

großen Tafeln demonstriert. Von besonderem Interesse war weiterhin eine Diffusionsanlage zur Anreicherung von schweren Bort-Isotopen und ein industriell gefertigtes Massenspektrometer vom *Nier*-Typ.

Die amerikanische Ausstellung gab einen ausgezeichneten Einblick in die amerikanische Aktivität, die sich in allen Zweigen der Atomwissenschaft dokumentiert. Nicht weniger als 6 Modelle der verschiedensten Reaktortypen wurden gezeigt. Der Herstellungsgang von Uran und Thorium-Metall vom Erz bis zum fertigen Gebrauchsmaterial und die Arbeitsgänge der verschiedenen mit reinstem Zr- oder Al-platierten Uran-Brennstoffmaterialien wurden an Tafeln erläutert. An einem Stand wurden Modelle einer chemischen Aufbereitungsanlage für Spaltprodukte sowie ein chemisches Laboratorium für hoch-radioaktives Arbeiten gezeigt. Alle chemischen Operationen wurden hier durch mechanische Arme, über eine starke Betonwand hinweg, ausgeführt. Eine Fülle von Nachweis-, Kontroll- und Warngeräten war vertreten. Besonders attraktiv war ein 100 Kanal- γ -Strahlen-Spektrometer im Betrieb. Auch die ausgewählten Beispiele für die Anwendung von Radioisotopen in Biologie und Medizin sowie eine kleine Sammlung von Verbindungen der neuen künstlichen Elemente waren sehr bemerkenswert. Interessant war die kontinuierlich arbeitende Großraum-Wilson-Kammer (ca. 1 m²), in welcher α -, β - und die kosmische Strahlung deutlich beobachtet werden konnte. Den Hauptanziehungspunkt bildete jedoch der in einem besonderen Gebäude im Park des UNO-Gebäudes errichtete sog. „swimming pool reactor“. Der eigentliche Reaktor von

nicht viel mehr als 1 m³ Inhalt, in einem etwa 8 m tiefen Wasser- kessel von ca. 4 m Durchmesser versenkt, zog stets eine große Zahl von Besuchern an. Besonders eindrucksvoll war es, wenn hier nach dem Ausschalten der künstlichen Unterwasserbeleuchtung das um den Reaktor herum auftretende bläulich-grüne Leuchten der *Cerenkov*-Strahlung sichtbar wurde. Dieses Fluoreszenzlicht kommt durch Absorption der γ -Strahlung, d. h. durch die Entstehung sehr schneller Elektronen, zustande. Der Reaktor ist für nur ca. 1,2 Mill. Sfr. von der Schweiz gekauft worden.

In einem kleineren Rahmen bewegte sich die belgische und die skandinavische Ausstellung. Aus letzterer seien ein Neutronen-Monochromator und ein β -Spektrometer für Weitwinkelgeometrie erwähnt. Einige bestrahlte Weizenproben, in denen auf diese Art Mutationen hervorgerufen worden waren, gaben biologische Informationen. Beachtenswert noch ein Modell des zur Zeit in einen Felsen eingebauten schwedischen Reaktors.

Die 2. Ausstellung hatte mehr einen kommerziellen, technischen Charakter. Es wurden hier besonders die Anwendungsmöglichkeiten der Atome in Technik und Industrie gezeigt. So beispielsweise die Überwachung des Ausstoßes von automatischen Maschinen (Maß- und Zahl-Kontrolle) und die Entwicklung von Reaktorwerkstoffen, wie Zirkonium und Beryllium, Kühlaggregaten, Rohren und dergleichen mehr. Eine Abteilung zeigte den Stand der Entwicklung der Strahlungsmeßgeräte (hier waren auch deutsche Firmen vertreten). Sehr beachtet wurde die Einrichtung von sog. „Hot“-Labors, wo das Arbeiten mit mechanischen Armen demonstriert wurde.

[VB 738]

IV. Weltölkongreß Rom

vom 5. bis 16. Juni 1955

Ölverarbeitung

Die von *Bengen* 1940 gefundene Abtrennung paraffinischer Kohlenwasserstoffe mit Hilfe von Harnstoff-Anlagerungsprodukten¹ hat sehr schnell Eingang in die Technik gefunden. Sie dient vorzugsweise zur Erniedrigung des Stockpunktes bei Gasölen und Dieselkraftstoffen oder auch zur Gewinnung aliphatischer Kohlenwasserstoffe. Bei hohem Gehalt an Paraffin-Kohlenwasserstoffen bildet die Abtrennung des Harnstoff-Anlagerungsproduktes vom Extrakt durch Filtration erhebliche verfahrenstechnische Schwierigkeiten. Von *A. Champagnat* und Mitarbeiter wird vorgeschlagen, als Lösungsmittel ein Gemisch von Methanol, Äthylenglykol und Wasser zu verwenden und die Abtrennung der Harnstoff-Anlagerungsverbindungen durch Dekantieren und Auswaschen vorzunehmen. *L. N. Goldsborough* umgeht die Abtrennungsschwierigkeiten der Anlagerungsverbindung dadurch, daß er unter Zuhilfenahme von oberflächenaktiven Substanzen das Addukt hydrophil macht. Dieses bleibt dann vollständig in der wässrigen Phase suspendiert, wodurch das Raffinat als ölige Phase leicht abgetrennt werden kann. Als oberflächenaktive Substanzen werden sek. Alkylsulfate empfohlen. Die nach der Adduktzersetzung entstehende Emulsion wird mit Hilfe anorganischer Salze gebrochen. Bei Ausgangsprodukten mit weniger als 30 % extrahierbaren Anteilen ist die Abtrennung der Harnstoff-Addukte durch Filtration vorzuziehen, während bei Gehalten von über 30 % der neue Prozeß wirtschaftlicher arbeiten soll.

Eine ganze Reihe von Beiträgen befaßt sich mit neueren Entwicklungen auf dem Gebiete des katalytischen Reformierens und des katalytischen Crackens. Seit auf dem 3. Weltölkongreß *V. Haensel* über die Isomerisation von reinen Kohlenwasserstoffen an Platinkontakte berichtet hat, nehmen diese Reforming-Verfahren den zweiten Platz in der Industrie des katalytischen Crackens ein. Jetzt berichtete *Haensel* über den Einfluß der Zusammensetzung der Ausgangsprodukte und die Reaktionen während des Platformens. Bei hoch-paraffinhaltigen Ausgangsprodukten ist die Steigerung der Oktan-Zahl auf Cyclisierung unter Wasserstoff-Abspaltung und auf selektive Crackung zurückzuführen. Die für dieses Verfahren besonders geeigneten naphthenischen Öle werden zu Aromaten dehydriert. Beim Platformen von Crackbenzinen und hoch-schwefelhaltigen straight-run-Ausgangsprodukten ist es vorteilhaft, sie vorher dem sogenannten *Unifining*-Verfahren zu unterwerfen. Bei diesem Verfahren werden mit Hilfe des beim Platformen anfallenden Wasserstoffs Verunreinigungen, wie Stickstoff-, Schwefel- und Sauerstoff-Verbindungen entfernt, gleichzeitig werden die Olefine hydriert.

C. W. Tyson berichtet über Fortschritte mit dem Hydroforming-Verfahren, das mit einem Molbdän-Aluminium-Katalysator in der Wirbelschicht arbeitet. Der Katalysator ist billig und unempfindlich gegen Vergiftungen durch Schwefel oder Was-

ser. Bei einer Oktan-Zahl von 95 sind die Ausbeuten bei Hydroforming- und Platforming-Verfahren bei einem Paraffin-reichen Ausgangsprodukt etwa identisch. Bei Naphthen-reichem Ausgangsprodukt ist bei gleicher Oktanzahl die Ausbeute beim Platformingverfahren höher. Beim Hydroforming-Verfahren entfällt die vorherige Absättigung der Olefine oder die Entfernung des Schwefels aus den Ausgangsprodukten.

Mit dem Ultraforming-Verfahren präsentiert die Standard-Oil-Company of Indiana eine neue Abart des Reformierens mit Platin-Katalysatoren. *I. K. Roberts, E. W. Thiele* und *R. V. Shankland* behandelten die besonderen Eigenheiten dieses Prozesses, der sich dadurch von anderen unterscheidet, daß er bei verhältnismäßig niedrigen Drucken arbeitet und eine besondere Form der Katalysatorregenerierung anwendet, die aber nicht weiter angegeben wird. Das Verfahren benutzt einen Druck von etwa 20 atm und fest angeordneten Katalysator. Bei einer Oktan-Zahl von 95 des reformierten Produktes steigt die Ausbeute um etwa 7 %, wenn der Druck von 35 auf 20 atm gesenkt wird. Druckverminderung auf 15 atm gibt eine weitere Steigerung der Ausbeute um 2 %. Bei gegebener Oktan-Zahl ist der Katalysatorverbrauch beim Niederdruckverfahren geringer. Bei sonst gleichbleibenden Betriebsbedingungen steigt die Oktan-Zahl des Reformates von 85 auf 93, wenn der Druck von 35 auf 15 atm gesenkt wird. Nachteilig ist bei dem Prozeß die stärkere Koksabscheidung auf dem Katalysator. Im Gegensatz zu anderen Verfahren wird der Platin-Kontakt intermittierend regeneriert. Durch die neue Regenerationstechnik soll insbes. auch die Flexibilität in Bezug auf die Natur der Ausgangsprodukte verbessert werden.

Zwei bemerkenswerte Beiträge aus Deutschland und den USA befassen sich mit dem „Coken“ von Rohölen bzw. Destillationsrückständen. Für die USA besteht das Problem darin, schwerverkäufliche Rückstände in flüssige Kraftstoffe neben Koks umzuwandeln, während in Deutschland die Aufgabe gestellt ist, aus preisstabilem Rohöl einen möglichst hohen Anteil gasförmiger Olefine für die Erdölchemie herzustellen. Aus dieser Aufgabenstellung entstand das von *H. Krekeler* (Farbwerke Hoechst) beschriebene kontinuierliche „Coking“-Verfahren, das in einer 5t/Tag-Versuchsanlage erprobt wurde²). Eine Groß-Anlage — hauptsächlich zur Versorgung der Polyäthylen-Fabrikation mit Äthylen — befindet sich im Bau.

Bei dem von *A. Voorhies* vorgetragenen neuen Fluid-Coking-Verfahren der Esso wird ebenfalls vorgebildeter Koks als Wärmeträger benutzt, auf dem sich während der Spaltungsreaktion der neu gebildete Kohlenstoff abscheidet. Das Verfahren arbeitet in der Wirbelschicht im wesentlichen in der Weise wie Crack-Verfahren mit Fließbettkatalysatoren. Auch in seinem Äußeren gleicht die Anlage einem „Fluid-Katalytic-Cracker“. Sie besteht aus einem Reaktor, in dem die Spaltung stattfindet, und einem Regenerator, in dem ein Teil des gebildeten Kokses zur Wärme-

¹) Vgl. diese Ztschr. 63, 207 [1951].

²) Vgl. Chemie-Ing.-Techn. 27, 400 [1955].

erzeugung mit Luft verbrannt wird. Beide Behälter sind durch Rohrleitungen zur Zirkulation des Wirbelkokses miteinander verbunden. Aus dem Regenerator wird nach Abstripfen der produzierte Koks abgezogen. Die Anlage arbeitet bei Atmosphärendruck oder leicht erhöhtem Druck, der Crackstock wird bei 270 bis 370 °C in den Reaktor eingeführt. Die Verkokungstemperatur liegt zwischen 500 und 560 °C. Der Reaktorinhalt hat als Wirbelschicht nur einen Temperaturgradienten von 0,5–3 °C vom Kopf bis zum Boden. Der Prozeß liefert eine gute Ausbeute an flüssigen Produkten, die sich z. B. ausgehend von einem Kuweit-Vakuum-Rückstand folgendermaßen zusammensetzen: C₃- und C₄-Kohlenwasserstoffe 11 Vol.-%, Fraktion C₅ bis 220 ° 21,5 Vol.-%, 220 bis 500 ° 59 Vol.-%, Koks etwa 20 Gew.-%. Das Fluid-Coking-Verfahren kann mit minderen Rückständen aller Art betrieben werden, einschließlich Asphalt und Steinkohlenteer.

Die Hochdruckhydriertechnik scheint nach Ausführungen von *W. E. Bradley, G. W. Hendricks und H. C. Hoffmann* nunmehr auch in Amerika Einzug in die Petroleum-Raffinerie zu halten, nachdem steigende Mengen von Wasserstoff als Nebenprodukt der katalytischen Reforming-Verfahren anfallen und die Verfahrenstechnik so weit entwickelt ist, daß die verschiedenen Ausgangsstoffe wirtschaftlich aufgearbeitet werden können.

M. Pier berichtete über Fortschritte auf dem Gebiete der Hochdruckhydrierung von Rohölen in Deutschland, die seit 1951 erzielt wurden. In Deutschland arbeiten z. Z. die Hydrieranlagen Gelsenberg, Wesseling und Scholven mit einer Hydrierkapazität von 1 Mill. Jahrestonnen. Als Ausgangsstoffe dienen Mittelost- und deutsche Rohöle, die verhältnismäßig reich an Wasserstoff und Schwefel sind. Nachdem man ursprünglich die getoppten Rückstandsöle in der Flüssigphase und in der zweistufigen Dampfphase hydriert hat, geht heute die Entwicklung dahin, die genannten Rohstoffe zunächst zu cracken, wobei beschränkte Mengen Vergaserkraftstoff und Dieselsöl anfallen. Der Rückstand ist reich an Aromaten, welche durch Hydrierung wieder für das Cracken brauchbar gemacht oder direkt zu erstklassigen Kraftstoffen umgearbeitet werden können. Die Kombination von Cracking und Hydrierung ist ein sehr flexibles Verfahren, das jedem Rohstoff angepaßt werden kann; sie bringt die höchste Ausbeute an Kraftstoffen aller Erdöl-Aufarbeitungsverfahren überhaupt. Die Kombination von Cracking und Hydrieren löst auch die Aufgabe, aus einem wasserstoffreichen Rohöl gleichzeitig hochklopffeste wasserstoffarme Vergaserkraftstoff und zündwilligen, wasserstoffreichen Diesalkraftstoff herzustellen. Hierzu wurde der Hydrierprozeß vereinfacht und besonders in den letzten Jahren neue Katalysatoren entwickelt.

Chemikalien aus Erdöl

Das UOP.-Verfahren zur Polymerisation von Propylen bzw. Butylen zu Polymerbenzin ist in den letzten Jahren wesentlich ausgebaut worden. Die Polymerisation über Phosphorsäure-Katalysatoren erlaubt heute die Herstellung wertvoller Erdölchemikalien, was vom wirtschaftlichen Standpunkt aus reizvoller ist als die Herstellung von Polymerbenzin. Moderne Polymerisationsanlagen können sowohl für die Herstellung von Polymerbenzin als auch für die Herstellung der Petrochemikalien verwendet werden.

M. Patry, E. Luzzarella und C. Paul diskutierten zwei Verfahren zur Herstellung von Äthylen. Das erste Verfahren arbeitet halbkontinuierlich und geht von Produkten des Schweröls aus. Die verdampfbaren Kohlenwasserstoffe werden in Gegenwart von Wasserdampf einer thermischen Crackung über Magnesium- und Quarzkatalysatoren bei Temperaturen von 450–800 °C unterworfen. Der Katalysator befindet sich in von außen geheizten Röhren. Im Regenerator wird der Katalysator von Kohlenstoff befreit. Je kg Schweröl werden 130 bis 150 g gasförmiger Olefine erhalten mit einem Verhältnis von Äthylen zu Propylen von 5:1. Das andere Verfahren arbeitet zweistufig. In der ersten Stufe wird Schweröl bei 600 bis 750 °C über Nickel-Katalysatoren geackert, in der zweiten Stufe wird der Katalysator durch Oxydation des Kohlenstoffs regeneriert. Die Raungeschwindigkeit ist verhältnismäßig klein, sie beträgt 1 kg Crackstock je Stunde und kg Katalysator, der etwa 1 bis 2 % Nickel enthält. Die Ausbeute an gasförmigen ungesättigten Kohlenwasserstoffen beträgt 275 kg je t Schweröl bei einem Äthylen-Propylen-Verhältnis von 4:1.

W. G. Toland und E. L. Nimer gaben einen Überblick über Herstellung, Isolierung und Oxydation der isomeren Xylole. Der Bedarf an Phthalsäuren für die Polyesterkunstfasern ist im rapiden Steigen begriffen. Allein die Produktion von p-Xylool, dem Ausgangsprodukt für die Dacron- und Terylen-Faser, erreichte 1953 eine Höhe von 32 000 t. Für 1955 wird eine Produktion von 75 000 t vorhergesagt. Xylool ist in USA in ausreichender Menge durch die verschiedenen Reforming-Prozesse zugänglich. Die Technik der Rektifikation für die Gewinnung von reinem o-Xylool und der fraktionierten Kristallisation für p-Xylool hat einen hohen Ent-

wicklungsgrad erreicht und wird für großtechnische Prozesse nutzbar gemacht. Von den chemischen Methoden der Isomerentrennung sei die o-m-Xylool-Abtrennung mit Hilfe von Fluorwasserstoff bzw. Borfluorid-Komplexen erwähnt.

Die Luftoxydation von o-Xylool zu Phthalsäureanhydrid gleicht im wesentlichen der in Deutschland üblichen Oxydation von Naphthalin. Es werden Vanadin-Kontakte benutzt. Die Oxydationstemperaturen liegen zwischen 450 und 600 °C, die Ausbeuten an Phthalsäure-anhydrid aus o-Xylool betragen 70 Gew.-% und gleichen damit der Ausbeute, die man bei der Oxydation des Naphthalins erhält. Die Flüssigphasenoxydation von m- und p-Xylool mit Luft verläuft im allgemeinen über 4 Stufen: Oxydation der Xylole zu den Methyl-benzoësäuren, Veresterung mit Methanol zu den Methyl-benzoësäure-methylestern, Oxydation dieser Ester zu dem Phthalsäure-monomethylester, weitere Veresterung mit Methanol zu den Phthalsäure-dimethylestern. Die erste Stufe arbeitet zwischen 100 und 200 °C mit Xylool-löslichen Kobaltsalzen als Katalysatoren. Man hält den Umsatz auf 30 bis 50 % mit Hinblick auf die Vermeidung von Nebenreaktionen. Die Ausbeute an Methyl-benzoësäure und Phthalsäure beträgt ungefähr 80–90 % der Theorie. Die Oxydation der Tolylsäure-methylester in der flüssigen Phase geht zwischen 80 und 200 °C vor sich. Auch hier werden lösliche Kobaltsalze als Katalysatoren benutzt. Die Ausbeute an Monomethylestern der Phthalsäuren erreicht bis 100 % der Theorie.

Die Oxydation von p-Xylool zu Terephthalsäure mit 30 proz. Salpetersäure führt zwischen 150 und 250 °C zu einer Ausbeute von 80 % der Theorie.

Ein Beitrag von *E. T. Powers* befaßt sich mit der Herstellung von Chemikalien durch direkte Oxydation von Kohlenwasserstoffen. Die Abhandlung beschränkte sich auf die technisch verwendeten Ausgangsgase Methan, Äthan, Propan und Butan sowie die Beschreibung der in USA in großtechnischem Maßstab ausgeführten Verfahren.

Bei der Dampfphasenoxydation wird ein Gemisch von Butan und Luft auf Reaktionstemperatur gebracht und in den Reaktor eingeführt. Die ausziehenden Gase werden gewaschen und die Reaktionsprodukte kondensiert. Das nicht umgesetzte Butan und die nicht kondensierbaren Gase werden im Kreislauf in den Reaktor zurückgeführt. Frisches Butan-Luftgemisch wird dem Kreislauf beigefügt. Aus einem Seitenstrom werden Butan und Propan wiedergewonnen. So wird ein Umsatz von fast 100 % der Kohlenwasserstoffe erreicht. Man arbeitet bei 4 bis 20 Atmosphären; die Reaktionstemperatur ist nicht genannt. 90 % der gebildeten Produkte werden gewonnen und stellen ein Gemisch folgender Stoffe dar: Methanol, Propanol, Isobutanol, Butanol, Formaldehyd, Acetaldehyd, Aceton, Methyl-äthyl-keton, eine Mischung von C₄- bis C₇-Ketonen, von C₅-C₇-Alkoholen, Äthylen, Propylen und Butylenoxyd. In einer anderen Anlage der Celanese Co. wird Butan in einem geeigneten Mittel gelöst und in der flüssigen Phase mit Luft oxydiert. Die Hauptprodukte bestehen aus Ameisen-, Essig- und Propionsäure, Methyl-äthyl-keton, Aceton und Methanol.

Viel Beachtung fand ein deutscher Beitrag von *E. Bartholomé*, der eine zusammenfassende Darstellung der Herstellung von Acetylenen durch Oxydation von Methan mit Sauerstoff gab³⁾.

Auf Grund eingehender experimenteller Untersuchungen und kinetischer Betrachtungen begründen *C. Padovani, G. Salvi* und *A. Fiumara* einen zweistufigen Reaktionsmechanismus der partiellen Methan-Oxydation. Zunächst verbrennt Methan vollständig. Kohlendioxyd und Wasser reagieren dann in einer zweiten Stufe mit dem Restmethan zu Kohlenoxyd und Wasserstoff. Diese Ergebnisse zusammen mit thermodynamischen Überlegungen erlauben das Auffinden optimaler Betriebsbedingungen für die großtechnische Konvertierung des Methans mit Sauerstoff.

Acrylnitril als Ausgangsstoff für quellfestes Buna-N und für die Orlon-Faser gewinnt wachsende Bedeutung. In den USA kam 1954 eine Anlage mit einer Jahreskapazität von etwa 25 000 t in Betrieb, die auf einem Verfahren beruht, das während des zweiten Weltkrieges in Deutschland ausgearbeitet wurde und das von Acetylen und Cyanwasserstoff ausgeht. Acetylen wird nach dem Verfahren von *Bartholomé*³⁾ durch partielle Oxydation des Methans erzeugt. Cyanwasserstoff entsteht durch Reaktion von Methan, Ammoniak und Luft über einer Platin-Verbindung bei Temperaturen zwischen 1000 und 1200 °C⁴⁾.

G. Natta gab einen Überblick über die Ergebnisse der Arbeiten des *Istituto di Chimica Industriale, Politecnico di Milano* auf dem Gebiete der Chemie der Olefine in den letzten 10 Jahren. Reaktionskinetische Untersuchungen über die Oxo-Synthese führen zur Auffindung optimaler Reaktionsbedingungen. Es wurde festgestellt, daß bei 110 °C und gegebenem Wasserstoff-Partial-

³⁾ Vgl. *Chemie-Ing.-Techn.* 26, 245, 253 [1954].

⁴⁾ Vgl. ebenda 27, 469 [1955].

druck die Reaktionsgeschwindigkeit ein Maximum bei einem Kohlenoxyd-Partialdruck von 8–10 atm erreicht. Durch Kobaltcarbonyl-Verbindungen als Katalysatoren kann die Reaktionstemperatur für die Synthese der Ester aus Olefinen, Kohlenmonoxyd und Alkoholen wesentlich gesenkt werden. Nebenreaktionen werden vollständig unterdrückt. Für die Herstellung höherer Ester schlägt *Natta* einen zweistufigen Prozeß vor, der in der ersten Stufe Methylester aus Olefinen, Kohlenmonoxyd und Methanol liefert und der in der zweiten Stufe eine Umesterung mit höheren Alkoholen vorsieht. Hierbei wird Methanol zurückgewonnen und wieder in den Prozeß rückgeführt. Polycarbonäureester, Ketone und Ketoester werden aus Acetylen und Kohlenmonoxyd erhalten. Zu *Nattas* Bericht über die Polymerisation von α -Olefinen vgl. diese Ztschr. 67, 431, 432 u. 426 [1955].

W. Reppe gab einen Bericht über die Neuerschließung der Acetylen- und Olefin-Chemie.

Folgende Anlagen der BASF wurden genauer geschildert: Vinyläther-Synthese (1000 t/Monat), Butindiol-Synthese (4000 t/Monat) und die Produktion von Butylaerylat. Die Erzeugung von Propionsäure aus Äthylen, Kohlenmonoxyd und Wasser in Ludwigshafen hat bereits eine Kapazität von mehreren Tonnen je Tag erreicht. Propionsäure wird zur Herstellung von Vinylpropionat als monomeres Ausgangsprodukt für Kunststoffe verwendet. Interessant ist die kürzlich entwickelte Synthese von n -Alkoholen aus Olefinen, Kohlenmonoxyd und Wasser mit Eisencarbonylwasserstoff als Katalysator. *N-Propanol* und *Methanol* entstehen bereits bei 5 atm und 90 °C. Mit Hilfe von Eisencarbonylwasserstoff oder Eisencarbonyl und organischen Basen ist es möglich, Ammoniak und prim. sowie sek. Amine zu alkylieren. Ähnliche Katalysatoren führen zur Synthese von Hydrochinon aus Acetylen, Wasser und Kohlenoxyd.

Die Synthese von Kohlenwasserstoffen aus Kohlenoxyd wurde nur in einem Beitrag behandelt, und zwar von *H. Koellbel, P. Ackermann und F. Engelhardt*. Beschrieben wurden das Fischer-Tropseh-Verfahren und die von den Vortr. entwickelte direkte Umwandlung von Kohlenoxyd mit Wasserdampf. Beide Verfahren werden vorteilhaft in flüssigem Medium ausgeführt. Die Ergebnisse einer großtechnischen Versuchsanlage mit einem Durchsatz von 3000 m³ Synthesegas/h wurden geschildert. Das Flüssigphasenverfahren, das die Rheinpreußen A.G. gemeinsam mit Koppers, Essen, und Koppers, Pittsburgh, verwertet, ist für den großtechnischen Einsatz reif. Es zeichnet sich durch Flexibilität in Bezug auf die Zusammensetzung der Ausgangsgase und der gewünschten Produkte sowie durch außerordentlich günstige Wärmeabfuhr und Einfachheit des Synthesefens aus. Auch die Kohlenwasserstoff-Synthese aus Kohlenoxyd und Wasser ist vorzugsweise in der flüssigen Phase möglich. Es liegen Ergebnisse von halbtechnischen Versuchen vor, in denen Gichtgas verarbeitet wurde. Dieses Verfahren ist überall dort geeignet, wo Kohlenoxyd-haltige Gase als Nebenprodukt anfallen oder wo Kohlenoxyd in verhältnismäßig geringer Konzentration wie z. B. im Gichtgas vorliegt. Das Verfahren ist immer dann mit Vorteil anwendbar, wenn eine andere chemische Verarbeitung armer Gase wirtschaftlich nicht möglich ist.

Zusammensetzung des Erdöls

G. Gr. Schultze und *E. Kuss* untersuchten die Hochdruck-eigenschaften von Schmierölen an Modellsubstanzen und Erdölkohlenwasserstoffen. Die Viscosität polymerer Siliconöle ist

streng abhängig von der Kettenlänge, während die Druckabhängigkeit der Viscosität fast kaum vom Polymerisationsgrad beeinflußt wird. Für Kohlenwasserstoffe und Orthokieselsäureester wächst der Druckeinfluß auf die Viscosität mit der Kettenlänge an. Ringkohlenwasserstoffe in der Molekel beeinflussen die Viscositätsdruckabhängigkeit sehr stark.

Eine Möglichkeit zur Bestimmung struktureller Gruppen in Mineralölen wird von *M. Baccareda* aufgezeigt, der die Ultraschallgeschwindigkeit in Mineralölen benutzt, um den Verzweigungsgrad von Kohlenwasserstoff-Mischungen zu messen. Diese Methode scheint für alle Produkte geeignet zu sein, die Verunreinigungen enthalten und bei denen Oberflächenspannungsmessungen unmöglich sind.

Anwendung der Erdölprodukte

Einen Überblick über neuere Entwicklungstendenzen in der Schmierölforschung vermittelten *G. H. Denison* und *F. W. Kavanagh*. Erst quantitative Vergleichsmaßstäbe für Korrosion, Abrieb, Schlammbildung, Ölklebung usw. ermöglichen es, in den Reaktionsmechanismus der Rückstandsbildung von Ölen einzudringen. Hingewiesen sei besonders auf die „*Piston Discoloration Number*“. Bei diesem Test wird das Ausmaß der verfärbten Kolbenoberfläche und die Art der Verfärbung nach bestimmter Betriebszeit zur Beurteilung der Ölqualität herangezogen. Die „*Ring Groove Deposit Number*“ erfaßt das Volumen der Ablagerungen an den Öringen. Farben und Dicke der Schicht sowie der peripheren Umfang der Ablagerungen dienen zur Abschätzung des Rückstandsvolumens. Ein genaues Maß des Kolbenringabriebs erhält man mit Hilfe von genormten und radio-aktivierten Ringen. Ohne daß die physikalischen Eigenschaften der Ringe sich verändern, kann man in wenigen Stunden genaue Abriebzahlen auf Grund der Radioaktivität im umlaufenden Betriebsöl ermitteln. Das Dispergiervermögen von Schmierölen für Kohlenstoff und Metallabrieb kann anschaulich durch elektronenmikroskopische Untersuchungen dargestellt werden.

Die Anwendung weiterer moderner physikalischer Methoden in der Schmierölforschung zeigten *F. T. Barwell* und Mitarbeiter. Erwähnt sei die Messung des elektrischen Widerstandes von Schmierschichten, die z. B. den Übergang von hydrodynamischer Schmierung zur Grenzschmierung zu erfassen gestattet. Optische Interferenzmethoden erlauben eine gute Beurteilung der Topographie metallischer Oberflächen, von deren Qualität bekanntlich die Reibung in hohem Maße abhängt. Die meisten Metalle sind mit einer dünnen Oxyd-Schicht bedeckt, zwischen denen die eigentliche Reibung stattfindet. Frisch deformierte Oxyd-Schichten, wie sie z. B. bei Einlaufen neuer Wellen entstehen, weisen Gitterfehlordnungen auf, die durch Elektronenemission bei Belichtung mit Hilfe von Geiger-Zählern gemessen werden können.

E. H. Kadmer und *H. Mauser* wiesen in einer experimentellen Arbeit auf den Einfluß der in die Ölwanne eindringenden Verbrennungsgase auf die Veränderung des Öles hin. Weitere Arbeiten befassen sich mit der Verwendung schwerer Kraftstoffe in Gasturbinen. Hier ist es besonders die Ablagerung von Verbrennungsrückständen auf den Turbinenblättern, die ernste Schwierigkeiten bereitet.

[VB 732]

Neue Aspekte der Valenztheorie

Unter dem obigen Titel wurde am 1. Oktober 1955 unter dem Vorsitz von *P. P. Ewald* und *D. Harker* ein Symposium am Polytechnic Institute of Brooklyn abgehalten:

J. C. SLATER, Brooklyn: *Die Beziehung zwischen der kovalenten und der Ionenbindung*.

Das bekannteste Beispiel einer kovalenten Bindung ist die Bindung in der Wasserstoff-Molekel. Es wurde gezeigt, daß die „*molecular orbital*“-Methode mit Hilfe von Konfigurationswechselwirkungen eine befriedigende Beschreibung der kovalenten Bindung ermöglicht, die auch auf kompliziertere Moleküle und auch auf feste Stoffe ausgedehnt werden kann.

Eine typische Ionenbindung ist z. B. die Bindung in NaF und ähnlichen Verbindungen. An Hand von LiF und LiH wurde gezeigt, wie eine solche Bindung analog einer kovalenten Bindung behandelt werden kann, nämlich ausgängend von der „*molecular orbital*“-Methode und unter Berücksichtigung von Konfigurationswechselwirkungen. Im Falle einer Molekel mit ungleichartigen Atomen reduzieren sich die „*molecular orbitals*“ zu ionischen Wellenfunktionen bei unendlicher Entfernung. Viele Bindungen liegen

in der Mitte zwischen kovalenter und Ionenbindung. Solche Beispiele sind z. B. die Zinkblende und Kristalle mit entspr. Struktur. Ähnliche Verhältnisse herrschen vor bei Phosphaten von dreiwertigen Metallen. Durch Betrachtung der Energieniveaus in solchen Systemen kann gezeigt werden, ob es sich um Halbleiter oder Isolatoren handelt. Die entsprechenden Wellenfunktionen sind charakteristisch für eine Struktur, die zwischen einer kovalenten und einer Ionenbindung liegt.

R. E. RUNDLE: *Die Valenz in Verbindungen mit Elektronendefizit*.

Die Entdeckung der Borhydride durch *Stock* stellte eine ernste Schwierigkeit für die Valenztheorie dar, die auf der Existenz von Elektronenpaaren aufgebaut ist. Das Problem bekam allgemeineren Charakter mit der Auffindung von dimerem Aluminiumtrimethyl und tetramarem Platintetramethyl. Die letztere Verbindung ist die erste Verbindung mit Elektronendefizit, deren Struktur mit Sicherheit aufgeklärt ist. Die Struktur deutet an, daß Atome, die mehr niedrige Energieniveaus enthalten als Valenzelektronen, alle diese niedrigen Energieniveaus zur Bildung von