von Ton verzögern können.

Die vorliegende Untersuchung umfasst nun die Suche nach der Möglichkeit unter Zusatz von Quebracho eine für die Praxis verwendbare mit Baryt erschwerte Spülung zusammenzusetzen, welche allen Anforderungen genügt.

II-A-8. THEORETISCHE UNTERSUCHUNG NACH DER VISKOSITÄTS- UND THIXOTROPIE-ERNIEDRIGENDE WIRKUNG VON CHEMIKALIEN AUF DICKSPÜLUNGEN.

Wie als bekannt vorausgesetzt werden darf kann man die Viskosität und die Thixotropie von Dickspülung in vielen Fällen erniedrigen durch Zusatz von bestimmten Chemikalien, z.B. Gerbstoffen, wohl oder nicht kombiniert mit Soda, Wasserglas oder anderen anorganischen Stoffen.

Die Untersuchung nach der Viskositäts- und/oder Thixotropie-Erniedrigung bestimmter Tonsuspensionen geschieht aber von Fall zu Fall rein empirisch. Man weiss überhaupt nicht aus welcher Ursache in einer gegebenen Tonsuspension bestimmte Chemikalien wirksam sind und andere unwirksam.

Obenstehendes Untersuchungsthema bezweckt nun die Gewinnung einer Einsicht in dieser Frage. Wenn man wüsste wie und warum bestimmte Chemikalien auf einen gegebenen Ton einwirken, so würde man gleichzeitig allgemeine Richtlinien für die Untersuchung nach der Viskositäts- und Thixotropie-Wirkung aufstellen können.

Wegen Personalmangel kann an diesen Punkt unseres Programms aber noch nicht herangetreten werden.

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

=====

II-B-1. HERSTELLUNG HOCHWERTIGER SCHMIERÖLE DURCH EXTRAKTION VON RÜCKSTAND-  
ÖLEN MIT ANTIMONTRICHLORID.

Die Extraktion von Schmieröldestillaten zur Herstellung hochwertiger Schmieröle ist durch die Anwendung von Furfurol und Schwefeldioxyd in ein befriedigendes Stadium gekommen. Weniger günstig ist die Sachlage bei der Raffination von residuellen Ölen, wobei das Duosol-Verfahren (mit Kresol und Propan als Lösungsmittel) das einzige technische Verfahren ist, womit Rückstände verschiedener Herkunft extrahiert werden können.

Da dieses Verfahren gewisse Nachteile hat für diejenigen Orte, wo kein Propan zur Verfügung steht, und es ausserdem kostspielig ist, haben wir uns nach einer anderen Methode zur Verarbeitung residueller Öle zu hochwertigen Schmierölen umgesehen.

Es zeigte sich nun, dass Antimontrichlorid (Mira-Sol) ein ausgezeichnetes Extraktionsmittel für Schmieröle ist. Die Selektivität des Antimontrichlorids für die im Öl befindlichen Aromaten ist so gross, dass sogar die sehr hochmolekularen Aromaten völlig aus residuellen Ölen entfernt werden, was bei Anwendung der üblichen Extraktionsmittel, wie Schwefeldioxyd und Furfurol, nicht der Fall ist.

Die Produkte, welche mittels Mira-Sol aus sechs residuellen Ölen weit verschiedener Herkunft in guten Ausbeuten erhalten wurden, besaßen ausnahmslos hervorragende Eigenschaften und dieses Resultat wurde schon erreicht durch eine einfache Gegenstrom-Reaktion in nur wenigen Stufen (meistens vier oder weniger) und mit geringen Solventmengen (50 bis 75 Vol.%).

Einer Säurebehandlung braucht man die Raffinate niemals zu unterziehen. Wohl ist im allgemeinen eine Nachbehandlung mit 2 bis 4 Gew.% Bleicherde, zur Verbesserung der Farbe, erwünscht.

Die günstigen, im Laboratoriumsmaßstab erhaltenen Ergebnisse, veranlassten uns zur Fortsetzung der Versuche in vergrößerterem Maßstab. Dabei wird an erster Stelle die Regeneration des Lösungsmittels, die grundsätzlich durch Rektifikation möglich ist, näher untersucht werden, während auch der Misch- und Absatzprozess eingehend studiert werden wird.



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

Die Säure- und Erdebehandlung denen viele Extraktionsöle (Schwefeldioxyd- und Furfurolraffinate) als Nachbehandlung unterzogen werden müssen, sowie die Regenerierung gebrauchter Schmieröle, ist ziemlich kostspielig wegen des Chemikalienverbrauchs; ausserdem kostet es manchmal Mühe von dem Saureteer und der erschöpften Erde los zu werden.

Es wäre also vorteilhaft wenn diese Raffinierung mit Hilfe eines leicht regenerierbaren Adsorptionsmittels ausgeführt werden könnte.

Bereits vor dem Kriege bestand, besonders in den Vereinigten Staaten, Interesse für die Raffinierung mittels Bauxit, wobei nach folgendem Verfahren gearbeitet wurde: Perkolieren des Öles, mitunter in Verdünnung mit Benzin, durch eine Bauxitsäule, Waschen des Bauxits mit Benzin zur Gewinnung des zurückgebliebenen Schmieröls, Ausdampfen (zur Rückgewinnung der Benzinreste), Leeren der Säule, Abbrennen des Bauxits in Spezialöfen (zur Entfernung der unerwünschten Bestandteile, wovon das Schmieröl durch Adsorption befreit ist), Einfüllen der Säule mit regeneriertem Bauxit, usw.

In zweifacher Hinsicht versuchten wir diese Arbeitsweise zu verbessern und zwar:

1. durch Perkolieren bei höherer Temperatur (etwa 250°C) wobei infolge der niedrigen Viskosität des Oles die Benzinverdünnung und die -waschung unterbleiben können;
2. durch Regenerieren des Bauxits in der Säule selbst, wodurch die Leerung, die Beförderung des Bauxits und die Einfüllung umgangen werden.

Ersteres wurde völlig erreicht. Aus Vergleichsversuchen ging hervor, dass der Ölverlust bei diesem Verfahren nicht höher ist als bei der Säure- und Erderaffinierung.

Die Regenerierung des Bauxits in der Säule selbst ergibt aber noch Schwierigkeiten. Die Regenerationstemperatur beim Abbrennen des adsorbierten Öles ist nämlich beschränkt, da bei zu hoher Temperatur der Bauxit von der aktiven  $\gamma$ -Form in die inaktive  $\alpha$ -Form übergeht, wodurch seine Raffinierungswirkung grösstenteils verschwindet.

Da das Abbrennen ein stark exothermes Verfahren ist (bei der Verbrennung des adsorbierten Öles kommt Wärme frei) kann bei unrichtiger Betriebsführung die Temperatur in der Bauxitmasse bis über das zulässige Maximum hinaussteigen.

Versuche mit einer Perkolationssäule in Laboratoriumsmaßstab wiesen jedoch nach, dass es möglich ist die Verbrennung derart zu leiten, dass die Bauxitmasse praktisch unbeschränkt regenerierbar ist.

Mit Regenerierungsversuchen in semitechnischem Maßstab wurde angefangen, wobei bisher die richtigen Regenerationsbedingungen noch nicht gefunden wurden. In diesem Stadium musste die Untersuchung wegen Personalmangel vorläufig eingestellt werden. Sobald dafür Personal zur Verfügung steht, wird diese Untersuchung wieder aufgenommen werden.

### II-B-3. VERBESSERUNG VON EXTRAKTIONSVERFAHREN.

Unter diesem Titel wird über einige kleinere, teilweise sehr verschiedene Untersuchungen auf Extraktionsgebiet, die in unserem Laboratorium im Gange sind, berichtet werden. Wir unterscheiden hierbei also die nachfolgenden Untertitel:

#### 1. Verbesserung der Absetzgeschwindigkeit von Emulsionen.

Bei der praktischen Ausführung der Extraktionsverfahren treten manchmal infolge der langen Absetzzeit der Emulsionen Schwierigkeiten auf. Eine Prüfung ergab, dass die Absetzgeschwindigkeit stark vom Emulsionstypus (Öl-in-Lösungsmittel oder Lösungsmittel-in-Öl) und vom Volumenverhältnis der Phasen abhängig ist. Obwohl bei der Extraktion das endgültige Verhältnis der benutzten Menge Lösungsmittel zu Öl festliegt in den Anforderungen, welche man an Ausbeute und Qualität des Raffinates stellt, kann das Phasenverhältnis im Extraktionsapparat an sich noch durch Rezirkulierung einer gewissen Menge einer der Phasen variiert werden.

So war es möglich bei der Extraktion von Irak-Rückstand mit Mira-Sol die Halbwertzeit der Absetzung - d.h. die Zeit, in der die Emulsion sich zur Hälfte abgesetzt hat - durch Einstellung eines richtigen Phasenverhältnisses um einen Faktor 50 zu verkürzen.

Der technische Belang dieses Fundes für die Feststellung der Abmessungen von noch zu bauenden Anlagen oder der Leistung bestehender Anlagen leuchtet ein.

Es liegt auf der Hand zu untersuchen, ob durch Anwendung dieses Grundsatzes auch auf anderen Gebieten als die der Extraktionstechnik an sich Vorteile erzielt werden können.

#### 2. Ausarbeiten einer einfachen, kurzen, auf Extraktion beruhenden Methode zur Bestimmung von Aromaten in olefinenhaltigen Benzinen.

Über diese Untersuchung, welche im Grunde eine benzinanalytische Frage ist, wird unter dem Titel "Verbesserung von physikalischen Trennungsmethoden für Kohlenwasserstoffe aus dem Benzingegebiet" berichtet (siehe unter II-B-9, Seite 29 dieses Berichtes).

### II-B-4. KONSTITUTIONSERMITTLUNG VON MINERALÖLEN DURCH SPEKTRALANALYSE (RAMAN- UND ULTRAVIOLETTESPEKTRA).

Zur Analyse von Kohlenwasserstoffen aus dem Benzingegebiete bedient man sich meistens an erster Stelle von der analytischen Rektifikation. Es kommt hierbei manchmal vor, dass eine Anzahl Kohlenwasserstoffe in Flüchtigkeit so wenig verschieden sind, dass sie auf diesem Wege nahezu untrennbar sind. Man kann diese nicht trennbare Fraktion einzeln auffangen und versuchen deren Zusammensetzung auf anderem Wege zu bestimmen. Eine der wenigen Methoden, die sich dazu eignen, ist die Analyse mittels des Raman-Spektrums. Wenn nämlich bekannt ist wie das Intensitätsverhältnis der Ramanlinien vom Konzentrationsverhältnis der Komponenten abhängig ist, kann man umgekehrt aus dem gemessenen Intensitätsverhältnis das Konzentrationsverhältnis ableiten.

Dazu ist es wichtig zu wissen ob die Intensität einer Rammanlinie unter übrigens gleichen Bedingungen der Konzentration der bezüglichen Komponente proportional ist. Die Ausarbeitung der Analyse wird dadurch erheblich vereinfacht. Aus unseren Versuchen ergab sich, dass diese Proportionalität bei Kohlenwasserstoffen innerhalb der Genauigkeit der Messung tatsächlich besteht.<sup>1)</sup>

Die Ausarbeitung einer Analysemethode für ein bestimmtes System kommt also heraus auf die Bestimmung des "spezifischen Streuvermögens" (ausgedrückt in einer beliebigen Einheit) jeder der Komponenten bei der Frequenz der gewählten Analyselinie der bezüglichen Komponente und ausserdem bei der Frequenz wo die Analyselinien der anderen Komponente liegen.

In vielen Fällen soll man gewissen Störungen Rechnung tragen müssen, zumal wenn eine Analyselinie durch naheliegende Linien anderer Komponenten gestört wird, sodass die Intensität der Linienspitze schwer genau gemessen werden kann.

Für eine Anzahl Systeme wurde bereits eine Analysemethode ausgearbeitet, nämlich für das System Methylcyclohexan : 2,2,4-Trimethylpentan : n-Heptan, das System Cyclohexan : 2,2-Dimethylpentan : 2,4-Dimethylpentan : 2,2,3-Trimethylbutan und das System 2,2,3-Trimethylpentan : 2,5-Dimethylhexan.

Augenblicklich bedient man sich der Ramanspektrographie zur Untersuchung einiger Spaltdestillate im Rahmen des Rhenania-Programms.

## 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.

Bereits seit längerer Zeit ist in Amsterdam eine Reihe Messungen im Gange betreffend die Lage derjenigen Gas-Flüssigkeitsgleichgewichte, die insbesondere für die Erdölindustrie wichtig sind, entweder mit Rücksicht auf allerhand Probleme aus der Raffinerie (besonders Berechnung verschiedener gas- und dampfverarbeitenden Apparate), oder auf dem Gebiete der Förderung oder des Transportes. Die entsprechende Messmethodik ist völlig ausgearbeitet, es handelt sich nunmehr um das Sammeln der für jedes Detailproblem erforderlichen Daten, insofern diese nicht bereits mit genügender Genauigkeit aus der Literatur bekannt sind.

Die drei folgenden Themen auf diesem Gebiete haben im Augenblick unser Interesse:

<sup>1)</sup> Das abweichende Ergebnis von J.Goubeau und L.Thaler (Beihfte zu der Zeitschrift des Vereins deutscher Chemiker Nr.41 (1941) und Angew.Chemie 54 (1941) 26) kann zurückgeführt werden auf die von ihnen benutzte unrichtige Methode zur Bestimmung der Intensität des kontinuierlichen Untergrundes des Ramanspektrums und auf die Tatsache, dass der Möglichkeit, dass an der Stelle wo eine Spektrallinie einer der Komponenten liegt auch die anderen Komponenten einen Beitrag zur Intensität liefern, keine Rechnung getragen ist.

1. Flüchtigkeit von Absorptionsölen bei verschiedenen Dichten der Gasphase.

Die Erfahrung lehrt, dass bei Absorptionsanlagen die Verluste an Absorptionsöl grösser sind als man im Zusammenhang mit der Dampfspannung dieses Oles erwarten würde. Zur Erhaltung eines Einblicks in der Grösse dieser Verluste, um sie dadurch auf ein Minimum beschränken zu können, wurden die Gaszusammensetzungen der in Gleichgewicht befindlichen Systeme n-Dekan-Wasserstoff, n-Dekan-Methan und n-Dekan-Äthylen bei den Temperaturen 40° und 80°C und den Drücken 20 und 40 Ata bestimmt. Auch die Flüssigkeitszusammensetzungen wurden berechnet oder gemessen. Die Resultate dieser Untersuchung sind vor kurzem im Bericht 8912 zusammengestellt; daraus geht hervor, dass die Gleichgewichtskonstanten von Dekan nach Raoult stark von der Gasphasedichte beeinflusst werden. An Hand dieser Ergebnisse können jetzt die Absorptionsölverluste berechnet werden.

2. Gas-Flüssigkeitgleichgewichte von Kohlenwasserstoff-SO<sub>2</sub>-Gemischen.

Für die Berechnung von Destillationssäulen für Edleleanufabriken ist es wichtig sowohl die Gas-Flüssigkeitgleichgewichte von SO<sub>2</sub>-Kohlenwasserstoffgemischen wie die Verteilung von Spuren Wasser über die beiden Phasen zu kennen. Ein Literaturstudium über dieses Thema erwies, dass dem Gesetz von Raoult für Aromat-SO<sub>2</sub>-Gemische ziemlich gut genügt wird. SO<sub>2</sub>-Paraffingemische ergeben jedoch grosse Abweichungen. Es fehlen aber verschiedene Daten, welche für eine quantitative Anwendung notwendig sind. Diese fehlenden Daten werden durch eigene Messungen bestimmt werden. Mit dieser Untersuchung haben wir bereits angefangen.

3. Daten über die Dichte und Viskosität von Gasen unter Druck.

Für die Berechnung von Problemen, zusammenhängend mit dem Transport von Gasen unter Druck, wie diese in tiefliegenden Ölschichten oder in Rohrleitungen auftreten, ist es notwendig über Daten betreffend die Dichte und Viskosität dieser Gase unter derartigen Drücken, zu verfügen.

Wegen Mangel an Arbeitskräften konnte mit Messungen für diese Untersuchung noch nicht angefangen werden. Wir werden jedoch in Verbindung bleiben mit der "Fondation de l'Institut International du Froid" in Leiden, die Daten über die Dichte und Thermodynamik verschiedener Gase sammelt.

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

Unsere Forschungsarbeit der letzten Jahre auf dem Gebiete der konsistenten Fette umfasst neben den unmittelbar auf die Praxis gerichteten Untersuchungen zur Verbesserung unserer Produkte auch Untersuchungen, welche Vertiefung unserer Einsicht in die Struktur dieser kolloidalen Systeme bezwecken. Gleichzeitig werden mechanische Versuchs- und Prüfmethode ausgearbeitet.

Nachdem wir vor einigen Jahren Natronfette für Kugellagerschmierung und Aluminiumfette für Chassisschmierung entwickelt hat-

ten, haben wir uns in den letzten Jahren besonders mit Kalkfetten befasst. Da die Bereitung von Kalkfetten die Hauptarbeit jeder Fettanlage bildet, hielten wir es für angebracht eine sehr eingehende Untersuchung nach dem Einfluss verschiedener Faktoren auf die Eigenschaften dieser Fette anzustellen.

Diese Untersuchung lässt sich in die folgenden Punkte zerlegen:

1. Der Einfluss der Herstellungsweise.
2. Der Einfluss des Rezeptes.

Diese Punkte sind also unmittelbar auf die Praxis gerichtet.

3. Kolloidchemische Untersuchung.

Diese bezweckt die Vertiefung unserer Einsicht in dem Aufbau von Fetten.

4. Mechanische Versuchs- und Prüfmethode.

Diese werden es uns ermöglichen die Eigenschaften der von uns bereiteten Fette zahlenmässig auszudrücken.

Wir werden unsere Berichte an Hand dieser Punkte einteilen und dieses Mal zur Einführung den heutigen Stand der Untersuchung mitteilen.

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

Die Bereitung von Kalkfetten verläuft in zwei Stufen:

- a. Verseifung von Fetten oder Fettsäuren mit Kalkhydrat in Mineralöl, gewöhnlich in einem Autoklav ausgeführt.
- b. Kühlung unter Rühren der Seifen-Ölmischung, unter Zusatz einer kleinen Menge Wasser, die für die Bildung eines guten Fettes notwendig ist (etwa 0,5-1,5%). Diese Stufe wird in einem offenen Gefäss durchgeführt.

Die erste Stufe bietet im grossen ganzen keine Schwierigkeiten. Bei der zweiten spielen jedoch viele Faktoren eine mehr oder weniger wichtige Rolle, z.B. die Kühlgeschwindigkeit, die Rührgeschwindigkeit, die Rührzeit, der Zeitpunkt an dem das Wasser zugesetzt wird und die Dosierung des Wassers. Für diese Untersuchung haben wir einen Spezialapparat entworfen, mit dem es möglich ist in Laboratoriumsmaßstab auf reproduzierbare Weise Fette zu kochen. Dieser Apparat ermöglicht es ausserdem die obengenannten Faktoren unabhängig von einander zu variieren, sodass der Einfluss eines jeden Faktors auf die Eigenschaften des bereiteten Fettes geprüft werden kann.

Die Resultate der bereits in Laboratoriumsmaßstab ausgeführten Untersuchung prüfen wir jetzt in semitechnischem Maßstab nach.

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

Dieser Teil der Untersuchung kann in die folgenden Punkte zerteilt werden:

- a. Einfluss der Zusammensetzung der benutzten Fettsäuren.
- b. Einfluss der Viskosität und der Herkunft des Öles.
- c. Einfluss von "Stabilisatoren".

Diese Punkte sind jetzt in Behandlung. Die Untersuchung wird mit Hilfe des obenerwähnten Laboratoriumapparates durchgeführt. Wir haben dazu mittels fraktionierter Destillation von Handelsfettsäuren grosse Mengen definierter Fettsäuren bereitet, sodass wir über schöne Laurine-, Myristin-, Palmitin-, Stearin- und Ölsäure-Präparate verfügen. Ausserdem wurde eine Serie Öle verschiedener Typen ausgesucht.

### 3. Kolloidchemische Untersuchung.

Dazu gehört eine rheologische Untersuchung, weiter mikroskopische und röntgenographische Untersuchungen und verschiedene Versuche, die erwarten lassen, dass sie uns Einsicht in der Struktur von Fetten verschaffen können.

### 4. Prüfmethoden.

Bereits früher arbeiteten wir eine Reihe neuer Stabilitätsproben aus und entworfen wir eine neue Methode für die Wasserbestimmung in Kalkfetten.

Wir befassen uns nunmehr mit der Entwicklung einer verbesserten Methode zur Bestimmung des Säuregrades von Kalkfetten.

Die mechanische Prüfung von Fetten in Gleitlagern wird unter II-C-3 behandelt werden.

## II-B-7. ENTWICKELN VON ANALYSEMETHODEN FÜR KOHLENWASSERSTOFFGEMISCHE AUS DEM SCHMIERÖLGEBIETE: GRUPPENANALYSE UND STRUKTURANALYSE ZUR AUFKLÄRUNG DER CHEMISCHEN KONSTITUTION VON SCHMIERÖLEN.

1. Als allgemeine Grundlage für Untersuchungen über die chemische Konstitution von Schmierölen ist eine weitgehend differenzierte Sammlung repräsentativer Erdölfractionen unentbehrlich. Wir sind deshalb schon längere Zeit mit der Herstellung einer solchen Sammlung beschäftigt.

Wir haben sechs Erdöle ("Penna", "Tarakan", "Southern", "Bilik", "Miri" und "Oklahoma"), die zusammen als genügend repräsentativ für die am meisten vorkommenden Erdöltypen angesehen werden können, in je sechs bis acht Destillatfraktionen getrennt (2 bis 10 kg pro Fraktion).

Von allen diesen Fraktionen wird ein Teil einer vorsichtigen anfänglichen Hydrierung unterworfen, mit dem Zweck, den Sauerstoff-, Stickstoff- und Schwefelgehalt zu einem verschwindend kleinen Betrag herunterzudrücken, ohne den Aromatgehalt bemerkenswert zu erniedrigen.

Von allen Fraktionen wird der Rest (unbehandelt) als Muster aufbewahrt.

Während auch von allen vorhydrierten Fraktionen ein Muster aufbewahrt wird, wird der grösste Teil aller dieser Fraktionen nochmals hydriert, dieses Mal aber vollständig, mit dem Zweck, die vorhandenen Aromatringe zu Naphtenringen zu sättigen (siehe unter 2). Es hat sich aber herausgestellt, dass eine wirklich vollständige Hydrierung in vielen Fällen ausserordentlich schwierig zu

erreichen ist, aus welchem Grunde wir uns mit der Entfernung der letzten Spuren von Aromaten mittels Sulfonierung oder mittels Adsorption an Kieselsäuregel beschäftigen.

- Die Gruppenanalyse (Feststellung des Paraffin-, Naphten- und Aromat-Gehaltes) der erhaltenen Erdölfraktionen ist nun im Prinzip möglich durch eine sehr genaue Elementaranalyse (Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt) zusammen mit einer genauen Feststellung des Molekulargewichtes.

Für beide Bestimmungen haben wir geeignete Verfahren ausgearbeitet, welche gleichzeitig für die Analyse fester Paraffine, die im Auftrag der Rhenania ausgeführt wird, dienen.

Die Analyse der natürlichen und der schwach vorhydrierten Fraktionen hat eben angefangen.

Sind einmal der Wasserstoffgehalt und das Molekulargewicht der vollständig hydrierten Fraktionen bekannt, dann lässt sich daraus die durchschnittliche Ringenzahl pro Molekül der gesättigten Fraktionen exakt berechnen.

Die Elementaranalyse der übereinstimmenden nicht-, oder nur sehr schwach, hydrierten Fraktionen liefert dazu den Aromatgehalt (Gewichtsprozent Kohlenstoff in Aromatstruktur) dieser letztgenannten Fraktionen.

- Für die Praxis ist obenbeschriebene Gruppenanalyse mittels Hydrierung, doppelter Elementaranalyse und Molekulargewichtsbestimmung zu kostspielig und zeitraubend. Waterman und seine Schüler haben behauptet, dass die doppelte Elementaranalyse und die Hydrierung im Prinzip durch Bestimmung der spezifischen Refraktion und des Anilinpunktes des nicht hydrierten Öles umgangen werden könnten.

Wir beabsichtigen diese "Waterman-Ringanalyse" sorgfältig nachzuprüfen und wo möglich ihre Genauigkeit und Zuverlässigkeit zu vergrößern.

- Die "Ringenzahl pro Molekül" des vollständig hydrierten Öles und der "Prozentsatz Kohlenstoff in Aromatstruktur" des nicht hydrierten Öles, sind nicht zureichend zur Feststellung des exakten Paraffin-, Naphten- und Aromat-Gehaltes des ursprünglichen Öles, wenn nicht mehr bekannt ist von dem im Öl vorherrschenden Ringentypus.

Auch aus vielen anderen Gründen erscheint eine weitgehende Strukturanalyse der im Öl vorkommenden Kohlenwasserstoffe wichtig. Wir suchen deshalb noch nach anderen Messungen physikalischer Art, die weitere Aufklärung bei der Strukturanalyse der Schmierölkohlenwasserstoffe geben könnten. Wir orientieren uns zur Zeit als erste Auswahl über das Molekularvolumen, die Viskosität, die optische Dispersion, die magneto-optische Rotation und die Strömungsdoppelbrechung.

## II-B-8. VORHERSAGUNG ÜBER SPALTEIGNUNG VON MINERALÖLEN AUF GRUND GEWISSE R PHYSIKALISCHER KONSTANTEN.

Aus dem Schrifttum über das Verhalten verschiedener Mineralöle beim thermischen Spalten tritt hervor, dass man die Spalteignung der Öle an erster Stelle durch eine Funktion des "mittleren Siedepunktes" und des spezifischen Gewichtes kennzeichnen will.

Wir haben deshalb das im Schrifttum angegebene Verfahren zur experimentellen Bestimmung dieses mittleren Siedepunktes ausgearbeitet und wollen den Zusammenhang zwischen diesen Kennziffern und anderen physikalischen Grössen an Hand einer Anzahl unserer repräsentativen Erdölfractionen prüfen (siehe unter II-B-7).

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

### 1. Rektifikationsanlage nach Fenske.

Unter den physikalischen Trennungsmethoden für Flüssigkeitsgemische nimmt die rektifizierende fraktionierte Destillation wohl die wichtigste Stelle ein.

Für analytische Zwecke haben die in unserem Laboratorium seit vielen Jahren gebräuchlichen "Smithuysen"-Kolonnen (Trennungsvermögen bei einer Länge von 2 Meter gleichwertig mit 20 bis 25 theoretischen Böden) gute Dienste geleistet.

Zwecks Verfeinerung der Benzinanalyse, speziell im Siedebereich über 100°C, macht sich aber das Bedürfnis an einer Kolonne mit beträchtlich höherem Trennungsvermögen fühlbar.

Durch Verlängerung der Smithuysen-Kolonne bis zu einer Höhe von 3 Meter kann die erwünschte Verbesserung des Trennungsvermögens nicht genügend erreicht werden; eine grössere Länge macht die Handhabung der Kolonne sehr unpraktisch.

Im Schrifttum sind mehrere Angaben für Kolonnen mit einem höheren Trennungsvermögen pro Meter Länge vorhanden. Nach sorgfältiger Prüfung dieses Schrifttums kam es uns vor, dass nach den Angaben Fenske's Kolonnen zu konstruieren seien, die am besten unseren Wünschen entgegenkommen würden.

Wir bauten uns deshalb zwei Kolonnen von 3 Meter Höhe, gefüllt mit sehr feinen Metallringen, welche nach Angabe von Fenske ein mit ungefähr 100 theoretischen Böden übereinstimmendes Trennungsvermögen besitzen sollten. Wir sind jetzt beschäftigt mit dem Studium der verschiedenen Faktoren, welche die rektifizierende Wirkung dieser Art Kolonnen beeinflussen und haben dabei bereits überraschende Resultate bekommen, worüber wir nächsten Monat Näheres berichten werden.

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

Bei verschiedenen Benzin-Veredlungsverfahren und auch zur Kontrolle des Zyklisierungsverfahren, ist es wichtig über eine schnelle Methode zur Aromatgehaltsbestimmung zu verfügen. Die für



straight-run Benzine (welche keine Olefine enthalten) übliche Entfernung der Aromate mit Schwefelsäure kann bei olefinhaltigen Benzinen nicht angewendet werden, weil die Schwefelsäure auch die Olefine angreift.

Bei einigen, jetzt üblichen Methoden, wie der Thioglykolsäuremethode und der selektiven Hydrierung, werden die Olefine entfernt oder in gesättigte Verbindungen umgesetzt; danach kann die Schwefelsäuremethode angewendet werden.

Diese Methoden sind jedoch zeitraubend und ziemlich kompliziert, obwohl sie ihren Wert immer behalten werden, wenn auch die nicht-Aromate untersucht werden müssen. Nur die sogenannte Dispersionsmethode zur Bestimmung des Aromatgehaltes kostet wenig Zeit, sie scheint jedoch für Betriebskontrolle im Zusammenhang mit der verhältnismässig zerbrechlichen Apparatur weniger geeignet zu sein.

Es wurde nun eine neue, was die Apparatur anbelangt, sehr einfache und wenig Zeit fordernde Methode zur Aromatgehaltsbestimmung, welche sich auf die Mischbarkeit von Benzin und Furfurol gründet, ausgearbeitet. Weil im allgemeinen die Mischbarkeit auch vom Molekulargewicht abhängig ist, zeigte es sich, dass es zur Eliminierung dieser Variable notwendig war das Benzin in Fraktionen von etwa 30°C zu spalten. Es wurden als Siedegrenzen 65-90°C, 90-125°C und 125-150°C gewählt. Für diese Siedefraktionen wurde eine Anzahl Diagramme aufgestellt, die für verschiedene Bromzahlen den Zusammenhang zwischen dem Aromatgehalt des Benzins und der Volumenabnahme, die man beim Mischen von 10 cm<sup>3</sup> Benzin mit 10 cm<sup>3</sup> Furfurol bei 0°C erhält, darstellen.

Diese Diagramme werden nun an einer Anzahl in der Praxis erhaltene Kohlenwasserstoffgemische verifiziert werden.

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

Der Klopfwert von Benzinen kann grundsätzlich auf vier verschiedene Weisen erhöht werden:

1. durch Zusatz von Antiklopfmitteln, wovon das Tetraäthylblei weitaus das wichtigste ist;
2. durch Umsetzung von unverzweigten - oder wenig verzweigten - Paraffinen im Benzin in verzweigte oder starker verzweigte Paraffine;
3. durch Dehydrogenierung gesättigter Kohlenwasserstoffe zu ungesättigten und zyklischen Kohlenwasserstoffen;
4. durch Zusatz von sehr klopfesten Kohlenwasserstoffen, wie Isooktan und Neohexan, welche durch Spezialverfahren gewonnen werden.

Die Isomerisation von Kohlenwasserstoffen nimmt in der Petroleumtechnik, insbesondere im Zusammenhang mit Punkt 4. eine hervorragende Stelle ein. Man bereitet nämlich sowohl eine Mischung

stark verzweigter Oktane als das Naphthan in kommerziellem Maszstab, indem man das gasförmige Olefin mit Isobutan alkyliert.

Die Lage ist nun so, dass nicht überall eine genügende Menge Isobutan anwesend ist um alle zur Verfügung stehenden Olefine zu alkylieren, während noch wohl erhebliche Mengen n-Butan freigemacht werden können.

Es lag daher nahe daraus mittels eines Isomerisationsverfahrens Isobutan zu bereiten, um auf diesem Wege dem Bedarf an diesem Stoff zu genügen.

Diese Isomerisation, die unter Einfluss eines  $AlCl_3$ -Katalysators durchgeführt wird, ist heutzutage für Butan selber nahezu als ein technisch ausgearbeitetes Verfahren anzusehen; in den Vereinigten Staaten sind vermutlich einige Anlagen im Betrieb. Für die höheren Paraffine ist die Sachlage ganz verschieden: ihre Isomerisation bringt an erster Stelle viel mehr Schwierigkeiten mit sich, weil hier neben Verschiebungen im Kohlenstoffskelett immer verhältnismässig viel Bruch der C-C-Bindung auftritt; wir haben jedoch festgestellt, dass diese Spaltreaktion mehr oder weniger selektiv unterdrückt werden kann, indem man die Isomerisation in Anwesenheit von Wasserstoff durchführt.

Daten über die günstigste Ausführungsweise und über die zu erzielenden Umsatzzahlen und Lebensdauer des Katalysators unter sorgfältig gewählten Bedingungen fehlten jedoch noch völlig.

Bevor wir aber in dieser Richtung Forschungsarbeit in Angriff nehmen (was mit dem jetzigen für diese Benzinsynthese-Arbeit verfügbaren Personalbestand sowieso nicht möglich wäre) kommt es uns erwünscht vor uns eine gute Vorstellung über den Bedarf an den höheren Isoparaffinen, namentlich an Isopentan, zu machen.

Zwar sind für die Zusammensetzung hochwertiger Fliegerbenzine grosse Mengen Isopentan benötigt und ist es noch die Frage ob diese durch Destillation aus straight-run Pentanfraktionen in genügender Menge gewonnen werden können, aber die Tatsache, dass andererseits in grossem Maszstab durch katalytische Spaltung Fliegerbenzinkomponenten bereitet werden die an sich schon reich an Isopentan sind, macht, dass eine direkte Antwort auf die Frage, ob die Isomerisation von Pentan semitechnisch näher ausgearbeitet werden soll, nicht ohne weiteres gegeben werden kann.

Aus diesem Grunde ist hierüber ein eingehendes Studium des Schrifttums im Gange.

Die Verbesserung des Klopfwertes von Benzin durch Dehydrierung ist in den letzten 5 Jahren in der Erdölindustrie der Gegenstand intensivster Forschung gewesen.

Dabei sind sowohl geeignete Katalysatoren wie besondere günstige Arbeitsverfahren erfunden worden, worüber nunmehr allmählich eine Übersicht aus der Patentliteratur erhalten werden kann.

Die verschiedenen Verfahren, die zum Teil noch in Entwicklung, zum Teil schon zur technischen Verwirklichung gekommen sind, lassen sich wie folgt unterscheiden:

- a. Dehydrieren bei gewöhnlichem Druck über  $\text{Cr}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$  oder sonstigen, ähnlichen Kombinationen; der Katalysator wird nach einer kurzen Arbeitsperiode mit Luft regeneriert; Arbeitsverfahren nach der Universal Oil Prod. Co und wahrscheinlich auch der Ruhrchemie A.G.
- b. Dehydrieren unter Wasserstoffdruck und in einem Wasserstoffstrom über  $\text{Cr}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$  und ähnlichen Kombinationen; der Katalysator wird nach einer längeren Periode wie beim unter a. erwähnten Verfahren mit Luft regeneriert; "Hydroform" Verfahren nach Kellogg Standard New Jersey - I.G. Farbenindustrie A.G. - Kombination.
- c. Dehydrieren unter Wasserstoffdruck und in einem Wasserstoffstrom über einer  $\text{Cr}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$  - Kombination, der Alkali zugesetzt ist; nach einer verhältnismässig langen Arbeitsperiode (im allgemeinen noch länger als unter b.) wird regeneriert indem man Dampf über den Katalysator führt; spezielles B.P.M. Arbeitsverfahren. Diese Regeneration mit Dampf hat den Vorteil, dass die Atmosphäre in dieser Apparatur nicht wechselweise reduzierend und oxydierend ist, was dem Konstruktionsmaterial hohe Anforderungen stellt - Anforderungen denen man vor dem Kriege in Amerika nicht zu genügen vermochte.

Unsere Untersuchungen sind nun soweit vorgeschritten, dass Ausgangsstoffe ganz verschiedener Art unserem Verfahren unterzogen werden, damit wir die erreichbaren Ergebnisse feststellen können. Zum Vergleich bringen wir abwechselnd auch das "Hydroform"-Verfahren in Anwendung.

Im nächsten Monatsbericht werden wir auf die bisher erzielten Ergebnisse ausführlich eingehen.

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

Eins der wichtigsten Probleme, die man beim Übertragen chemischer Reaktionen vom Laboratorium in die Praxis zu lösen bekommt, ist die Aufgabe der Abfuhr oder Zufuhr der Reaktionswärme. Dieses Problem ist bei katalytischen Reaktionen von doppelter Wichtigkeit: bei katalytischen Reaktionen, die einen grossen thermischen Effekt aufweisen, (was bei vielen Reaktionen der Fall ist), ist eine scharfe Beherrschung der Reaktionstemperatur nicht nur erforderlich im Hinblick auf die Lage des chemischen Gleichgewichtes oder das Auftreten störender Nebenreaktionen, sondern es ist ausserdem ein Haupterfordernis, dass die Temperatur in der Katalysatormasse zwischen bestimmten Grenzwerten bleibt, da sonst entweder ein "Stocken" der Reaktion oder ein "Totbrennen" des Katalysators, mit als direkter Folge einem dauerhaften Aktivitätsverlust, auftreten könnte.

Eine Schwierigkeit, die beim Entwurf von Reaktoren für Verfahren mit grossem thermischen Effekt immer wieder auftritt, liegt in dem Durchleiten grosser Wärmemengen durch die Wand bei den gegebenen Temperaturunterschieden und der zur Verfügung stehenden Wandoberfläche, wobei die Grösse dieser beiden Faktoren nur zwischen beschränkten Grenzen variiert werden kann.

Nur der Wärmedurchgangskoeffizient  $k$  kann noch beeinflusst werden und zwar wird derselbe um so grösser je nachdem man eine grössere lineare Gasgeschwindigkeit anwendet.

Damit geht jedoch immer eine Zunahme des Strömungswiderstandes zusammen, was eine Steigerung der erforderlichen Pump- oder Kompressionsenergie bedeutet.

Ein primäres Problem beim Entwurf von Reaktoren ist also das Verhältnis zwischen Gasgeschwindigkeit, Wärmeabfuhr, Strömungswiderstand und Art der Reaktorfüllung.

Das Schrifttum ist auf diesem Punkte zum Teile noch unvollständig, sodass wir eine Untersuchung in diesem Sinne in Angriff genommen haben. Die Wichtigkeit dieser Untersuchung sehen wir nicht nur darin, dass man dem Schrifttum nacharbeitet und es ergänzt, aber auch vor allem in der Tatsache, dass wir dadurch eine Messapparatur und Messerfahrung zur Verfügung bekommen, die es uns ermöglichen kennzeichnende Daten für Katalysatormassen beliebiger Form und Stückgrösse (diese lassen sich laut dem Schrifttum nicht berechnen) auf schnellem Wege empirisch zu bestimmen.

An zweiter Stelle warten noch viele andere Probleme auf eine Lösung, Probleme, die sich alle beziehen auf Bekanntheit mit den Faktoren, welche die Wärmewirtschaft und den damit eng verbundenen Temperaturverlauf in der Katalysatormasse beherrschen.

Zwar hat Gerhard Damköhler mit der mathematisch-theoretischen Behandlung dieser Materie einen Anfang gemacht, einerseits aber fehlt seinen Berechnungen noch der Rückhalt einer passenden experimentellen Nachprüfung und andererseits gründet er sich auf Umstände, die sich in der gegebenen Form in der Praxis nicht vorfinden.

Wir haben nicht nur die Ausarbeitung von Damköhlers Theorie und des dafür benötigten mathematischen Apparates (wofür die Hilfe eines geschulten Mathematikers wohl unentbehrlich sein wird) in Angriff genommen, sondern auch die Entwicklung einer Apparatur zur Messung verschiedener kennzeichnender Grössen von Reaktionsgasen (Viskosität von Gasgemischen bei hoher Temperatur, Wärmeleitfähigkeit eines von Gas durchströmten Katalysators). Weiter versuchten wir an Hand einiger als "Schulbeispiele" gewählten exothermen Reaktionen (die Umsetzung von Methanol zu Formaldehyd, die Oxydation von  $\text{SO}_2$  zu  $\text{SO}_3$ ) einen guten Einblick in der chemischen Umsetzung, der Wärmeentwicklung und der Weise worauf die Wärmeabfuhr von Stelle zu Stelle im Katalysator stattfindet, zu bekommen.

Des weitern bemühen wir uns, zu einer Apparatur zur Messung von Reaktionsgeschwindigkeiten und Aktivierungsenergien zu geraten; beim hiesigen Personalbestand für diese Untersuchungen fehlt uns jedoch das für diesen Programmpunkt benötigte Personal.

## II-B-12. RÖNTGENOGRAPHIE UND ELEKTRONENDIFFRAKTION ZUR KENNZEICHNUNG VON KATALYSATOREN.

Katalytische Verfahren nehmen bekanntlich eine äusserst wichtige Stellung in der modernen Erdölindustrie ein und werden mit grossem technischem Erfolg für sehr verschiedene Zwecke angewandt. Merkwürdigerweise blieb jedoch bis heute das Entwickeln eines Katalysators für irgendeine bestimmte Umsetzung von Kohlenwasserstoffen eine fast rein empirische Arbeit, und da die wissenschaftliche Grundlagen weit hinter den technischen Erfolgen zurückblieben, musste diese langwierige empirische Arbeit für jede neu erstrebte Umsetzung grösstenteils aufs neue geleistet werden.

Aus diesem Tatbestand heraus entwickelte sich nun das Ziel unserer Untersuchung: kann man durch eingehende physikalisch-chemische Untersuchungen über Katalyse und Katalysatoren einen derartigen Einblick in Aufbau und in der Wirkungsweise von Katalysatoren gewinnen, dass wenigstens ein Teil der kostspieligen empirischen Arbeit bei der Entwicklung neuer Katalysen umgangen werden kann?

Diesem Ziel entsprechend werden als Objekte für unsere Untersuchung nicht immer an erster Stelle diejenigen Katalysen und Katalysatoren gewählt, die gerade heute im Mittelpunkt des Interesses stehen, sondern vielmehr solche die den technischen Verfahren zwar verwandt sind, aber in wissenschaftlicher Hinsicht etwas einfacher scheinen.

Als wichtigste Methoden verwenden wir: Versuche über katalytische Aktivität, Beobachtungen über Adsorption, röntgenographische (und bisweilen elektronoskopische) Strukturbestimmung, deren Resultate korreliert werden.

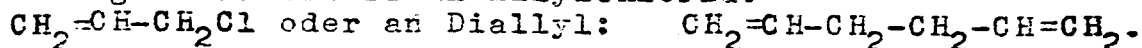
Im ganzen ist also das Gebiet, das wir bearbeiten, umfangreicher als es der Titel dieses Berichtes vermuten lässt. In weiteren Berichten wird deshalb über unsere Arbeiten berichtet werden unter dem Titel:

"Physikalisch-chemische Untersuchungen über Katalyse und Katalysatoren".

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

Wie auf Seite 50 dieses Berichtes unter Nr. II-D-3 näher erläutert wird, erachteten wir es als wichtig behufs der Synthese zweiseitig substituierter rechter Ketten, über eine Methode zu verfügen, um Halogenwasserstoff oder eine andere Wasserstoffverbindung ( $\text{NH}_3$ ,  $\text{HCN}$ ) derart an eine endständige Doppelbindung anzulagern, dass sich ein Wasserstoffatom nach der  $\alpha$ -Stelle begibt und dass der Molekülrest schliesslich eine endständige Stelle einnimmt.

Das einfachste uns interessierende Beispiel ist die Anlagerung von Halogenwasserstoff an Allylchlorid:



Aus der Literatur ist bekannt, dass unter Einfluss ultravioletten Lichtes diese Anlagerung mit Bromwasserstoff (HBr) nahezu quantitativ gelingt; die dazu benötigte Strahlungsenergie ist ziemlich gering, weil sich die einmal induzierte Reaktion als eine lange fortlaufende Kette vollzieht.

Laboratoriumsversuche haben dies vollkommen bestätigt, sodass die Bereitung von  $\text{CH}_2\text{Br}-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{Cl}$  und von  $\text{CH}_2\text{Br}-(\text{CH}_2)_4-\text{CH}_2\text{Br}$ , chemisch kein Problem mehr bildet. Auch unter Einfluss verschiedener Peroxyde verläuft diese Reaktion flott.

Der Preis des HBr macht dessen Verwendung jedoch unwirtschaftlich. Wir bestreben uns deshalb die betreffende Anlagerung durch photochemische oder sonstige Induzierung auch mit Chlorwasserstoff (HCl) auszuführen. Diese Versuche, die noch nicht abgeschlossen worden sind, ergaben jedoch die Enttäuschung, dass der grösste Teil der Anlagerung gerade nicht endständig verläuft: vom umgesetzten Allylchlorid geht etwa 75% in das für uns unverwendbare  $\text{CH}_2-\text{CHCl}-\text{CH}_2\text{Cl}$  über und nur 25% ergibt das erwünschte  $\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{Cl}$ .

Danach haben wir versucht, durch Variation der Reaktionsbedingungen (Temperatur, Druck, Verwendung indifferenten Lösungsmittel, spezielle Zusätze, usw.) dieses Verhältnis von 75 nicht-endständig zu 25 endständig zu Gunsten der Letzten Anlagerungsweise zu ändern. Dies ist uns jedoch noch nicht gelungen.

Die Tatsache, dass sich immer wieder ungefähr dieses Verhältnis 75 : 25 ergibt, liess die Frage aufkommen ob dies nicht das thermodynamische Gleichgewicht sei. In diesem Falle wäre die Lösung unseres Problems nahezu hoffnungslos. Wir sind jetzt damit beschäftigt die Gleichgewichtslage experimentell zu bestimmen. Zugleich ist eine kupferne, HCl-beständige Druckapparatur im Bau, in welchem die Reaktion bei höherer Temperatur (bis zu etwa 200°C, 50 Atü Druck) ausgeführt werden kann, um den Einfluss dieser Variable noch besser feststellen zu können.

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

Bei der Untersuchung, worüber unter II-B-13 berichtet wurde (photochemische endständige Anlagerung von Halogenwasserstoff an Olefine) hatte es sich herausgestellt, dass die Anlagerung von HBr an Diallyl endständig und als Kettenreaktion mit einer sehr langen Kette verläuft unter dem Einfluss ultravioletten Lichtes und einer kleinen Menge Peroxyd, während in Abwesenheit davon sich nur die 1-5 oder 2-5 di-Bromverbindung bildet ohne etwaige Anweisung für das Auftreten von Kettenreaktionen.

Der gleiche, merkwürdige Einfluss von Kettenreaktionen infolge Bestrahlung und Peroxydzusatz auf die Anlagerungsart war schon früher bei der Anlagerung von Merkaptanen an höhere Olefine zur Bereitung der sogenannten Sulfoniumverbindungen festgestellt worden.

Es erhob sich nun die Frage, ob man mehr im allgemeinen Kettenreaktionen erregen könne zur Erhaltung von Anlagerungstypen, die auf normalem chemischem Wege nicht erhältlich sind. Es wurde beschlossen

dies zunächst versuchsweise an einigen konkreten Anlagerungsreaktionen festzustellen und erst dann zu versuchen auf Grund des erhaltenen Erfahrungsmaterials zu einer tieferen Einsicht in diese Frage und zu einer eventuellen Anwendung der Reaktionen auf für die Bataafsche wichtige Verfahren zu geraten. Obwohl die Untersuchung also im Grunde als fundamentell geplant ist, werden augenblicklich eine Anzahl verschiedener Anlagerungsreaktionen auf weit auseinandergelassenen Gebieten abgetastet auf die Möglichkeit sie als induzierte Kettenreaktionen verlaufen zu lassen.

Die Untersuchung befindet sich also bisweilen noch ganz im Orientierungsstadium. Wir werden in den nächsten Monatsberichten mehr in Einzelheiten auf jede der untersuchten Anlagerungen eingehen.

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

Aus der Praxis der Erdölraffinierung ist bereits lange bekannt, dass naphthensäurehaltige Öle bei ihrer Verarbeitung stark korrosiv sein können. Korrosion von Destillierapparaten und Pumpen kommt denn auch wiederholt vor. Obwohl man in der Praxis mitunter einige Versuche über die Korrosion durch Naphthensäure angestellt hat, wurden diese Versuche doch nicht derart ausgeführt, dass man die diese Korrosion beeinflussenden Faktoren beherrscht. Aus diesem Grunde wurde auf Veranlassung der Zentrale im Haag eine systematische Untersuchung nach der korrosiven Wirkung von Naphthensäuren angestellt. Es wurden studiert:

- der Einfluss der Temperatur,
- der Einfluss der Konzentration der Naphthensäuren,
- der Einfluss des Milieus, in dem diese Säuren gelöst waren, und der Einfluss der geographischen Herkunft und der Flüchtigkeit der Säure.

Der Einfluss dieser Faktoren wurde auf weichem kohlenstoffarmem Stahl studiert. Die Resultate sind in zwei Berichten festgelegt, auf die verwiesen sei <sup>1)</sup>.

Bei der augenblicklich im Gange befindlichen Arbeit wird das Verhalten verschiedener Materialien untersucht, z.B. perlitischen Gusseisens, grauen Gusseisens, Kupfer, Nickel, Aluminium, Chrom und Mangan.

Aus einer Anzahl Vorversuche mit diesen Materialien (ausgenommen graues Gusseisen, das noch nicht untersucht wurde) erhielten wir den Eindruck, dass Aluminium und Chrom nicht oder wenig von den Naphthensäuren angegriffen werden, während die übrigen Metalle wohl einen Angriff aufwiesen.

Daten über die einzelnen Metalle werden berichtet werden sobald ein übersichtliches Bild des Angriffs erhalten ist.

<sup>1)</sup> Bericht 8799 Dr. W. M. Mazee, Laboratorium Amsterdams: "De corrosieve werking van naftenzuurhoudende olie op zacht metaal" ("Die korrosive Wirkung naphthensäurehaltigen Öls auf Weichmetalle").  
Bericht 8931 Dr. W. M. Mazee, Laboratorium Amsterdams: "De invloed van het milieu op de corrosie van zacht staal door naftenzuurhoudende oliën" ("Der Einfluss des Milieus auf die Korrosion weichen Stahles durch naphthensäurehaltige Öle").

## II-B-16. GASANALYSE DURCH ADSORPTION.

Die Forschungsarbeiten unseres Laboratoriums erfordern viele Analysen von Kohlenwasserstoffhaltenden Gasen. Für diese Analysen stehen uns einige nach Angaben von Podbielniak gebaute und seitdem vielfach verbesserten Rektifikationskolonnen zur Verfügung, welche vorzügliche Dienste leisten. Solche Analysen sind aber ziemlich kostspielig, weil sie sehr arbeitsintensiv sind und grosse Mengen flüchtigen Stickstoffes verbrauchen.

Überdies sind für jede Analyse ziemlich grosse Gasmuster (wenigstens 30 cm<sup>3</sup> des verflüssigten Gases) nötig, welche Menge oft nicht ohne weiteres für analytische Zwecke zur Verfügung gestellt werden kann ohne die Forschungsarbeit selber störend zu beeinflussen.

Im Schrifttum der letzten Jahre sind vielfach Mitteilungen erschienen über Gasanalysemethoden mittels Adsorption oder Desorption. Einige Mitteilungen behaupten eine vollständige Trennung der Komponenten darstellen zu können, unter Anwendung sehr kleiner Gasmuster (z.B. 100 oder 500 cm<sup>3</sup> Gas), andere dagegen vermögen die Trennung nicht weiter zu führen als zwei Komponenten in jeder Fraktion.

Zur Orientierung über die in diesen Methoden grundsätzlich anwesenden Trennungsmöglichkeiten haben wir eine Apparatur angefertigt, womit es möglich ist, Adsorptions- und Desorptionsisothermen zu bestimmen bei Temperaturen von -190° bis +100°C und Drucken von 1 bis 760 mm Hg.

Messungen sind im Gange über die Adsorption von Propan, Propylen und iso-Butan an Kohle, Kieselsäuregel und aktive Tonerde, worüber im nächsten Monat berichtet werden.

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

Die Mehrzahl der Probleme auf dem Gebiete der Bitumenbereitung ist in den letzten 15 Jahren in Amsterdam nach und nach gelöst worden. Von dem im Titel angeführten Thema kann dies nicht gesagt werden; es handelt sich hier, soweit wir beurteilen können, um eine der letzten grossen Fragen, die einer Beantwortung harren.

Die Frage der Verwendung von Goudron für die Bitumenbereitung hat sich kurz vor dem Kriege zuerst erhoben. Die Gruppe verfügt über sehr grosse Mengen Goudron, die, wegen ihrer Viskosität, schwer als "Fuel" benutzt werden können, und es kam die Frage auf inwiefern sich daraus ein Strassenbaubitumen herstellen liesse, das unseren modernen Anforderungen gewachsen sei, was sich mit unseren heutigen Prüfmethoden (siehe II-C-5) jetzt besser beurteilen lässt.

Die Verarbeitung von Spaltrückständen zu Strassenbauasphalten führte in den Vereinigten Staaten wiederholt zu Schwierigkeiten; sie wurden deshalb als für diesen Zweck weniger geeignet bezeichnet.

Trotzdem gibt es nur wenige genaue Daten betreffend die Vorzüge oder Nachteile von Paraffin in Strassenbaubitumina und betreffend die bessere oder geringere Eignung von Spaltrückständen für die Verarbeitung zu Strassenbaumaterialien. Die betreffenden Spezifikationen variieren denn auch in den verschiedenen Ländern ziemlich stark und lassen sogar die Frage aufkommen, ob sie überhaupt



technisch als geltend angesehen werden dürfen.

Die Fortschritte unserer Untersuchung betreffend die mechanischen Eigenschaften von Strassendeckmustern (siehe Seite 43 dieses Berichtes) versetzen uns in die Lage, betreffend das hier gestellte Problem Material zu sammeln. Mit in Anbetracht des nach dem Kriege zu erwartenden grossen Bedürfnisses an Strassenbaubitumina haben wir also dieses Thema in Behandlung genommen; dabei wird zunächst der Einfluss des Paraffins auf die Qualität des Bitumens für Strassenbauzwecke untersucht.

Zu diesem Zwecke werden aus den zur Verfügung stehenden paraffinösen Rückständen sowohl durch Dampfdestillation wie durch Blasen Bitumina bereitet; daneben werden wir paraffinöse Bitumina durch Mischung von nicht-paraffinösen Bitumina mit bekannten Mengen Paraffin "synthetisieren". Dabei soll besonders auf die Form, in der das Paraffin zugesetzt wird, geachtet werden; kann es doch eine Differenz ausmachen, ob dies als kristallisiertes Produkt in dem die niedrig-molekularen Bestandteile fehlen, erfolgt, oder aber in der Form, in der sie in Destillations- oder im geblasenen Produkt vorkommt.

Die in dieser Weise bereiteten Produkte sind sodann weiter auf ihre mechanischen Eigenschaften in Mineralaggregatmischungen zu untersuchen.

Mit der Bereitung von zwei Dampfbitumina und zwei geblasenen Bitumina aus einem Sumatra-Rückstand haben wir nunmehr angefangen.

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

Als Ausgangsstoff für die Herstellung hochwertiger Dieselöle, wovon ein immer wachsender Bedarf vorliegt, der vorläufig sein Gipfelpunkt noch wohl nicht erreicht hat, kommen an erster Stelle paraffinische Rohöle in Betracht und zwar für unsere Gruppe besonders die Rohöle aus Irak oder Iran.

In der üblichen Weise (Spalten nach Dubbsverfahren) können letztere jedoch nicht auf hochwertiges Dieselöl verarbeitet werden, weil sie zu schwefelreich und zu hochviskos sind.

Frühere Untersuchungen haben ergeben, dass Hydrierung nicht nur den Schwefel entfernt, sondern auch einen erheblichen Viskositätsrückgang bewerkstelligt. Trotzdem kam Hydrierung bisher wirtschaftlich nicht in Frage, weil die ziemlich hohen Hydrierkosten das Öl zu teuer machen würden. Demzufolge ist die Verarbeitung derartiger Rohöle oder Rückstände noch eine ungelöste Frage.

Einer der grössten Posten in der Selbstkostenberechnung bildet der Katalysator; der Katalysatorverbrauch ist nämlich beim Sumpffaseverfahren hoch. Sollte es gelingen Rückstände zu hydrieren über einem ortsfesten Katalysator, so würde dies den Verbrauch und damit auch die Gesamtkosten der Hydrierung erheblich herabsetzen. Demgegenüber steht, dass dadurch eine Erhöhung des Ar-

bedrucks notwendig wäre; wir verfügen heute über die für diese Untersuchung benötigte Apparatur, weil kurz vor dem Kriege eine experimentelle Hydrieranlage für 1000 Atü fertig gekommen ist. Da diese Untersuchung jedoch kontinuierlich ausgeführt werden muss, ist sie ziemlich arbeitsintensiv: ohne dass wir über eine genügende Anzahl im Hydrierbetrieb geschulte Personen verfügen, ist Durchführung dieser Untersuchung ausgeschlossen. Da das ganze Hydrierpersonal momentan in den Hydrierproduktionsanlagen eingesetzt ist, wird an obengenanntem Gegenstand momentan nicht gearbeitet.

#### II-B-19. ANLAGERUNG VON METHAN AN ERDÖLRÜCKSTÄNDE ZUR HERSTELLUNG DÜNNFLÜSSIGER PRODUKTE MIT HÖHEREM WASSERSTOFFGEHALT.

Die Verarbeitung der Erd- und Spaltgase der Petroleumindustrie hat in den letzten Dezennien einen so grossen Aufschwung genommen, dass die C<sub>3</sub>- und C<sub>4</sub>-Fraktionen heutzutage grösstenteils ausgewertet oder als solche in Flaschen verkauft werden. Es stehen jedoch noch immer sehr erhebliche Mengen Methan für weitere Verarbeitung zur Verfügung, welche momentan nur als Brennstoff im Betriebe selbst verbraucht werden. Nur die Bereitung von Gasruss und Wasserstoff aus Methan wird in technischem Massstab ausgeführt.

Sollte es gelingen das Methan in einen so reaktiven Zustand zu bringen, dass es sich an ungesättigte Verbindungen anlagere, so würde dies einer Hydrierung gleich sein; kommen doch beim Einbau in die Kette pro Molekül Methan 2 Atome Wasserstoff frei.

Es gibt Anweisungen in der Literatur, dass bei sehr hohem Druck (1000 Ata und höher) diese Methananlagerung tatsächlich stattfinden könnte.

Mit Rücksicht auf die Bedeutung für die Erdölindustrie, wollen wir uns eingehend mit diesem Gegenstand beschäftigen. Dafür muss an erster Stelle die benötigte Hochdruckapparatur gebaut werden.

Wir verfügen schon über eine 1000 Ata-Strömungsapparatur, die für Hydrierungsuntersuchungen gebaut wurde. Jetzt wird der Bau einer 3000 Ata-Autoklavapparatur mit zugehörigen Kompressoranlage und Messinstrumenten vorbereitet.

Es lässt sich jedoch in den ersten Monaten noch keine experimentelle Arbeit erwarten.

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.

Es wurden Verschmutzungsprodukte aus dem Motor und Oxydationsprodukte von Schmieröl untersucht und zwar nach einer speziellen Analysenmethode, die im Laufe unserer Schmieröluntersuchung entwickelt wurde.

Was den Benzinmotor anbelangt, ist es interessant zu ersehen, dass bei Verwendung von zwei sehr unterschiedlichen Ölen, nämlich einem indischen und einem Penna Öl - wobei sich eine sehr verschiedene Menge Schmutz bildete - diese Verschmutzungsprodukte in beiden Fällen aus nahezu gleichen Teilen Oxydationsschlamm und lackartige Produkte bestanden. Unter "Oxydationsschlamm" werden Stoffe verstanden, die in Beschaffenheit übereinstimmen mit bei Durchleiten von Luft in Schmieröl bei hoher Temperatur gebildetem Schlamm; unter "lackartige Produkte" versteht man Stoffe, welche dieselben Eigenschaften haben wie ein bei unvollständiger Verbrennung des Gasöls in einem Dieselmotor, erhaltener Lack.

Oberstehende Beobachtung deutet darauf hin, dass diese beiden Sorten Oxydationsprodukte aus dem Schmieröl und nicht aus dem Benzin herrühren. Dies gilt nur bei Verwendung von normalen Benzinsorten.

Es wurde eine Untersuchung angestellt um im Laboratorium lackartige Oxydationsprodukte zu bereiten, die denen aus dem Motor ähnlich sind. Vorversuche, ausgeführt bei 230°C in enger Berührung mit Luft, wodurch, wie wir erwarteten, die Gasphase- oder wenigstens die Grenzflächenoxydation mehr gefördert würde, ergaben hauptsächlich Oxydationsschlamm, wenn auch eine Andeutung vorhanden war, dass sich kleine Mengen lackartige Produkte gebildet hatten.

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

Aus der in den vorhergehenden Jahren vom Amsterdamer Laboratorium und von der Versuchsstation Delft geleisteten Arbeit, somit aus dem Schrifttum ist es klar, dass bei der Oxydation von Öl weit verschiedene Produkte entstehen.

Einerseits kommen im Motor Produkte vor, welche man im Laboratorium erzeugen kann, indem man Sauerstoff oder Luft bei hoher Temperatur durch das Öl führt (z.B. Indiana test 172°, BAM test 200°C). Dabei entsteht öfters der sogenannte Oxydationsschlamm, ein Produkt, das man den Asphaltinen einigermaßen verwandt nennen könnte, aber das als Regel einen höheren Sauerstoffgehalt hat (z.B. 10%). Diese Produkte entstehen durch Oxydation in der flüssigen Phase.

Andererseits kommen im Motor Oxydationsprodukte vor, die in ihren Eigenschaften stark von den obengenannten Produkten verschieden sind und nicht mittels Durchführen von Luft oder Sauerstoff durch Öl erhalten werden können. Diese Produkte wurden vorläufig unter dem Sammelnamen "Lack" zusammengefasst. Ihr Sauerstoffgehalt, sowie ihre Säure- und Verseifungszahl sind viel höher (z.B. 20 bis 40% O); auch in Löslichkeit und Schmelzpunkt sind sie vom Oxydationsschlamm weit verschieden.

Es ist wahrscheinlich, dass diese Produkte im Gegensatz zu den erstgenannten in der Gasphase oder vielleicht in der Grenzfläche entstehen.

Um nun, wie erwünscht, die Bildung und Absetzung dieser Produkte im Motor zu vermindern, ist es an erster Stelle notwendig die bei der Bildung wichtigen Bedingungen zu kennen.

Diese Bedingungen sind z.B. Temperatur, Konzentration des Sauerstoffes und Kohlenwasserstoffes; weiter spielt die Art des Milieus eine wichtige Rolle.

Diese Erwägungen, zusammen mit den Daten über Oxydation von Ölen in der flüssigen Phase führen dazu, dass man, wenn man über dieses Thema etwas lernen will, die Kinetik des Oxydationsprozesses studieren muss. Die Lösungsgeschwindigkeit des Sauerstoffes ist ein sehr wichtiger Faktor, weil sie die Zufuhr des  $O_2$  in die Flüssigkeit regelt. Um diese Geschwindigkeit kennen zu lernen, haben wir zuerst die Lösungsgeschwindigkeit eines Gases wie Stickstoff bestimmt, das durch Oxydation keine Verwicklungen verursacht.

Es stellte sich nun heraus, dass die Lösungsgeschwindigkeiten von Stickstoff in zwei verschiedene Öle, nämlich weisses Öl und ein venezolanisches Raffinat, über eine Strecke von 25 bis 200°C nicht sehr verschieden sind. Dasselbe gilt auch für die Löslichkeit.

Bei niedriger Temperatur (bis zu 50°C) ist die Öloxydation so gering, dass die Lösungsgeschwindigkeit des Sauerstoffes in ähnlicher Weise bestimmt werden kann. Bei höherer Temperatur ist es anders. Doch zeigte sich die Lösungsgeschwindigkeitsbestimmung sogar bis 150°C noch möglich dadurch, dass wir für die Gasabsorption eine Gleichung aufstellten, falls gleichzeitig Oxydation und Lösung auftraten. Für ein Öl (Venez. Raff.) ist nun auch die Lösungsgeschwindigkeit von Sauerstoff bestimmt worden (bis zu 125°C).

Es zeigte sich, dass diese von derselben Größenordnung ist als die von Stickstoff. Die Löslichkeit ist jedoch grösser.

Bei 125°C konnte auch schon die Sauerstoffkonzentration während der Oxydation bestimmt werden. Diese zeigte sich unter den Versuchsbedingungen etwa 80% der Sättigungskonzentration zu sein.

Hieraus folgt, dass bei dieser Temperatur der Einfluss stärkeren Rührens oder Schüttelns nur noch gering sein kann (kann diese Konzentration doch höchstens 100% werden). Experimentelle Prüfung hat dies bestätigt.

Was das Verhalten der Dieselmotoröle anbelangt, hat jetzt vor allem der sehr grosse Einfluss unraffinierter Öle auf die Verschmutzung unsere Aufmerksamkeit.

Es wird dabei der Einfluss verschiedener Raffinierungsgrade festgestellt.

Im März wurde auch gearbeitet an der Untersuchung einiger Dieselmotorschmieröle der Konkurrenz.

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

Die Hauptanwendung von Schmierfetten ist diejenige in Lagern. Dabei soll man die Fette für Wälzlagerschmierung als eine Sonderklasse ansehen. Für diese Fette gelten sehr besondere Anforderungen, die wir bereits zu kennen glauben und für die wir u.E. geeignete Prüfmethode besitzen.

Über die Gleitlagerschmierung wissen wir noch sehr wenig. Es ist noch nicht genau bekannt wie ein Fett sich in einem Gleitlager verhält und ob das Zustandekommen der Schmierung auch Parallele mit der Ölschmierung aufweist. Ausserdem ist uns keine gute Methode bekannt zur Bestimmung der maximalen Anwendungstemperatur von für Gleitlager bestimmten Fetten.

Wir sind zu der Einsicht gekommen, dass praktisch brauchbare Resultate nur empirisch erhalten werden können. Es wurde deshalb ein Lagerapparat für orientierende praktische Versuche entworfen; dieser wird augenblicklich angefertigt.

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

1. Die Abnutzungsversuche mit dem Kreisel, die ergaben, dass die Abnutzung bei diesem Apparat nahezu völlig auf Oxydation zurückzuführen ist, wurden zur Erzielung höherer Gleitgeschwindigkeiten mit dem Vierkugelapparat fortgesetzt.

Dabei wurden zwei Schwierigkeiten erfahren:

- a. Wenn man ohne Schmiermittel arbeitet, fängt der Belastungsarm bei niedrigen Belastungen stark zu vibrieren an, wodurch Druckstöße eintreten und eine gute Druckmessung unmöglich wird.
- b. Absperrung der Luft mittels Quecksilber ist bei der Tourenzahl des Vierkugelapparates (1500) nicht möglich, da das Quecksilber aus dem Tiegel ausgeschleudert wird. Wir versuchen jetzt diese beiden Schwierigkeiten zu umgehen.

2. Wir führten einige Versuche im Deutz Motor mit Wasserkühlung aus zur Feststellung des Einflusses von Wasserkondensierung beim Ablassen auf die Abnutzung der Kolbenringe. Dazu wurden nochmals einige Versuche mit einer 10%-igen Natriumsulfonat- und einer  $\frac{1}{2}$ %-igen Magnesiumsulfonatlösung in Double Shell als Motorgehäuseschmierung angestellt. Die Ablassabnutzung war mit diesen Ölen tatsächlich niedriger als mit unvermischtem Double Shell. Diese Versuche wurden fünf Male ausgeführt.

3. Die Versuche mit dem Mollinger Apparat wurden fortgesetzt. Mit diesem Apparat wird Schmieröl mittels einer sehr schnell drehenden Säge (2800 Touren) in einem kleinen durch eine Flamme auf hoher Temperatur gehaltenen Raum herumgeschleudert. Der Zweck der Versuche mit diesem Apparat ist, einige Angaben zu erhalten über die Oxydation von Ölen bei Temperaturen und Bedingungen, die in einem Verbrennungsmotor auftreten können. Ein sehr beständiges und ein wenig beständiges Öl werden bei verschiedenen Temperaturen gealtert.

Es wurden jetzt Versuche bei höheren Temperaturen (etwa 200 und 215°C) ausgeführt. Bei diesen Temperaturen werden beide Öle sehr stark oxydiert.

#### II-C-5. UNTERSUCHUNG MECHANISCHER EIGENSCHAFTEN VON STRASSENBAU-MISCHUNGEN.

Der Mangel an exakter Kenntnis über die Eigenschaften der bei bituminösen Strassenbaukonstruktionen verwendeten Materialien, sowie das Bedürfnis an einer Methode zur Berechnung der Abmessungen dieser Konstruktionen, machten eine grundsätzliche Untersuchung nach den Entwicklungsmöglichkeiten dieser ganz empirisch gewachsenen Bauweisen notwendig.

Für diese Untersuchung, die sich hauptsächlich auf die bitumengebundene Oberschicht bezieht, ist eine ganz neue Untersuchungsmethode entwickelt worden. Diese Methode - "Zellenprobe" genannt - setzt uns instand die mechanischen Eigenschaften des Materials in physikalisch scharf umschriebenen Grössen auszudrücken.

Bei dieser Untersuchungsmethode wird das Material während einer senkrechten Belastung in einer der Praxis entsprechenden Weise seitlich gestützt. Der Versuch wird auf zylinderförmigen Versuchskörpern, deren Höhe  $2\frac{1}{2}$  oder 3 Mal den Durchschnitt beträgt, ausgeführt. Das Material wird für jede Messung mit einer konstanten, über den ganzen Durchschnitt gleichen, senkrechten Spannung belastet. Der Seitendruck, der durch eine Flüssigkeit ausgeübt wird, ist naturgemäss über die ganze Zylinderfläche gleich gross; die Deformationsgeschwindigkeit während der Messung wird konstant gehalten. Durch Variation der Spannungen und Deformationsgeschwindigkeiten ist es möglich den Schubwiderstand, den das Material gegen plastische Deformation entwickelt, zu analysieren und zu zerlegen in:

1. einen Reibungswiderstand, der der Normalspannung auf der Schubfläche proportional ist, ausgedrückt in einem Reibungskoeffizienten ( $f$ ), bzw. einem Winkel der inneren Reibung ( $\varphi_e$  ( $\varphi_e = \text{bg tg } f$ ));
2. einen viskosen Widerstand welcher der Deformationsgeschwindigkeit proportional ist (dieses Verhältnis, eine Viskosität, nennt man die "Viskosität der Masse" ( $\eta_m$  (Poisen)));
3. einen Anfangswiderstand.

Die Eigenschaften des Heissmischgutes, dessen Zusammensetzung systematisch variiert wurde, sind nun in diesen physikalischen Grössen ausgedrückt worden. Untersucht worden sind:

1. der Einfluss einiger Eigenschaften des Bitumens auf diese Grössen;
2. der Einfluss des Füllstoffes;
3. der Einfluss des groben Aggregates.

Die Untersuchungen zur Entwicklung dieser Methode und zur Festlegung der Tragweite der damit erhaltenen Ergebnisse sind jetzt in der Hauptsache beendet. Die Ergebnisse ermöglichen es, an Hand der Zusammensetzung des Gemisches und der Eigenschaften der Komponenten die mechanischen Eigenschaften des Materials zu beurteilen.

Die Zellenprobe wird nun bei unseren weiteren Untersuchungen als Basisversuch dienen, weil dies die einzige Probe ist, die uns die Möglichkeit bietet die mechanischen Eigenschaften des Materials mittels scharf umrissener physikalischer Grössen festzulegen.

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

### 1. Rheologische Eigenschaften.

Die wissenschaftliche Untersuchung der rheologischen Eigenschaften, d. h. das Verhalten bei Deformation, von Bitumina ist bereits vor 15 Jahren in unserem Laboratorium in Angriff genommen. Anlass zu diesen Untersuchungen gab an erster Stelle die Tatsache, dass die Anwendung von Bitumen in der Praxis grösstenteils auf seinem Verhalten bei Deformation beruht; zweitens liefern Untersuchungen betreffend das rheologische Verhalten bei jedem Material eine Einsicht in seine Struktur.

Unsere Untersuchungen betreffend die rheologischen Eigenschaften von Bitumen sind nun nahezu beendet; nur ist noch eine Reihe Messungen im Gange, wobei der Druck, unter dem das Bitumen steht, variiert wird. Auch dieser Teil der Untersuchung hat den obenangeführten zweifachen Zweck; Bitumen wird nämlich bei Konstruktionen wie Staudämme und Gebäude als wasserwehrende Schicht angewandt, wobei es einem höheren Druck ausgesetzt ist; bei der Kalkulation solcher Konstruktionen ist Kenntnis des Einflusses des Druckes auf den Widerstand gegen Deformation notwendig um die richtige Bitumensorte wählen zu können.

Der bei dieser Untersuchung benutzte Apparat besteht aus einem in eine Hochdruckpumpe eingebauten konzentrischen Drehviskosimeter. Es sind bereits einige Serien Messungen bei einem Z-Typus und einem N-Typus Bitumen vorgenommen worden; ein R-Typus ist noch in Prüfung.

## 2. Wasserdampfdurchlässigkeit.

Wegen der Schutzwirkung, die Bitumen als Auskleidungsmaterial ausübt, ist der Wasserdurchlässigkeitsgrad von grosser Bedeutung. Bitumen wird dabei nämlich als Schutzschicht gegen Wasser oder Wasserdampf angewendet (Rohrauskleidung, Verpackungsmaterial, Auskleidung von Lagerräumen für Kunstdünger u.dgl.).

Eine Untersuchung ist im Gange, wobei diese Durchlässigkeit gemessen wird. Die Versuchsanordnung besteht grundsätzlich aus einer dünnen Schicht Bitumen; an einer Seite befindet sich gesättigter Wasserdampf; an der anderen Seite entlang strömt trockne Luft, die das durch die Bitumenschicht diffundierende Wasser mitführt und in Trockenröhrchen wieder absetzt. Aus der Gewichtszunahme dieser Röhrchen lässt sich die Wasserdampfdurchlässigkeit des Bitumens ableiten.

Diese ziemlich unständliche Anordnung ist notwendig, da es sich um verhältnismässig geringe Wassermengen handelt, die bei einer einfachen Anordnung nicht genau gemessen werden könnten wegen Zufuhr von Wasser auf anderem Wege, wie z.B. durch Gummischläuche u.dgl.

Von einer Anzahl Muster ist die Durchlässigkeit bereits bestimmt worden; wir werden im nächsten Bericht hierauf näher eingehen.

## II-C-7. UNTERSUCHUNGEN ÜBER DIE VERWENDUNG BITUMINÖSER SCHICHTEN.

Die normalen Arbeiten der Abteilung, die sich mit diesem Thema befasst, liegen auf dem Gebiete der Asphaltbitumenanwendungen in der Industrie und im Baugewerbe. Obiger Titel ist denn auch tatsächlich zu eng formuliert. Wir werden deshalb in unseren künftigen Monatsberichten als Titel wählen:

"Asphaltbitumenanwendungen in der Industrie und im Baugewerbe".

Einerseits bestehen die Arbeiten aus allgemeiner Forschungsarbeit mit dem Zweck neue Möglichkeiten für die Entwicklung dieser Anwendungen in der Praxis zu schaffen, anderseits aus Beratungen behufs des Verkaufes unserer Bitumina. Die Forschungsarbeit hat sich in den vergangenen Jahren vor allem beschäftigt mit der Untersuchung derjenigen Materialeigenschaften der Asphaltbitumina und bituminösen Massen, die für industrielle Anwendungen im allgemeinen von Wichtigkeit sind, wie z.B. Sprödigkeit, Neigung zum Fliessen, Wetterbeständigkeit, Haftung auf Eisen und Beton, Wasseraufnahme u.dgl.; weiter mehr insbesondere mit der Entwicklung bestimmter Massen für Rohrschutz, Fugenverguss in Betonstrassen und im Baugewerbe, Anwendungen in der Papierindustrie (u.a. Entwicklung des Emulsionspapierverfahrens) usw.

Die Probleme, die augenblicklich untersucht werden, bzw. deren Untersuchung in Angriff genommen wird, beziehen sich an



erster Stelle auf Korrosionsschutz. Hierzu gehören eine Untersuchung nach der Beständigkeit verschiedener Asphaltbitumina gegen Säuren und Alkalien verschiedener Konzentration und das Feststellen der Weise worauf Schichten bituminöser Massen, die zugleich säure- und hitzebeständig sein müssen, vollkommen porenfrei angebracht werden können. Letzteres gibt in der Praxis Anlass zu grossen Schwierigkeiten, deren Lösung von grosser Wichtigkeit ist für den Schutz von Heizbehältern, Säuretanks in der chemischen Industrie, u.a. als Ersatz für Bleiauskleidungen.

Eine Untersuchung nach der Wasseraufnahme von bituminösen Wollfilzpappen, in Abhängigkeit des Druckes, dem dieses Material in der Praxis ausgesetzt sind, ist in Angriff genommen, weil die hierüber bisher veröffentlichten Daten, im Vergleich zu ihrer Wichtigkeit für die Isolierung von Untergrundbauten (Tunneln) u.E. nicht genügend fundiert sind.

Von allgemeinem Interesse für die Anwendung von Asphaltbitumen des geblasenen Typus ist eine nähere Untersuchung nach den Änderungen, die in den Eigenschaften dieser Bitumen auftreten können bei längerer Erhitzung unter Abschliessung von der Luft (das sogenannte "cutting back", d.h. Rückgang des Schmelzpunktes R. & B. und des P.I.).

Wir bemerken noch, dass, weil die Abteilung fortwährend stark mit Forschungsarbeiten für Dritten beansprucht wird, an obengenannten Untersuchungen nicht ohne Unterbrechung gearbeitet werden kann, und dass denn auch keine fortlaufende monatliche Berichterstattung über jede dieser Untersuchungsarbeiten zu erwarten ist.

Die Beratungsarbeiten der Abteilung beziehen sich in letzter Zeit hauptsächlich auf die Anwendung von Asphalt-Emulsionen im Baugewerbe und auf die Ersetzung von Leinöl in Glaserkitt durch eine spezielle Asphalt-Emulsion, die im Laboratorium hergestellt wird (C 13 S, siehe Seite 8).

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

Die rheologischen Eigenschaften von Asphaltbitumina sind ausser von der chemischen Natur der Bitumenkomponenten auch von der Struktur, die bestimmte Komponenten dem Bitumensystem verleihen, abhängig.

Durch Blasen eines Rückstandes wird nicht nur die chemische Natur des Systems verwandelt, sondern es vollzieht sich auch eine Verwandlung in der Struktur unter Einfluss der gebildeten neuen Bestandteile (Asphaltene), wodurch die geblasenen Bitumina sich von den Dampfbitumina unterscheiden. Obwohl diese geblasenen Bitumina bereits günstige Eigenschaften besitzen, wie u.a. eine geringe Temperaturempfindlichkeit und Sprödigkeit, ist es doch nicht undenkbar, dass durch Einkorporieren von anderen Stoffen, welche in den Bitumina eine Struktur bilden können, die obengenannten Eigenschaften noch weiter verbessert werden. Ausserdem ist es nicht ausgeschlossen, dass auf diese Weise auch die Eigenschaften von normalen und aus Spaltrückständen erhaltenen Bitumina in günstigen Sinne verwandelt werden können.

Es ist nun aus der Patentliteratur bekannt, dass für diesen Zweck Kunstharze empfohlen werden. Die vorliegende Untersuchung bezweckt denn auch zu prüfen, ob die Einkorporierung bestimmter Kunstharze bestimmte für die Industrie wichtige Eigenschaften von Asphaltbitumina verbessern kann.

Wir denken dabei besonders an eine Verminderung der Fließeigenschaft bei hoher Temperatur und der Sprödigkeit bei niedriger Temperatur. Dies ist z.B. von Belang bei Produkten, die als Rohrschutzmaterial, als Isoliermaterial bei geneigten Beton- und Eisenkonstruktionen, als Kabelisoliermaterial, usw. angewendet werden.

Da zu berücksichtigen ist, dass

1. die Anzahl Typen Kunstharz gross ist,
2. diese Kunstharze einzeln noch sehr verschiedene Polymerisationsgrade besitzen können,
3. es drei Haupttypen Bitumen gibt, mit denen die Mischung möglich ist,

bedeutet dies, dass die Anzahl Variablen sehr gross ist, sodass Beschränkung erforderlich ist.

Es liegt in der Absicht diese Untersuchung vor allem wissenschaftlich anzufassen und erst später, wenn wir genug Erfahrung betreffend Mischbarkeit und Mischungsart mit Bitumina gewonnen haben, die technische Seite zu studieren.

Die Untersuchung wird erst mit drei Kunstharzen mit bekannten Kennzahlen ausgeführt werden. Für die anzustellenden Versuche wird aus Wonokromo-Rückstand ein Bitumen bereitet; inzwischen werden Mischwalzen angefertigt, die im Laufe des Monats April für diese Untersuchung zur Verfügung kommen.

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

Die Abteilung Butagas befasst sich mit dem Studium aller Anwendungen für Butagas und Propagas, also Erwärmung (für Kochzwecke, Raumheizung und Wassererwärmung), Beleuchtung, Schweißen und Löten, Flamschneiden von Eisen, Metallisieren.

Die Eigenschaften von Butagas in der Flamme machen dieses Studium notwendig, da es sich herausgestellt hat, dass einfache Abänderung der für andere Gase bestehenden Apparate, zu in der Praxis unbrauchbaren und als Konkurrenzprodukt untauglichen Konstruktionen führt. So hat z.B. die Butagasflamme viel mehr Luft nötig als Stadtgas für die vollständige Verbrennung und hat die technische Propanflamme einen ganz anderen Sauerstoffverbrauch als die Acetylenflamme.

Die Konstruktion von Brennern für die verschiedensten Anwendungen erwies sich nicht anders möglich als durch praktisches Ausprobieren; Berechnungen waren nämlich nicht erfolgreich, da allen bestehenden Veröffentlichungen die richtige Grundlagen über die Gesetzmässigkeiten der Flamme für diese Berechnungen fehlen.

Dies führte zu einem eingehenden Studium betreffend die Gesetze, welche die Flamme beherrschen, wobei besonders das Abblasen und das Einschlagen der Flamme untersucht wurde.

Da wir jetzt über die erforderliche genaue Versuchsanordnung verfügen, hat das Studium der Flammeneigenschaften ein neues Stadium erreicht; die vorläufigen Resultate erwiesen bereits, dass wir jetzt auf dem rechten Wege sind.

Obwohl die übrigen mit der Konstruktion von Brennern zusammenhängenden Fragen noch nicht vollständig theoretisch geklärt sind, erzielten wir doch praktische Resultate, die einen intensiven Kampf gegen unsere Konkurrenz ermöglichen werden, sobald die Zeit dafür reif ist. (Der Volkskocher ist z.B. grösstenteils fertig; Volksback- und bratofen und Volksbadeofen sind noch in Behandlung).

Neben unserem praktischen und theoretischen Studium erteilen wir Ratschläge bei Reklamationen betreffend die Zusammensetzung des Gases oder den Gebrauch von Brennern.

Schwierige Schweissarbeiten werden von uns ausgeführt, besonders von Aluminium, das sich ganz besonders zur Flamm-schweissung mit Propan eignet; in dieser Weise bleiben wir auf dem Laufenden der Fragen auf dem Gebiete der Flamm-schweissung; unser Studium betreffend neue Möglichkeiten für Propanverwendung wird wegen Mangel an Propan gehemmt.

Die Verbesserung der Konstruktion von Hilfsapparatur beim Gebrauch von Butan oder Propan wird fortgesetzt; die erzielten Resultate werden in Zeichnung festgelegt.

Die Verbesserung der Beleuchtung stockt wegen Ausbleiben der bestellten Apparateteile aus Deutschland.

Insofern Zeit übrig bleibt, wird das Sammeln von Daten betreffend Butagas und Propagas fortgesetzt.

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

=====

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

Die Oxydation höherer Paraffine ist eingehend von mehreren, namentlich deutschen, Untersuchern studiert worden, wobei speziell der katalytischen Oxydation durch Luft in der flüssigen Phase besondere Aufmerksamkeit gewidmet worden ist. Als allgemeines Bild dieses Reaktionsverlaufes hat man festgestellt, dass Fettsäuren und Oxyfettsäuren erhalten werden, wobei der Molekulargewicht der Oxydationsprodukte immer bedeutend niedriger ist als der des Ausgangsmaterials. Diese Reaktion wird jetzt in Deutschland in grossem Umfange zur Bereitung technischer Fettsäuren aus synthetischem Paraffin ausgeführt.

Die betreffende Untersuchung bezweckte nun jedoch festzustellen ob dieser Molekülabbau bei der katalytischen Olefinen-oxydation ebenfalls auftritt und ob das Gesamtbild der Oxydationsprodukte in diesem Falle auch denselben Charakter hat wie bei der Paraffinenoxydation.

Es zeigte sich nun, dass allerdings auch bei der Olefinenoxydation Fettsäuren und Oxyfettsäuren gebildet werden, dass jedoch deren Molekulargewicht und der des Ausgangsmaterials nur wenig verschieden sind. So konnte bei der Oxydation von Ceten ( $C_{16}H_{30}$ ) die Myristinsäure ( $C_{13}H_{27}COOH$ ) isoliert werden.

Der kennzeichnende Unterschied besteht also darin, dass bei der Paraffinenoxydation die Reaktion an irgendeiner Stelle im Molekül angreift, dass jedoch bei der Oxydation von Olefinen die Oxydation immer an oder neben der Doppelbindung stattfindet.

Nicht nur die Art des Reaktionsmechanismus sondern auch die Art des Oxydationsgemisches ist jedoch verschieden, was sich aus dem Isolieren von Cetenglykol zeigt: die Glykolbildung ist bei der Paraffinenoxydation nicht beschrieben worden.

Um unsere grundlegende Einsicht in Oxydationsverlauf zu vertiefen, wird das Weiterentwirren des Oxydationsgemisches noch fortgesetzt.

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

Aus mehr oder weniger theoretischer Arbeit über den Oxydationsmechanismus von Benzin in Motoren ist schon vor dem Kriege in Amsterdam geschlossen worden, dass es möglich sein musste die niedrige-Temperatur-Oxydation von Kohlenwasserstoffen (Propan !) zur Herstellung von Produkten mit peroxydisch gebundenem Sauerstoff anzuwenden. Dies führte zu einer Untersuchung

der Propanperoxydbereitung und deren Anwendung für die Bereitung von  $H_2O_2$  und Perboraten.

Diese Reaktion zwischen Propan und (Luft-)sauerstoff ist seitdem in Laboratoriummaszstab nahezu völlig ausgearbeitet worden. Nur der Einfluss der Druckerhöhung (bis zu etwa 10 Ata) auf diese Reaktion muss noch untersucht werden; augenblicklich ist dieser Punkt jedoch nicht in Behandlung. Auch die  $H_2O_2$ -Bereitung mit Hilfe dieser Propanperoxyde ist in Laboratoriummaszstab völlig ausgearbeitet worden.- Fortsetzung dieser Untersuchung in semitechnischem Maszstab ist wegen des Material- und Rohstoffmangels momentan leider unmöglich.

Weil es wahrscheinlich war, dass wir auf diesem Wege ein billiges  $H_2O_2$ -Bereitungsverfahren erhalten hätten, kamen wir dazu uns nach Anwendungen von  $H_2O_2$  umzusehen, die bisher wirtschaftlich wenig vorteilhaft waren, jetzt aber auf Grund eines niedrigeren  $H_2O_2$ -Preises wohl lohnend werden könnten. Darunter fallen einige organische Oxydationsreaktionen, wie die katalytische Oxydation von Olefinen zu Glykolen.

Diese Oxydation von Olefinen zu Glykolen mit Hilfe des Wasserstoffperoxyds unter katalytischem Einfluss ist in der Literatur bekannt. Der einzige bekannte Katalysator, unter dessen Einfluss diese Reaktionen erfolgen, ist Osmiumoxyd; obwohl die für die Reaktion selber benötigte Menge an sich äusserst gering ist, sind die gesamten Verluste, grösstenteils im Zusammenhang mit seiner Flüchtigkeit, dennoch derart, dass der hohe Preis einer technischen Anwendung im Wege steht.

Es wurde versucht einen anderen Katalysator zu finden, der diese Reaktion ebenfalls stimuliert. Obwohl schon eine grosse Anzahl anorganische Oxyde untersucht worden sind, wurde bisher kein Erfolg erzielt. Eine besonders kennzeichnende Eigenschaft des Osmiumoxyds ist seine Löslichkeit in organische Lösungsmittel. Es wurde nun, im Anschluss an Obiges, versucht, komplexe Verbindungen schwerer Metalle (W und Mo), die auch in organische Lösungsmittel löslich sind, zu bereiten. Obwohl diese erhalten wurden, zeigten sie keinen katalytischen Einfluss auf das obengenannte Verhalten von  $H_2O_2$ .

Die Untersuchung in dieser Richtung wird inzwischen noch fortgesetzt.

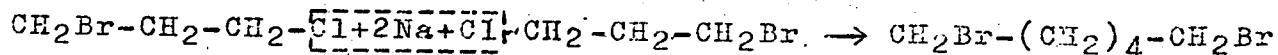
### II-D-3. UNTERSUCHUNG NACH DER BEREITUNG VON AUSGANGSMATERIALIEN FÜR DIE SYNTHESE NYLONARTIGER VERBINDUNGEN AUS ÖLPRODUKTEN FÜR DIE FASERBEREITUNG.

Aus den Berichten von Emeryville hat sich wiederholt herausgestellt, dass in Amerika ein grosses Interesse bestand für die Bereitung unverzweigter aliphatischer Ketten von 6 oder mehr C-Atomen mit einem Substituent an beiden Enden. Auch die I.G. hat sich damit intensiv betätigt.

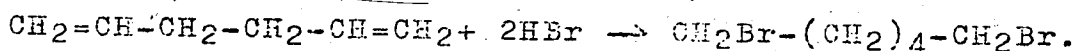
Diese Produkte wurden bisher ausgehend von Phenol, das zu Cyclohexanol reduziert und danach oxydiert wurde, bereitet. Es ist nun unser Bestreben unter Anwendung neuer Synthesen dies zu erreichen dadurch, dass wir ausgehen von Erdölprodukten.

In zweierlei Weise könnte man sich dies verwirklichen:

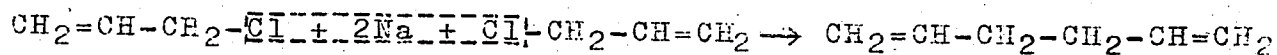
1. Durch Anwendung einer Würtz-Fittigschen Kondensation auf eine kürzere Verbindung, die schon 2 endständige Substituenten von denen einer ein Halogen ist, besitzt, z.B.:



2. Durch Anlagerung von Halogenwasserstoff oder  $\text{NH}_3$  an ein genügend langes Diolefin, in dem die Doppelbindungen endständig sind. Ein Beispiel bildet die Anlagerung von  $\text{HBr}$  an Diallyl zu Hexamethyldibromid:



Dieses Diallyl muss dann selbst wieder durch eine Würtz-Fittigsche Synthese aus Allylchlorid, das ein in technischem Maszstab bereitetes Shellprodukt ist, bereitet werden:



Die Anlagerung von Halogenwasserstoff oder von einer anderen Endgruppe-einführenden Verbindung an ein Diolefin gehört zur Untersuchung II-B-13 und darüber wird denn auch dort berichtet werden.

Wir werden deshalb unter obenstehender Nummer nur die Synthese längerer Ketten behandeln, also entweder von Diolefinen oder der schon endständig substituierten gesättigten längeren Ketten, und zwar unter dem Titel:

"Kondensation halogenhaltiger Verbindungen durch Entziehung des Halogens".

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

In den höheren Rohölfractionen kommen verschiedene Nichtkohlenwasserstoffe in Form von Stickstoff-, Schwefel- und Naphtensäureverbindungen vor.

Obwohl es sich hier für die gesamte Erdölindustrie jährlich um Mengen von Millionen Tonnen handelt, wurden diese Komponenten bisher grösstenteils bei den verschiedenen Raffinierungsbearbeitungen aus dem Öl entfernt, ohne dass man sich um die Frage, ob bei dieser Entfernung (die meistens eine Vernichtung ist) keine wertvollen Produkte verloren gingen, kümmerte.

Die Beantwortung dieser Frage stellt inzwischen dem Organiker sehr hohe Anforderungen, weil er damit die Aufgabe hat die in den höheren Erdölfractionen vorkommenden Nichtkohlenwasserstoffe zu isolieren, identifizieren und auf Anwendungsmöglichkeiten zu untersuchen. Bis vor kurzem fehlte der Untersuchungsapparat dazu noch gänzlich.

Wir halten es jedoch für erwünscht auf diesem Gebiete Pionierarbeit zu leisten, wobei die früher bei unserer Untersuchung über die Art der im Erdöl vorkommenden Stickstoffbasen<sup>1)</sup> gemachte Erfahrung uns von Nutzen sein wird.

Wenn man auf verhältnismässig kurze Frist Resultate erwarten will, so muss man dieses Thema tüchtig anfassen. Momentan sind die dafür vorgesehenen Akademiker und Laboranten jedoch mit anderer Arbeit beschäftigt, der sie nicht entzogen werden können. An diesen Gegenstand wird also vorläufig nicht gearbeitet werden.

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

In den Vorkriegsjahren ist im Amsterdamer Laboratorium die Fabrikation synthetischer Seife auf Petroleumbasis (der sogenannten sekundären "Estersalze"), welche durch Anlagerung von Schwefelsäure an olefinhaltige Spaltdestillate und darauf folgende Neutralisation erhalten werden, ausgearbeitet worden. Für die Herstellung in technischem Massstab war eine Anlage im Bau.

Sowohl die Literatur als unsere eigene Erfahrung hatte uns inzwischen gelehrt, dass sowohl diese sekundären BPM-Estersalze als die dementsprechenden primären Produkte, die durch Sulfatieren von primären natürlichen Alkoholen oder von hydrierten Fettsäuren entstehen, neben ihren sehr guten Eigenschaften als Netzmittel und als Waschmittel für die Wollwasche, den Nachteil haben, dass die Waschwirkung auf Baumwollstoffe hinter der der viel billigeren gewöhnlichen Seifen zurückbleibt, vor allem weil der Schmutz weniger gut in Suspension gehalten wird, was in der Weisswasche dadurch zum Ausdruck kommt, dass das gewaschene Produkt weniger blendend weiss aussieht als wenn es mit Seife behandelt worden ist.

Das gleiche Übel, das im Grunde ein kolloidchemischer Mangel ist, und wahrscheinlich mit der Mizellenbildung in der Waschflotte zusammenhängt, findet sich überhaupt bei allen modernen synthetischen Waschmitteln und macht, dass ihre Anwendung sich, auch wegen ihrer Preise, auf besondere Anwendungen in der Textilindustrie und auf die Wollwäscherei beschränken muss.

Deshalb haben wir uns gefragt, ob es keine Mittel gebe, dieses Übel zu beseitigen, entweder durch Verbesserung unserer eigenen Estersalze, oder durch Bereitung eines ganz neuen Produktes.

Unter diesem Titel wird über die hierzu auszuführenden Untersuchungen berichtet werden. Momentan kann jedoch aus Mangel an geeignetem Personal die Untersuchung nicht in Angriff genommen werden, so dass die Berichterstattung vielleicht noch einige Monate unterbleiben wird.

<sup>1)</sup> Doktorschrift von Dr. J.Th. Hackmann: "Over den aard der stikstofbasen die in de krakingsproducten van aardolie aanwezig zijn". (Über die Natur der in den Spaltungsprodukten von Erdöl vorhandenen Stickstoffbasen"), Amsterdam, 1940.

II-E. ANWENDUNG VON ÖL -  
PRODUKTEN ZUR BEREITUNG  
VON PFLANZENSCHUTZMITTELN.  
=====

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

Es besteht eine allgemeine Tendenz zu einer immer wachsenden Bekämpfung von Schädlingen im Acker- und Obstbau zu geraten. Seit 1935 bringt die Shell einige ölhaltigen Mittel auf den Markt (siehe Seite 5 dieses Berichtes) die zur Bekämpfung der Wintererier einer Anzahl für den Obstbau schädlicher Insekten und Milben in Anwendung kommen. Diese Produkte, die an Hand allgemein bekannter Daten und übrigens auf empirischem Wege zusammengesetzt sind, erfreuen sich eines guten Rufes und haben sich einen festen Platz auf dem Markt erobert.

Dennoch erwies es sich als notwendig weitere Untersuchungen anzustellen und zwar weil:

1. unter besonderen, noch unbekanntem Umständen diese Mittel bisweilen eine ungenügende Bekämpfung gaben;
2. die Zusammensetzung noch nicht derart war, dass mit einer Minimalmenge an Material einen guten Erfolg gesichert war.

Zur Aufklärung dieser Punkte ist es notwendig einen gründlichen Einblick in der Weise worauf die Komponenten der Spritzmittel auf die Eier der zu bekämpfenden Insekten einwirken, in den Umständen unter denen sie den grössten Erfolg erzielen und im Einfluss der gegenseitigen Mischverhältnisse und der Zusätze an Hilfstoffen auf dem Endergebnis, zu gewinnen.

Dazu ist es also notwendig eine erhebliche Anzahl Rezepte, deren Zusammensetzung systematisch variiert wird, neben und hinter einander auszuprobieren.

Da jedoch die zu bekämpfenden Eier nur einmal pro Jahr vorkommen und dies eine fast unüberwindliche Schwierigkeit bei der intensiven Ausführung dieser Untersuchungen bedeutet, wurde eine Standardmethode entwickelt zur Bestimmung der oviziden Wirkung von Stoffen im Laboratorium auf andere besser zugängliche Eier als die in der Praxis zu bekämpfenden Sorten.

Zu diesem Zwecke sind Mehlmotteneier (*Ephestia Kühniella* Z.) benutzt worden; diese besitzen die nachfolgenden Vorteile:

1. die Motten sind leicht zu züchten, sodass während des ganzen Jahres Eier zur Verfügung stehen,
2. die Eier haben eine kurze Inkubationszeit (etwa 8 Tage bei 20°C), sodass die Ergebnisse der Prüfung schnell bekannt werden; dies ist sehr erwünscht weil man auf diese Ergebnisse die weiteren Untersuchungen aufbauen muss.

Die Prüfung selber wird verrichtet indem man die Eier (etwa 100 Stück) in ein bis auf drei Viertel mit dem zu prüfenden Stoff gefülltes Reagenzrohr einbringt, dieses Rohr während einer halben Minute kântelt und sodann den Inhalt auf ein Filtrierpapier in einem



Büchnertrichter aufgiesst, damit die überschüssige Flüssigkeit abgesogen werden kann.

Die Eier werden auf dem Filtrierpapier in einer offenen Petrischale in einem Brutkasten bei 20°C aufbewahrt bis zu der Kontrolle, die nach der Inkubationszeit stattfindet.

Zur Prüfung der Richtigkeit dieser Methode ist es jedoch stets notwendig einen Kontrollversuch mit Eiern der in der Praxis zu bekämpfenden Tiere auszuführen. Dies kann jedoch nur einmal pro Jahr stattfinden.

Die Laboratoriumsprüfung von Mehlmotteneiern gilt also als Vorversuch, der wertvolle Daten über die Präparate ergibt und der es ermöglicht die spätere Untersuchung auf die in der Praxis vorkommenden Schädlinge zielbewusst in eine bestimmte Richtung zu führen, sodass das zu untersuchende Gebiet beschränkt und die Untersuchung an sich in erheblichem Masse beschleunigt werden kann.

In dieser Weise ist bereits eine ausgedehnte Untersuchung verrichtet nach der toxischen Wirkung von Dinitro-o-kresolhaltigen Präparaten, sowohl kombiniert mit Öl als in wässriger Lösung. Dabei hat sich herausgestellt, dass die abtötende Wirkung dieses Stoffes ganz oder nahezu auf die Giftwirkung der wassergelösten, oder daraus am Ei adsorbierten nicht-dissoziierten Dinitro-o-kresol-Molekeln zurückzuführen ist. Ein Dinitro-o-kresol-Präparat besitzt also das grösste toxische Effekt, wenn dieser Stoff sich in säurem Milieu befindet.

Diese Untersuchung ist ausführlich beschrieben in der Doktorschrift von Frl. G.F.E.M. Dierick: "De ovicide-werking van winter-sproeimiddelen, bestudeerd in het laboratorium" ("Die ovizide Wirkung von Winterspritzmitteln im Laboratorium studiert") Amsterdam, 1942.

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

Zur Bestimmung der insektiziden, phytoziden- und fungiziden Wirkung von Pflanzenschutzmitteln ist es vor allem notwendig über zuverlässige und standardisierte Laboratoriumsmessmethoden zu verfügen. Denn nur diese ermöglichen es, eine fundamentelle Kenntnis über die Eigenschaften der zu prüfenden Mittel zu erhalten; ausserdem kann nur mittels exakter Messung die Untersuchung nach der Verbesserung bestehender und Auffindung neuer Bekämpfungsmittel zweckmässig durchgeführt werden. Die Ausarbeitung derartiger Messmethoden ist denn auch im Laboratorium in den letzten Jahren gründlich angefasst.

Wir unterscheiden:

### 1. Bestimmung der insektiziden Wirkung.

Diese erfolgt im grossen ganzen dadurch, dass eine Anzahl Insekten mit verschiedenen Konzentrationen des zu prüfenden Mittels bespritzt wird. Der Prozentsatz abgetöteter Tiere ergibt dann den Toxizitätsgrad des Mittels.

Wir stellten jedoch bereits bald fest, dass es zur Erzielung zuverlässiger duplizierbarer Resultate von grösstem Gewicht ist, die auf jedes Insekt gebrachte Menge Spritzflüssigkeit innerhalb enger Grenzen konstant zu halten. Darin lag die Hauptschwierigkeit der Methode.

Insektizide können flüssig oder pulverförmig sein. (Letztere finden hauptsächlich Anwendung an Orten wo wenig Wasser vorhanden ist, z.B. in Wäldern.).

Zur Feststellung der Toxizität flüssiger Mittel ist nun, zur Lösung der Dosierungsfrage, ein Standardspritzapparat angefertigt, mit dem es möglich ist innerhalb einer gegebenen Zeit eine bestimmte Menge Flüssigkeit unter konstantem Druck homogen zu verspritzen.

Bringt man unter diesen Apparat eine Anzahl Insekten, z.B. Blattläuse, so werden in einer gegebenen Zeit all diese Insekten durch eine gleiche Menge Flüssigkeit getroffen.

Dieser Apparat wird augenblicklich benutzt für die Untersuchung einer Anzahl organisch-chemischer Präparate, von denen erwartet wird, dass sie eine starke insektizide Wirkung besitzen und unter denen sich vielleicht einige befinden mit besonderen Eigenschaften, die sie für den vorliegenden Zweck besser geeignet machen als die bisher angewandten. Dabei wird gleichzeitig versucht eine Einsicht in den Zusammenhang zwischen chemischer Struktur und toxischer Wirkung zu bekommen.

Die toxische Wirkung pulverförmiger Insektizide wird festgestellt mittels eines von Dr. Ir. J. J. Fransen in der Anz.f. Schädlingssk. 14, Seite 5-7, 1938, beschriebenen Zerstäubungsschranks, mit dem gleichfalls eine sehr homogene Verteilung des Insektizides erzielt werden kann.

## 2. Bestimmung der phytoziden Wirkung.

Diese besteht grundsätzlich darin, dass man die zu prüfenden Stoffe auf Pflanzen verspritzt und danach prüft, ob Beschädigung auftritt.

In der Regel benutzen wir dazu junge Gurkenpflanzen im Treibhaus, da diese sehr empfindlich sind. Für eine gehörig standardisierte Methodik müssen diese Pflanzen jedoch auch unter festgelegten Bedingungen gezüchtet werden, um die Schwankungen in der Empfindlichkeit zu beschränken. Augenblicklich bildet dieser Teil der Messmethode das Hauptthema unserer Untersuchung.

Auch was die durch das aufgebrachte Insektenbekämpfungsmittel verursachten Beschädigungen anbelangt, ist man jedoch noch sehr abhängig von veränderlichen und zufälligen Faktoren, die den Beschädigungsgrad beeinflussen, wie z.B. Licht, Wärme und Luftfeuchtigkeit. Diese Faktoren beherrschen wir noch nicht genügend. Wegen der grossen Wichtigkeit einer eingehenden Kenntnis der beschädigenden Wirkung müssen wir diese Einflüsse doch zu beherrschen lernen, denn es gibt viele Stoffe, die an sich eine vorzügliche insektizide Wirkung haben und trotzdem infolge ihrer phytoziden Wirkung als Pflanzenschutzmittel unverwendbar sind.

### 3. Bestimmung der fungiziden Wirkung.

Diese erfolgt grundsätzlich so, dass man einer Schimmelpilzkultur Sporen abnimmt und diese mit dem zu untersuchenden Mittel in Berührung bringt. Nach einiger Zeit wird mikroskopisch bestimmt, wieviel Prozent der Sporen ungekeimt geblieben sind, was dann als Mass für die toxische Wirkung gilt.

Diese Methodik wurde bereits in vorigen Jahren entwickelt und ist inzwischen im Doktorschrift des Herrn Dr. K. Hartsuyker festgelegt worden<sup>1)</sup>.

Die Untersuchung verschiedener Fungizide auf ihre Wirksamkeit erfolgt augenblicklich hauptsächlich im Auftrag von Dritten.

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

Die Untersuchung von Pflanzenschutzmitteln in der Praxis umfasst:

### 1. Orientierende Versuche und 2. eingehende Versuche.

1. Orientierende Versuche werden angestellt mit Präparaten, wovon noch verhältnismässig wenig bekannt ist und welche, mit Rücksicht auf den Stand der Untersuchung, nicht innerhalb kurzer Zeit in den Handel gebracht werden werden. Es kann nötig erscheinen bereits während der Laboratoriumuntersuchung ein bestimmtes Pflanzenschutzmittel unter praktischen Bedingungen zu prüfen zur Erzielung einer besseren Einsicht in die Wirkung des zu prüfenden Stoffes.

Eine weitere Anregung zu solcher orientierenden Arbeit liegt in der Tatsache, dass es in vielen Fällen vorkommen kann, dass die zur Anstellung der praktischen Versuche geeignete Jahreszeit verstreicht, wenn man damit wartet bis die Laboratoriumuntersuchung beendet ist. Die orientierenden Versuche wären dann erst in der nächsten günstigen Jahreszeit durchführbar, was einen wesentlichen Zeitverlust bedeuten würde.

Die orientierenden Versuche werden immer in kleinem Umfange angestellt und bleiben ganz unter unserer eigenen Aufsicht.

2. Eingehende praktische Versuche werden vorgenommen mit Präparaten, die bereits vollständig im Laboratorium untersucht worden sind und wovon feststeht, dass sie eine gute Aussicht auf befriedigende Resultate geben. Oft waren solche Präparate bereits orientierenden praktischen Versuchen unterworfen.

Daneben finden ausführliche praktische Versuche statt mit Bekämpfungsmitteln, die bereits im Handel sind, aber wovon nähere Daten erwünscht sind zwecks etwaiger Verbesserung dieser Präparate.

Praktische Versuche sind deshalb so wichtig, weil sie in vielen Fällen die einzige Möglichkeit bieten mit genügender Sicherheit festzustellen ob ein bestimmter Stoff als Pflanzenschutzmittel in Frage kommt.

<sup>1)</sup> "Het wetenschappelijk onderzoek van fungiciden" ("Die wissenschaftliche Untersuchung von Fungiziden"), Amsterdam 1940.

Versuche in der Praxis unterliegen nämlich immer Einflüssen von Klima, Boden, Kultureingriffen und biologischen Störungen, die im Laboratorium nicht nachgeahmt werden können und doch über die endgültige Verwendbarkeit entscheiden.

Diese praktischen Versuche sollen deshalb vorzugsweise in allen Teilen des Landes unter möglichst variierten Umständen durchgeführt werden. Jeder Versuch an sich soll eine Anzahl Bäume oder Pflanzen umfassen, die gross genug ist, um ein zuverlässiges Resultat zu ergeben.

Die Versuche werden in den Betrieben einer grossen Anzahl Obstzüchter oder Bauern vorgenommen und stehen unter unserer eigenen Aufsicht. Oft wird von einer zuständigen Stelle (Pflanzenschutzdienst und Beratungsstellen) Kontrolle geübt.

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

Bei einer Untersuchung über die an Mineralöl zu stellenden Anforderungen für Verwendung in Pflanzenschutzmitteln muss man Ölemulsionen, welche für Winterbehandlung und die, welche für Sommerbehandlung angewendet werden, scharf unterscheiden. Wegen der Gefahr für Blattbeschädigung sind nämlich die an die Öle für Sommerbespritzung zu stellenden Anforderungen viel schwerer als die für Öle, die verwendet werden wenn die Bäume sich im Ruhestadium befinden.

Die meisten Daten über obengenannte Ansprüche findet man in der amerikanischen Literatur. Sie können in drei Kategorien klassifiziert werden:

1. Anforderungen, den Aromatgehalt des Öles betreffend:  
Es ist bekannt, dass ein Öl um so weniger Blattbeschädigung verursacht, je nachdem es weniger Aromate enthält.
2. Anforderungen, die Viskosität betreffend:  
Es gibt, übrigens wenig genaue, Daten dass niedrig-viskose Öle weniger wirksam sind als hochviskose, dass letztere jedoch mehr Blattbeschädigungen verursachen.
3. Anforderungen, die Siedegrenzen betreffend:  
Der Grund, aus dem man den Siedegrenzen bestimmte Anforderungen stellt, liegt unzweifelhaft darin, dass man verhindern will, dass ein Öl guter Viskosität zu viel leichte und schwere Komponenten enthält.

Näher präzisiert kommen diese amerikanischen Ansprüche auf folgendes heraus:

Für Winteremulsionen: ein Spindelöl.

Viskosität bei 20°C: 4-16°E.

Siedegrenzen: wenigstens 90% soll über 315°C überdestillieren  
" 80% " unter 380°C "

Mit Oleum unsulfonierbarer Teil: wenigstens 60%.

Für Sommeremulsionen: ein Medizinalöl.

Viskosität bei 20°C: 2,5-17°E.

Siedegrenzen: wenigstens 90% soll über 300°C überdestillieren  
" " 80% " unter 390°C "

Mit Öl<sub>em</sub> unsulfonierbarer Teil: wenigstens 90%.

Die zu stellenden Minimalansprüche sind jedoch auch von der Art von Bäumen, die bespritzt werden sollen, der klimatologischen Bedingungen, vom Öltypus u.s.w. abhängig, Bedingungen, die im allgemeinen für verschiedene Teile der Welt stark variieren können.

Weil diese Minimalansprüche also nicht genügend bekannt sind (hauptsächlich was die Phytozidität anbelangt) verwendet man sicherheitshalber für Sommeröle immer die sehr weit ausraffinierten und deshalb kostspieligen weissen Öle.

Es lässt sich erwarten, dass durch Präzisierung unserer Kenntnis der Phytozidität die Verwendung weniger weit ausraffinierter Produkte und demzufolge <sup>eine</sup> bedeutende Ersparung möglich sein wird. Ausserdem ist es keineswegs ausgeschlossen, dass es sich zeigen wird, dass die insektizide Wirkung des Öles durch richtige Wahl der Viskosität u.dgl. noch aufgeführt werden kann ohne die phytozide Wirkung proportional zu vergrössern.

Wir stellen uns deshalb vor nun anzufangen die phytozide- und insektizide Wirkung als Funktion des Raffinierungsgrades, der Raffinierungsmethode und der Viskosität zu messen. Diese Arbeiten sind nach Beendigung des Literaturstudiums in Angriff genommen.

Es ist jedoch klar, dass die Untersuchung erst tüchtig angefasst werden kann, sobald das Phytozidemessverfahren (siehe auch Seite 55) zur praktischen Anwendung ausgearbeitet worden ist.

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

Die Kriegsumstände machten es nach 1940 unmöglich Obstbaumkarbolineum für Gartenbauzwecke zu verwenden, welches Produkt sonst in grossen Mengen für die Bekämpfung der Eier von Blattlaus, Blattfloh und Frostspanner gebraucht wird. Als Austauschmittel für Karbolineum kam vor allem ein Stoff aus der sog. Baumfarbstoffengruppe in Betracht und zwar besonders das Dinitro-c-kresol (DNC), das nach früheren Untersuchungen des Amsterdamer Laboratoriums der wirksamste Vertreter dieser Gruppe war. Dieses DNC war dann auch schon ein Bestandteil eines von der Shell in den Handel gebrachten universellen Winterspritzmittels, W-U 117, einer Öl<sub>em</sub>ulsion mit DNC-Zusatz, wobei das Öl für die Bekämpfung der roten Spinne und das DNC für die Vernichtung der Blattläuse usw. Sorge tragen sollte.

Die hiermit erhaltenen günstigen Ergebnisse führten dazu, zu versuchen DNC auch in ein wässriges Spritzmittel zu inkorporieren; dieses Spritzmittel sollte dann nur als Karbolineumersatz, also zur Bekämpfung der Blattlaus, des Blattfloh und des Frostspanners dienen, ebenso wie einige anderen Handelspräparate (pelinon, Elgétol, Etimolos) aus den letzten Jahren.

Diese Produkte reagieren mehr oder weniger stark alkalisch. Eingehende Untersuchungen im Amsterdamer Laboratorium haben jedoch erwiesen, dass DNC in saurem Milieu erheblich toxischer ist als in alkalischem Milieu (siehe Seite 54 dieses Berichtes) und aus diesem Grunde wurde 1941-1942 ein DNC-haltiges Spritzmittel (Nitroleum) zusammengesetzt, das auch in der für die Praxis erforderlichen Verdünnung stark sauer reagiert.

Die Ergebnisse, die mit diesem Spritzmittel im Frühling 1942 in der Praxis erzielt wurden, haben jedoch gezeigt, dass bei Verdünnung mit Wasser unter ungünstigen Bedingungen (z.B. bei einer sehr niedrigen Wassertemperatur) die Lösungsgeschwindigkeit des DNC nach Mischung so gering sein kann, dass seine Konzentration in der Wasserphase zu niedrig wird um alle Eier abzutöten. Da sich die Lösungsgeschwindigkeit des DNC bei höheren  $p_H$ -Werten erheblich steigert, zeigte es sich für die Praxis als erwünscht, den  $p_H$  des mit Regenwasser verdünnten Produktes nicht niedriger als 5,0 einzustellen.

Hartes Wasser hat von Natur einen höheren  $p_H$  als 5,0. Um mit möglichst wenig DNC eine stark ovizide Wirkung zu erhalten, ein Ziel das mit Rücksicht auf die DNC-Knappheit bestimmt anzustreben ist, gilt als zweite Bedingung, dass der  $p_H$  des mit hartem Wasser verdünnten Präparates vorzugsweise nicht über  $7\frac{1}{2}$  hinaussteigt. Über diesem  $p_H$ -Wert wird nämlich ein zu grosser Teil des DNC in eine weniger wirksame Verbindung umgesetzt.

Die obengenannte Anforderung war eine der wichtigsten, denen das anzufertigende Präparat entsprechen sollte.

Um die Lösungsgeschwindigkeit des schwachsauren Produktes in kaltem Wasser genügend zu vergrössern, war es ausserdem notwendig, das DNC in einen sehr fein verteilten Zustand zu bringen. Eine letzte Anforderung war noch, dass das Präparat sich auch nach längerer Lagerung schnell und homogen in kaltes Wasser verteilen lässt.

Wir werden im nächsten Monatsbericht angeben, wie es uns gelungen ist, zum Behuf der Nitroleumproduktion 1943 ein Präparat herzustellen, das allen genannten Anforderungen entspricht.

## II-E-6. BEARBEITUNG KOLLOID-CHEMISCHER PROBLEME FÜR DIE BEREITUNG UND VERWENDUNG VON INSEKTIZIDENEMULSIONEN.

Die verschiedenen Insektenbekämpfungsmittel werden meistens, zwecks Vereinfachung der Anwendungsweise, in wässrige Verdünnung gebracht und dann als solche als Spritzflüssigkeit angewandt. Zur Vermeidung von hohen Transport- und Verpackungskosten ist das Handelsprodukt meistens ein stark konzentriertes Präparat, das vor Verwendung an Ort und Stelle mit Wasser zu verdünnen ist. Wenn der wirksame insektizide Bestandteil nicht in Wasser löslich ist, ist dieser zur Anwendung in einer Spritzflüssigkeit zuerst in wasserlösliche, c.q. verdünnbare Emulsionsform zu bringen, ein Problem, das sich bei jedem Gebrauch von Öl als Bekämpfungsmittel geltend macht. auch

Es hängen also mit der Zusammensetzung verwendbarer Bekämpfungsmittel oft viele kolloid-chemische Probleme zusammen; weiter bringt auch das Verhalten der zusammengesetzten Spritzflüssigkeit in bezug auf den zu bespritzenden Gegenstand viele physikalisch-chemische Fragen mit sich.

Unter obenstehendem Sammeltitel wird in Zukunft über die verschiedenen - oft auseinandergehenden - Einzeluntersuchungen, die in der Berichtsperiode angestellt worden sind, berichtet werden.

Untersuchung über die benetzende und eindringende Wirkung von Spritzflüssigkeiten.

Für eine gute Auswirkung einer Bespritzung ist ein so gut möglicher Kontakt zwischen Spritzflüssigkeit und bespritztem Gegenstand (Baum, Insekt) erwünscht. Die Spritzflüssigkeit soll also ein gutes Netzvermögen besitzen, umso mehr unter den heutigen Umständen, da die zur Verfügung stehenden Bekämpfungsmittel möglichst wirtschaftlich ausgewertet werden sollen.

Um also diese Benetzung den praktischen Anforderungen anpassen zu können, war es erwünscht die benetzende und eindringende Wirkung von Spritzflüssigkeiten näher zu studieren. Man soll dabei grundsätzlich unterscheiden:

- a. Benetzung durch Wasser (Wasserphase von Ölemulsionen oder wässriger Spritzflüssigkeit, z.B. Nikotin, Kalif. Brühe) und
- b. Benetzung durch Öl (Ölphase von Emulsionen, vor bzw. nach Verdunsten des Wassers).

Zu a.

Die Benetzung von Pflanzen und Insekten durch Wasser ist oft nicht zureichend, sodass die Flüssigkeit in Form von einzelnen Tropfen auf Blättern und Zweigen vorkommt und nicht als homogene Schicht, auch wenn solange gespritzt wird bis die Flüssigkeit von Baum oder Pflanze herabtröpfelt.

Durch Zusatz dazu dienender Stoffe, sog. Netzmittel, versucht man diesem Übel abzuweichen. Diese Verbindungen ergeben meistens eine Zunahme der eindringenden Wirkung, d.h. sie fördern das Vermögen in kompakte Insektenkolonien (z.B. der Schmierlaus) oder in Anhäufungen von Eiern einzudringen.

Die wichtigste Frage ist für uns zunächst die Dosierung, worunter zu verstehen ist die Festsetzung des Prozentsatzes Netzmittel, der wenigstens in einer Spritzflüssigkeit anwesend sein muss um den Anforderungen der Praxis und also einer gewissen Minimumbenetzung zu genügen.

Für die Bestimmung des Benetzungsgrades nach Bespritzen mit wässrigen Spritzmitteln ist jedoch keine einfache Laboratoriumsmethode bekannt, die in allen Fällen zuverlässige Resultate ergibt. Zunächst wird die Untersuchung denn auch bezwecken hierfür ein besseres Mass zu finden. Wir sind noch mit dem Studium dieser Frage beschäftigt.

Zu b.

Betreffend die Benetzung von Pflanzen und Insekten mittels der Ölphase von Emulsionen vor, während oder nach der Verdunstung des Wassers ist wenig bekannt. Untersuchungen im Amsterdamer Laboratorium haben wohl Aufschluss gegeben über die Menge Öl, die sich unter verschiedenen Bedingungen, gleich nach der Bespritzung und auch nach Verdunstung des Wassers, auf die Blätter absetzt, aber es ist nicht bekannt ob das abgesetzte Öl sich erst in Tropfen absetzt oder ob es gleich eine dünne Schicht bildet.

Letzteres erscheint am wahrscheinlichsten, da nach Eintauchen einer bespritzten, mit Bienenwachs bedeckten Oberfläche, oder eines bespritzten Blattes in Wasser keine Öltröpfchen sichtbar sind, während sich doch bei Wägung des untergetauchten Gegenstandes zeigt, dass sich Öl abgesetzt hat. Es bleibt jedoch die Möglichkeit, dass das Öl in das Substrat eingedrungen ist, aber sich ungenügend ausgebreitet hat.

Die Untersuchung des Mechanismus der Ölabscheidung wird zunächst durch mikroskopische Beobachtung erfolgen.

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

Wie schon unter II-E-1, Seite 54 dieses Berichtes mitgeteilt, hat unsere Untersuchung der oviziden Eigenschaften des Dinitrokresols nachgewiesen, dass eine saure DNC-Lösung viel toxischer ist als eine alkalische, sodass bei saurer Einstellung der Lösung (Nitroleum), bzw. der Emulsion (W-U 117) die gleiche toxische Wirkung mit einem viel niedrigerem DNC-Gehalt als bei alkalischer Einstellung erhalten wird.

Es ergibt sich dabei jedoch eine Verpackungsschwierigkeit: die üblichen Eisenfässer (auch die galvanisierten) korrodieren in erheblichem Masse; ausserdem rufen die in Lösung gehenden Eisensalze ihrerseits die Koagulation der Emulsion hervor.

Wenn man diese wichtige DNC-Ersparungsmöglichkeit, jetzt sowohl als nach dem Krieg, auswerten will, so muss man diesem Übel in irgendwelcher Weise abhelfen.

Diese Aufgabe scheint beim ersten Anblick der des Schutzes von Konservbüchsen, die in den letzten Jahren in Deutschland und in den Vereinigten Staaten eingehend untersucht worden ist, sehr ähnlich. In Wirklichkeit liegt die Sache aber anders: bei den letztgenannten Untersuchungen handelte es sich um eine sogenannte "one-trip"-Verpackung, welche die Sterilisierungstemperatur der Konservbüchsen aushalten können muss. Wir aber bezwecken die Anfertigung eines reparierbaren Schutzes für mehrmals zu gebrauchende Eisenfässer, die nicht sterilisiert werden, jedoch gleichzeitig eine Wasser- und Ölphase (sei es auch in Emulsionsform!) enthalten.

Wir versuchen nun mittels eines zugleich säure- und ölbeständigen Lackes ein Schutzmaterial herzustellen, das allen Anforderungen entspricht und nötigenfalls leicht zu reparieren ist. Dazu wird jetzt ein für andere Zwecke im Laboratorium entwickeltes Kunstharz auf modifizierter Anilin-Formaldehydbasis auf seine Anwendungsmöglichkeiten geprüft.



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

=====

### ANALYTISCHE UNTERSUCHUNGEN ZUR UNTERSTÜTZUNG DER FORSCHUNGSARBEITEN; ENTWICKLUNG VON LABORATORIUMAPPARATUR.

Die grosse Menge aus den verschiedenen Forschungsuntersuchungen hervorgehender Analysenarbeit hat im Laboratorium zur Zentralisierung eines Teils dieser Arbeit in einigen speziellen analytischen Abteilungen geführt. Der Beweggrund dazu war im grossen ganzen eine Steigerung der Arbeitswirtschaftlichkeit; von Fall zu Fall ist jedoch zu prüfen, ob der grössere Distanz zwischen Forscher und Analytiker, der einmal unumgänglich mit der Zentralisierung verknüpft ist, überhaupt zulässig ist, oder aber den guten Verlauf der Arbeit in der Forschungsabteilung selbst zu sehr gefährdet.

So gibt es augenblicklich eine spezialisierte gasanalytische Abteilung, in der nahezu alle Gasanalysen aus dem ganzen Laboratorium ausgeführt werden: nicht nur Gasanalysen auf chemischer Basis: Bunte, Orsat, Perquinanalyse, Schwefelbestimmungen nach verschiedenen Methoden, usw., sondern auch die physikalischen, wie die Lowtra (eine modifizierte niedrige-Temperatur Podbielniak Analyse), die van Dijk-Analyse, usw. Um diese sehr häufig und in der betreffenden Abteilung als reine Routinearbeit ausgeführten allgemeinen Bestimmungen herum gruppieren sich dann allerhand spezielle aus der Literatur hervorgezogene gasanalytische Methoden, die für Sonderfälle angewandt oder wenn nötig ausgearbeitet werden. Demzufolge verfügt die betreffende Abteilung über eine Anzahl Sonderapparate und eine Menge spezialistischer Erfahrung, die zusammen eine möglichst gute Erledigung der oft ungewöhnlichen gasanalytischen Probleme gewährleisten.

Weiter gibt es schon von jeher Abteilungen, in denen besondere Analysen von Erdölprodukten (Benzin und Schmieröl, Bitumen, usw.) massenhaft ausgeführt werden. Ausser dem Vorteil der immer zu Gebote stehenden Apparate und der grossen Handhabungsroutine ist hier besonders der zentralisierten Interpretation der erhaltenen Zahlen grosser Wert beizumessen: nur eine längere Erfahrung ermöglicht es ein Öl auf Grund seiner Analysendaten wirklich zuverlässig zu schätzen!

Schliesslich gibt es eine ähnliche analytische Abteilung für die normalen anorganischen Analysen (wo auch die Makro-Elementaranalyse ausgeführt wird), die entstanden ist aus der Materialprüfungsarbeit, die wir damals in grossem Umfange für die Einkaufsabteilung des Hauptbüros vorzunehmen hatten. Diese Abteilung hat denn auch stark den Charakter einer allgemein-chemischen Materialprüfstelle, die uns selbstverständlich zu seiner Zeit auch bei unserer Forschungsarbeit dienen kann.

Dieser Funktion von Prüfstelle der Einkaufsabteilung verdankt schliesslich auch noch eine andere Abteilung grösstenteils ihre Tätigkeit, nämlich die Abteilung Prüfung von Laboratoriumsapparaten. Hier wurden damals alle für uns selbst oder für die verschiedenen Raffinerien bestellten Laboratoriumsapparate auf Tauglichkeit untersucht: Eichung von Thermometern, von Viskosimetern, von messanalytischem Glaswerk, Prüfung von Glaswerk auf Spannungslosigkeit, Eichung von elektrischen Messinstrumenten, Eichung von Waagen, usw. Die in dieser Weise gesammelte Erfahrung auf dem Gebiete von Laboratorium-

004674

- 63 -

apparatekonstruktion machte diese Abteilung auch zu der geeigneten Beratungsstelle für alle von den Forschern herrührende Apparatefragen im Laboratorium. Obwohl augenblicklich die Prüfung von Apparaten für Weiterleitung an die Raffinerien selbstverständlich nahezu eingestellt ist, hat diese Abteilung ihre Dienste für das Laboratorium unablässig zu leisten.

Die Arbeit sämtlicher genannter Abteilungen hat naturgemäss grösstenteils einen Routinecharakter und kommt daher kaum für Berichterstattung in einem Monatsbericht in Betracht. Wir werden darüber also in Zukunft nur dann berichten, wenn Entwicklungsarbeit, entweder auf analytischem oder auf apparaturtechnischem Gebiete, zu verzeichnen ist. Obige Ausführungen begründen weiter auch zur Genüge, dass unter diesem Titel "Verschiedenes" tatsächlich über sehr verschiedene, meistens kleinere Untersuchungen berichtet werden wird.

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

=====

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

-----

IV. UNTERSUCHUNGEN FÜR  
DIE BOHÖLGEWINNUNG A. G.,  
WIEN.

=====

UNTERSUCHUNG VON GESTEINSPROBEN (KERNPROBEN) AUS TIEFBOHRUNGEN DER R.A.G.

Wegen Krankheit unseres geologischen Berichtgebers wird über diesen Gegenstand erst nächsten Monat berichtet werden.

-----

V. UNTERSUCHUNGEN VON  
SPEZIALÖLEN UND AUSFÜHRUNG VON  
KONTROLLANALYSEN FÜR DIE  
KROATISCHE SHELL (ZAGREB).

=====

V-1. UNTERSUCHUNG VON SPEZIALÖLEN, WELCHE DIE KROATISCHE SHELL NICHT IMSTANDE IST DURCHZUFÜHREN.

Für die Shell in Kroatien wurde im vergangenen Monat eine Anzahl Ölmuster untersucht; danach waren einige dieser Muster vor und nach Entparaffinierung zu analysieren, sowie die bei Entparaffinierung erhaltenen Ausbeuten zu bestimmen.

Einige Kunstvaseline wurden untersucht, und Anweisungen gegeben für ein Fabrikationsschema mit Apparatur zur Extraktion von Pyrethrumblumen in Caprag.

## V-2. AUSFÜHRUNG VON KONTROLLANALYSEN.

Zur Information des Laboratoriums erhielten wir zwei in Kroatien hergestellte konsistente Fette, nämlich ein Staufferfett und eine Wagenschmiere.

Beide sind auf Harzbasis mit Überschuss Kalk nach dem "cold sett"-Verfahren bereitet.

Das Staufferfett, wofür als Mineralöl ein teilweise entparaffiniertes Destillat verwendet wurde, ist unter den obwaltenden Bedingungen ein leidlich brauchbares Produkt.

Die Differenz in Konsistenz vor und nach dem Kneten, ausgedrückt in "penetration unworked" minus "penetration worked" ist sehr gross, nämlich etwa 100 Punkte; nach dem Kneten zieht die Konsistenz wieder an und erreicht bald wieder ihren ursprünglichen Wert. Deshalb soll man an diese Fette nicht allzu hohe Anforderungen stellen und es ist gewiss nicht in allen denjenigen Fällen brauchbar, in denen ein normales Kalkfett auf Fettsäurebasis angewendet werden kann.

So sind wir auf Grund unserer Kugellagerversuche zu der Ansicht gekommen, dass es sich für Kugellagerschmierung kaum eignet.

In Kroatien hat man augenblicklich grossen Nutzen von diesem Fett und ist damit sehr zufrieden.

Die Wagenschmiere, hergestellt mit einem schweren paraffinösen Residuum als Mineralölkomponente, zeigt die gleiche Differenz in Konsistenz vor und nach dem Kneten, steht jedoch im übrigen, zum Beispiel in ihrem Kälteverhalten, in Qualität bei dem Staufferfett zurück. Das Produkt hat eine so niedrige Fließgrenze, dass es, abgesehen vom Tropfpunkt, mehr einem schweren Goudron als einem konsistenten Fette nahekommt. Trotzdem scheint es in Kroatien mit gutem Erfolg Anwendung zu finden.

Weiter ging aus unserer Analyse dieser Fette hervor, dass der darin verarbeitete Kalk sehr unrein gewesen sein muss: neben dem eigentlichen Kalkhydrate enthalten sie einen hohen Prozentsatz sonstiger Calciumverbindungen, insbesondere Karbonate.

Inwiefern dies in Anbetracht der Feinheit des benutzten Kalkes, einen reellen technischen Nachteil für den Gebrauch darstellt, ist ohne weiteres nicht zu beurteilen.

Jedenfalls geht hierdurch der Aschengehalt weit über den Wert hinaus, den man bei Anwendung von reinem Kalkhydrat erhalten hätte.

Bei fortgesetzter Untersuchung, wobei wir versuchten nach dem kroatischen Rezept aus hier anwesenden Rohstoffen ähnliche Fette zu bereiten, stellte sich heraus, dass man beim Einkauf des Harzes sehr aufpassen soll.

Für ein bestimmtes Rezept soll man nur eine Sorte Harz verwenden, nicht nur von derselben Herkunft, sondern auch von gleicher Farbe, wobei die allgemeine Regel gilt: Je dunkler das Harz, umso höher der Gehalt an Oxysäuren; letztere machen das Fett dünnflüssiger; sie können sogar die Ursache sein, dass nur eine inhomogene Masse von abgesetzter Seife in Öl entsteht.

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 .  
=====

VII-1. SERVICE-ARBEITEN FÜR DIE AMSTERDAMER ANLAGEN.

Die auf S. 1-13 dieses Berichtes beschriebenen Produktion für den niederländischen Markt, bringt viel Arbeit mit sich, die ausserhalb den eigentlichen Produktionsabteilungen verrichtet wird, und zwar hauptsächlich Arbeit auf dem Gebiete der Rohtstoffuntersuchung und Kontrollanalysen, die wegen ihres Routinecharakters kaum für Berichterstattung in Betracht kommt. Auf dem Gebiete der Rezeptur aber werden manchmal Untersuchungen verrichtet, deren Ergebnisse von prinzipieller Bedeutung sind und sich für Aufnahme in diesen Monatsbericht eignen. Über solche Arbeit wird jedoch als Regel unter I: "Erzeugung für den niederländischen Markt" berichtet werden.

VII-2. SERVICE-ARBEIT BEHUFES UNSERER HAUPTSTELLE.

Während unter normalen Verhältnissen die Service-Arbeit behufs unserer Hauptstelle einen nicht unerheblichen Prozentsatz der Gesamtarbeit des Amsterdamer Laboratoriums bildet, ist durch das Wegfallen der ausländischen Verbindungen augenblicklich auf diesem Gebiete nur wenig experimentelle Arbeit zu leisten.

Falls während einer Berichtsperiode in diese Kategorie fallende Untersuchungen verrichtet worden sind, die eine mehr als lokale Bedeutung haben, so wird darüber unter diesem Titel berichtet werden.

VII-3. SERVICE-ARBEIT FÜR DIE SATIAFSCHE IMPORT MAATSCHAPPIJ.

Auf Veranlassung von oder im Einvernehmen mit der B.I.M. werden mitunter Arbeiten verrichtet zur Erledigung von Fragen aus der Praxis, Beanstandungen usw. betreffend unsere Produkte.

Speziell die Untersuchungen über Beanstandungen sind öfters aufklärend für unsere Einsicht in die Anwendungsmöglichkeiten unserer Produkte, weil sich meistens ergibt, dass es sich nicht handelt um Abweichungen in der Qualität des Produktes, sondern um sehr spezielle, von den Abnehmern mehr oder weniger bewusst gestellte Anforderungen (z.B. konstruktive Abweichungen bei zu schmierenden Lagern usw. usw.).

Über Arbeit in dieser Beziehung wird unter diesem Titel berichtet werden.

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

	Seite:
<u>I. ERZEUGUNG FÜR DEN NIEDERLÄNDISCHEN MARKT.</u>	
1. Herstellung von Schmierfetten	1
2. Herstellung von Schmierölen; Regeneration von Transformator-, Turbinen- und Kompressorölen	2
3. Herstellung von Schädlingsbekämpfungsmitteln	5
4. Herstellung von Bitumenemulsionen und Glaser-Bittersatz	7
5. Herstellung von Lösungsmitteln für Lacke und Firnisse	8
6. Herstellung von Sorbitol als Zwischenprodukt für die Produktion von Vitamin C	11
7. Reinigen von Glykol für Philips, Eindhoven	11
8. Herstellung von Seifenaustauschstoffen	12
9. Herstellung eines Ersatzes für Syrischen Asphalt	13
<u>II ALLGEMEINE FORSCHUNGSARBEITEN AUF DEM ERDÖL- UND MINERALÖLGEBIETE.</u>	
<u>A. UNTERSUCHUNGEN AUF DEM GEBIETE DER ÖLERFORSCHUNG UND ÖLFÖRDERUNG</u>	
1. Voraussagen der Fündigkeit von Erdöl aus der Zusammensetzung der Schichten, welche sich in der Nähe von Ölführenden Schichten befinden	14
2. Untersuchungen von Bohrkernen aus den Bohrungen im Osten der Niederlande	15
3. Sediment-petrographische Forschung	15
4. Bestimmung der Ausbeute an gewinnbaren Ölen aus Ölführenden Schichten	15
5. Verbesserung der Ölausbeute Ölführender Schichten durch Verdrängung restlichen Öles durch Wasser	18
6. Das Auffinden eines Ersatzmittels für Zement zum Abdichten des Bodens von Bohrlochern	18
7. Verbesserung von Dickspülung und Untersuchung von Ton auf die Verwendungsmöglichkeit für Dickspülung	19
8. Theoretische Untersuchung nach der Viskositäts- und Thixotropieerniedrigende Wirkung von Chemikalien auf Dickspülungen	20

Seite:

**B. UNTERSUCHUNGEN AUF DEM GEBIETE DER ÖLRAFFINAGE UND VERARBEITUNG VON ROHÖL UND DESSEN PRODUKTEN.**

- |   |    |
|---|----|
| 1. Herstellung hochwertiger Schmieröle durch Extraktion von Rückstandölen mit Antimontrichlorid   | 21 |
| 2. Qualitäts- und Ausbeutesteigerung von hochwertigen Schmierölen durch Perkolatation über selektiven Adsorptionsmitteln  | 22 |
| 3. Verbesserung von Extraktionsverfahren  | 23 |
| 4. Konstitutionsermittlung von Mineralölen durch Spektralanalyse (Raman- und Ultraviolettspektren)  | 23 |
| 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. | 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                                     | 27 |
| 8. Vorhersagung über Spalteignung von Mineralölen auf Grund gewisser physikalischer Konstanten  | 29 |
| 9. Verbesserung von physikalischen Trennungsmethoden für Kohlenwasserstoffe aus dem Benzingebeite   | 29 |
| 10. Erhöhung des Klopfwertes von Kraftstoffen durch Isomerisation und Dehydrierung  | 30 |
| 11. Berechnung der Grundlagen für die Übertragungen chemischer Reaktionen, insbesondere katalytischer Reaktionen, vom Laboratorium in die Praxis  | 32 |
| 12. Röntgenographie und Elektronendiffraktion zur Kennzeichnung von Katalysatoren   | 34 |
| 13. Aufbaureaktionen durch photochemische enditändige A Lagerung von Halogenwasserstoff an Olefinen   | 34 |

Seite:

14. Grundlegende Untersuchungen auf dem Gebiet induzierter Kettenreaktionen zur Bereitung hochwertiger Benzine, Schmieröle oder chemisch-industrieller Erzeugnisse	35
15. Untersuchung nach der korrosiven Wirkung von Erdölnaphtensäuren auf Metalle	36
16. Gasanalyse durch Adsorption	37
17. Bereitung von Strassenbaubitumina aus Spaltrückstand und aus paraffinhaltigen Bitumina	37
18. Herstellung von Gasölen aus schwefelreichen paraffinischen Rohölen durch Druckhydrierung	38
19. Anlagerung von Methan an Erdölrückstände zur Herstellung dünnflüssiger Produkte mit höherem Wasserstoffgehalt	39

#### C. UNTERSUCHUNGEN AUF DEM GEBIETE DER ANWENDUNGEN VON ÖLERZEUGNISSEN.

1. Identifizierung von Verschmutzungsprodukten in Verbrennungsmotoren	40
2. Oxydationsbeständigkeit von Schmierölen in Zusammenhang mit der Konstitution des Ausgangsstoffes	40
3. Festsetzung der an konsistente Fette zu stellenden Anforderungen und Entwicklung geeigneter Prüfmethode	42
4. Entwicklung und Verbesserung von Laboratoriumsmethoden zur Feststellung von Abnutzung und Alterung von Schmierölen im Motorenbetrieb	42
5. Untersuchung mechanischer Eigenschaften von Strassenbaumischungen	43
6. Rheologie von Bitumen und Untersuchung nach der Wasserdurchlässigkeit	44
7. Untersuchungen über die Verwendung bituminöser Schichten	45
8. Verbesserung der rheologischen Eigenschaften von Bitumen durch Zusatz hochmolekularer Stoffe	46
9. Entwicklung idealer Brenner zum Heizen, Schneiden und Schweissen mit Propagas und Butagas	47



Seite:

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

1. Neue chemische Verbindungen durch Oxydation von Produkten aus der Gasölstrecke 49
2. Anwendung von Wasserstoffperoxyd aus Erdöloxydationsprodukten in der organisch-chemischen Technik zur Synthese von Glykolen 49
3. Untersuchung nach der Bereitung von Ausgangsmaterialien für die Synthese Nylonartiger Verbindungen aus Ölprodukten für die Faserbereitung 50
4. Isolierung von Nichtkohlenwasserstoffen aus Erdölfraktionen und deren Verwendung in der chemischen Industrie 51
5. Untersuchungen nach der Qualitätsverbesserung von Estersalzen aus Erdölolefinen und deren Verwendung als fettfreies Seifenaustauschprodukt 52

#### E. ANWENDUNG VON ÖLPRODUKTEN ZUR BEREITUNG VON PFLANZENSCHUTZMITTELN.

1. Weitere Entwicklung von Oviziden für Winterspritzung 53
2. Feststellung der insektiziden-, phytiziden- und fungiziden Wirkung v. n. Pflanzenschutzmitteln 54
3. Praktische Prüfung und Kontrolle von Pflanzenschutzmitteln 56
4. Studium der an Mineralöle zu stellenden Ansprüche für Anwendung in Pflanzenschutzmitteln 57
5. Bereitung von Dinitrokresolhaltigen Suspensionen in Wasser 58
6. Bearbeitung kolloid-chemischer Probleme für die Bereitung und Verwendung von Insektizidenemulsionen 59
7. Schutz von Fässern gegen saure Insektizidenemulsionen mittels säurebeständiger Harze 61

#### F. VERSCHIEDENES.

- Analytische Untersuchungen zur Unterstützung der Forschungsarbeiten; Entwicklung von Laboratoriumapparatur 62

III.	<u>FORSCHUNGSARBEITEN FÜR DIE RHENANIA-OSSAG MINERALÖLWERKE A.G., HAMBURG.</u>	
IV.	<u>UNTERSUCHUNGEN FÜR DIE ROHÖLGEWINNUNG A.G., WIEN.</u>	
V.	<u>UNTERSUCHUNGEN VON SPEZIALÖLEN UND AUSFÜHRUNG VON KONTROLLANALYSEN FÜR DIE KROATISCHE SHELL (ZAGREB).</u>	
	1. Untersuchung von Spezialölen, welche die Kroatische Shell nicht imstande ist durchzuführen	64
	2. Ausführung von Kontrollanalysen	65
VI.	<u>FORSCHUNGSARBEITEN FÜR BRITEN.</u>	
VII.	<u>BERATUNGEN FÜR DIE AMSTERDAMER ANLAGEN, HAUPT- STELLE UND B.I.M.</u>	
	1. Service-Arbeiten für die Amsterdamer Anlagen	66
	2. Service-Arbeit behufs unserer Hauptstelle	66
	3. Service-Arbeit für die Bataafsche Import Maatschappij	66

=====