

NPA 17

**START**

**CODE DESIGNATIONS  
AND ROLL NUMBER**

**REEL NO.**

**LF 74**

GENERAL SUBJECT

HOCHDRUCKVERSUCHE LABORATORIES

- I. PAPERS PRESENTED AT THE GRAND COLLOQUIUM.  
(PRIMARILY ON FUELS AND LUBRICANTS.)  
FILES OF DR. PIER.
- II. PAPERS ON PREHYDROGENATION.  
FILES OF DR. PETERS.
- III. PAPERS ON PREHYDROGENATION.  
FILES OF DR. PETERS.

Source of Documents: Griesheim Central  
I. G. Library

Folder Nos: S-31/IK-A-1  
S-33/I-B-9  
S-33/I-B-10

Filmed by: JIOA

Date:

FILE NO.INDEXFRAME NOS.

- I. Hochdruckversuche Laboratories. Papers presented at the Grand Colloquium (primarily on fuels and lubricants). Files of Dr. Pier. Folder No. S-31/IX-A-1.
1. Über Hochdruckstähle.  
Steels for high pressure work! 1 - 14
  2. Fluorwasserstoff in der organischen Chemie.  
Hydrogen fluoride in organic chemistry. 15 - 22
  3. Aufheizprobleme in der Sumpffphase unter Berücksichtigung der Wärmepumpe.  
Preheater problems in the sump-phase with special consideration of the thermal pump. 23 - 43
  4. Über Fehlordnung und Gitterstörungen in Kristallen (Kolloquium am 25. Februar 1944).  
False arrangements and lattice disturbances in crystals. 44 - 59
  5. Thermodynamik in einfachster Gestalt.  
The principles of thermodynamics. 60 - 82
  6. Kolloquium - Programm - Vorschläge.  
Colloquium program - suggestions. 83 - 84
  7. Der feste Aggregatzustand in Abhängigkeit von der Entstehungsweise.  
The solid state as a function of its history of formation. 85 - 88
  8. Katalytische Untersuchungen an Legierungen.  
Catalytic studies of alloys. 89 - 94
  9. Neuere Ergebnisse auf dem Gebiet der Sulfide und Oxyde.  
Latest results in the field of sulfides and oxides. 95 - 104
  10. Molekularphysikalische Probleme der Schmierung.  
Molecular-physical problems in lubrication. 105

REEL NO.INDEXFRAME NOS.

11. Beurteilung der Schmierung mit Hilfe von Prüfmaschinen.  
Judging lubrication with the aid of testing machines. 106 - 113
12. Röntgen-Erkundung dünner Schichten.  
X-ray investigation of thin layers. 114 - 117
13. Referat Nr. 4: Die Ansichten von Hugel über die Temperatur-Viskositäts-Kurve von Schmierölen.  
Hugel's views on the temperature-viscosity curve of lube oils. 118 - 121
14. Begriffe und Definitionen zur Theorie der Schmierung.  
Terms and definitions in the theory of lubrication. 122 - 124
15. Beziehungen zwischen Konstitution reiner Kohlenwasserstoffe und ihren Schmiereigenschaften.  
Relations between constitution of hydrocarbons and their lubricating properties. 125 - 128
16. Synthetische Schmieröle aus reinen Kohlenwasserstoffen.  
Synthetic lubricating oils from hydrocarbons. 129 - 136
17. Physikalische Theorien des Schmiervorganges.  
Physical theories of the lubricating process. 137
18. Über die Grenzen von Festem und Asphalt bei geringem Wasserstoffangebot in der Sumpphase.  
The limits of solids and asphalts formed in the sumpphase with low hydrogen consumption. 138 - 141
19. Asphaltzerlegung mit Hilfe der chromatographischen Adsorptionsanalyse.  
Analysis of asphalts with the aid of chromatographic absorption analysis. 142 - 144

ZEITL. NO.INDEXFRAME NOS.

20. Über die Entwicklung der Flugmotoren.  
The development of airplane engines. 145 - 168
21. Über den Kolloidchemischen Aufbau der Asphalte.  
The colloidal structure of asphalts. 169 - 175
22. Arbeitsweisen zur Kennzeichnung und Zerlegung von Asphalten.  
Methods for the characterization and analysis of asphalts. 176 - 182
23. Über die Entwicklung der Flugmotoren. II. Teil. Über die Konstruktion der Flugmotoren-zylinder unter besonderer Berücksichtigung der Kraftstoffprobleme.  
The development of airplane engines. Second part. The construction of the airplane engine cylinder with special consideration of the fuel problems. 183 - 192
24. Über Lader und Ladedruckregler an Flugmotoren.  
Chargers and charger pressure regulators in airplane engines. 193 - 207
25. Entwicklung der Flugmotoren unter besonderer Berücksichtigung der Kraftstoffprobleme. (Entwurf).  
Development of airplane engines with special consideration of the fuel problems. (1st draft). 208 - 239
26. Über die Harzbildung in Benzin bei der Lagerung und künstlichen Alterung und ihre Verhinderung.  
Resin formation in gasolines during storage and artificial ageing and prevention thereof. 240 - 259
27. Zur Frage des Krackens mit bewegtem Kontakt.  
Note on the question of moving catalysts for cracking. 260 - 264
28. Untersuchungen bei Drucken bis auf 50 000 atm.  
Researches at pressures up to 50,000 atms. 265 - 284

REF. NO.INDEXFRAME NOS.

29. Zündgrenzen und Zündwilligkeit  
von Kohlenwasserstoffen.  
Limits of ignition and  
ignitability of hydrocarbons. 285 - 287
30. Isomerisierungsgleichgewichte  
aliphatischer Kohlenwasserstoffe.  
Isomerization equilibria of  
aliphatic hydrocarbons. 288 - 295
31. Löslichkeit von H<sub>2</sub> in flüssigen  
Kohlenwasserstoffen.  
Solubility of H<sub>2</sub> in liquid hydro-  
carbons. 296 - 298
32. Chemische Kampfstoffe.  
Chemical warfare agents. 299 - 302
33. Über verfahren zur Herstellung  
Klopffester Kohlenwasserstoffe.  
Processes for the production of  
knock-resistant hydrocarbons. 303 - 318
34. <sup>Thema:</sup> Über die isomerisierende Wirkung  
von Cyclisierungskatalysatoren von  
John Turkevich und Harrison H.  
Joung, jr. J. Amer. chem. Soc. 63.,  
S. 519-520 (1941) C. 1941. II: 730.  
Remarks on the article:  
"The isomerizing action of  
cyclization catalysts  
(J.A.C.S. 63, 519 to 520 (1941)). 319 - 321
35. Das Öl im englischen Kriege.  
Oil in the English war. 322 - 329
36. Gashydrate.  
Gas hydrates. 330 - 343
37. Aus: Beziehungen zwischen den  
physikalischen Eigenschaften der  
Kohlenwasserstoffe.  
Relations between the physical  
properties of hydrocarbons. 344 - 350
38. Zehn Jahre Elektronenmikroskopie.  
10 years' electron microscopy. 351 - 354
39. Addenda to the isomerization con-  
stants of hexanes and pentanes. 356 - 357
40. Betr.: Arbeitsmappe für Mineralöl-  
Ingenieure.  
Working data for mineral oil  
engineers. 358 - 394

FILE NO.

INDEX

FRAME NOS.

41. Oxidation von Schmierölen.  
Oxidation of lube oils. 395 - 415

Hf. Hochdruckversuche Laboratories. Papers  
on pre-hydrogenation. Files of  
Dr. Peters. Folder No. S-33/I-B-9

1. Die Temperaturabhängigkeit der  
bei der Hydrierung von Steinkohlever-  
flüssigungsmittelöl über Kontakt  
6718 vor sich gehenden Reaktionen.  
Dependence on temperature of the  
reactions taking place during  
the hydrogenation of coal  
liquefaction middle oil over  
catalysts 6718. 416 - 420

2. Die Druckabhängigkeit der bei der  
Hydrierung von Steinkohleverflüssi-  
gungsmittelöl über Kontakt 8376  
vor sich gehenden Reaktionen im  
Bereich 150-250 at H<sub>2</sub>.  
The dependence on pressure of  
the reactions taking place during  
the hydrogenation of coal lique-  
faction middle oils over  
catalysts 8376 in the region 150 to  
250 atms-H<sub>2</sub>. 421 - 428

3. Die Temperaturabhängigkeit der bei  
der Hydrierung von Steinkohlever-  
flüssigungsmittelöl über Kontakt 5058,  
7846 und 8376 vor sich gehenden  
Reaktionen.  
The dependence on temperature of  
the reactions taking place  
during the hydrogenation of coal  
liquefaction middle oils over  
catalysts 5058, 7846, and 8376. 429 - 448

4. Ergebnisse bei der Vorhydrierung von  
Steinkohleverflüssigung mit den  
Kontakten 5058, 7846 und 7846 W 150  
bei Drucken zwischen 250 und 150 atm.  
Results of the prehydrogenation of  
coal liquefaction over catalysts  
5058, 7846, and 7846 W 150 at  
pressures between 250 and 150 atms. 449 - 455

REEL NO.INDEXFRAME NOS.

5. Ein Dauerversuch der Vorhydrierung von Stein- und Braunkohlenverflüssigungsprodukten über Kontakt 8376 - 7846 W 250 ohne Produktschwefelung. 456 - 462  
A long-time test of the hydrogenation of bituminous and brown coal liquefaction products over catalysts 8376 - 7846 W 250 without sulfurization of the charge.
6. L-Benzin-Herstellung aus Scholvener Verflüssigungsmittelöl über aromatisierende Vorhydrierung. 463 - 464  
Aviation gasoline production from Scholven liquefaction middle oil via aromatizing prehydrogenation.
7. Über die Notwendigkeit der Einführung einer H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Wäsche für Vorhydrierungsmittelöle. 465  
The necessity of H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> wash for prehydrogenation middle oils.
8. Neuere Versuche auf dem Gebiet der Vorhydrierkontakte insbesondere des 8376. 466 - 474  
Recent experiments in the field of prehydrogenation catalysts especially catalysts 8376.
9. Diskussion über den Einsatz von 8376 und 5058. 475 - 479  
Discussion about the use of 8376 and 5058, in the gas phase.
10. Einige Prüfungsergebnisse mit neuen Vorhydrierkontakten. 480 - 482  
Some results of new prehydrogenation catalyst tests.
11. Versuche mit einem neuen Vorhydrierkontakt. (Kontakt 9010 = 8376 + 0.3% Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). 483  
Experiments for the new prehydrogenation contact. (catalysts 9010 = 8376 plus 0.3% Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).
12. Prüfungen einiger neuer Vorhydrierungskontakte. 484 - 487  
Tests of some new prehydrogenation catalysts.

- 6 -

REEL NO.INDEXFRAME NOS.

13. Über die Wirkung von W, Ni, Co und Fe als aktive Komponenten auf Tonerde-Vorhydrierkontakt. 488 - 494  
The effect of W, Ni, Co, and Fe as active components on alumina prehydrogenation contacts.
14. Prüfung von 8376-Kontakten für die Weisserdefabrik sowie Entwicklung neuer Vorhydrier-Kontakte in 200 ccm - Ofen. 495 - 498  
Testing of 8376 catalysts for the terra alba factory as well as development of new prehydrogenation catalysts in the 200 cc furnaces.
15. Über den Kontakt 7846 W 250. 499 - 503  
The catalysts 7846 W250.
16. Über die Wirkung von W, V, Ni, Co und Fe als aktive Komponenten auf Tonerde-Vorhydrierkontakten. 504 - 512  
The effect of W, V, Ni, Co, and Fe as active components of alumina prehydrogenation contacts.
17. Prüfung neuer Vorhydrierkontakte. 513 - 515  
Examination of some new prehydrogenation catalysts.
18. Prüfung neuer Vorhydrier-Kontakte. 516 - 525  
Examination of some new prehydrogenation catalysts.
19. Einfluss des Ni-Gehaltes in Tonerde-Wolfram-Nickel-Kontakten. 526 - 527  
Influence of the Ni content in alumina tungsten-nickel catalysts.
20. Stand der Vorhydrierung am 20.10.1941. 528 - 531  
Status of prehydrogenation on October 20, 1941.
21. Prüfung neuer Vorhydrierkontakte in 30 ccm-Bleibadöfen. 532 - 542  
Examination of new prehydrogenation catalysts in 30 cc lead bath furnaces.

- 7 -



REEL NO.INDEXFRAME NOS.

22. Vorhydrierung mit Kontakt 7846 Mo und 7846 W.  
Prehydrogenation with catalysts 7846 Mo and 7846W. 543 - 547
23. Tonerde-Molybdän-Nickel und Tonerde-Wolfram Nickel-Vorhydrierungskontakte.  
Alumina molybdenum - nickel and alumina-tungsten nickel prehydrogenation catalysts. 548 - 550
24. Zur Frage der Herstellung des verdünnten Vorhydrierungskontaktes.  
On the question of the production of diluted prehydrogenation catalysts. 551 - 552
25. Über die Hydrieraktivität verschieden hergestellter Tonerde-Wolfram-Nickel-Kontakte.  
Hydrogenation activity of alumina-tungsten-nickel catalysts produced in different ways. 552a - 556
26. Über den Einfluss der Temperatur auf die Ergebnisse der Vorhydrierung mit Kontakt 7846.  
The influence of temperature on the results of prehydrogenation over catalyst 7846. 557 - 564
27. Über den Einfluss von Durchsatz, Ölpartialdruck und Verweilzeit auf die Ergebnisse der Vorhydrierung mit Kontakt 7846.  
The influence of throughput, oil partial pressure and contact time on the results of prehydrogenation with catalyst 7846. 565 - 577
28. Vorhydrierung mit Tonerde-Wolfram-Kontakt 8149 = 7846 W.  
Prehydrogenation with alumina-tungsten catalyst 8149 = 7846W. 578 - 579
29. Weitere Entwicklung auf dem Gebiet der 7846-Kontakte.  
Further developments in the field of the 7846 catalysts. 580 - 583

RIEDEL NO.INDEXFRAGE NOS.

30. Neue Vorhydrierkontakte durch Verdünnung des 5058 mit ZnS.  
New prehydrogenation catalysts by dilution of 5058 with ZnS. 584 - 587
31. Vorhydrierung von Braunkohleverflüssigung Leuna über einen mit Zn S verdünnten Wolframkontakt.  
Prehydrogenation of brown coal liquefaction oil Leuna over a tungsten catalyst diluted with ZnS. 588 - 592
32. Weitere Kontakt-Versuche auf dem Gebiet der Tonerde-Mo-Ni-Kontakte.  
Additional catalyst experiments in the field of alumina-Mo-Ni-catalysts. 593 - 600
33. Neuere Versuche zur Vorhydrierung von Steinkohle- und Braunkohleverflüssigungsmittelöl mit Mo-haltigen Kontakten im 1 Ltr.-Ofen.  
Recent experiments in the field of prehydrogenation of bituminous and brown coal liquefaction middle oil with Mo-containing catalysts in a 1-liter furnace. 601 - 623
34. Entwicklung der Vorhydrierkontakte.  
Development of prehydrogenation catalysts. 624 - 645
35. Entwicklung der Vorhydrierungskontakte. II. Teil. Tonerde-Mo-Kontakte kombiniert mit wolframhaltigen Kontakten.  
Development of prehydrogenation catalysts. Second part. Alumina-Mo catalysts combined with tungsten-bearing contacts. 646 - 656
36. Entwicklung der Vorhydrierungskontakte. I. Teil bis zum 7745.  
Development of prehydrogenation catalysts. 1st part up to 7745. 657 - 664

REGEL NO.INDEXFRAME NOS.

37. Vorhydrierung von Steinkohleverflüssigungsmittelöl Scholven über Kontakt 7745.  
Prehydrogenation of bituminous coal liquefaction middle oil Scholven over catalysts 7745. 665 - 667
38. Betrifft: Besprechung über Vorhydrierungskontakte am 11.9.40.  
Discussion of prehydrogenation catalysts on September 11, 1940. 668 - 669
39. Vorläufige Mitteilung. Betr: Ersatz des 5058 in der Vorhydrierung.  
Preliminary report on substitutes for 5058 in prehydrogenation. 670
40. Stand der Vorhydrierversuche am 8. August 1940.  
Status of the prehydrogenation experiments on August 8, 1940. 671 - 674
41. Vorhydrierung von Steinkohle Verflüssigungs Mittelöl in 1 Ltr Gasphase Ofen bei 250 atm Wasserstoff.  
Prehydrogenation of bituminous liquefaction middle oil in 1 liter gas phase furnaces with 250 atms. H<sub>2</sub>. 675 - 676
42. Vorhydrierung mit Katalysatoren auf Basis aktive Tonerde.  
Prehydrogenation with catalysts on activated alumina carriers. 677 - 678
43. Betr. Vorhydrierung.  
Remarks on prehydrogenation. 679 - 695
44. Vorhydrierungs-Versuche mit Kontakten auf Tonerdebasis.  
Prehydrogenation experiments with contacts on alumina carriers. 696 - 697
45. Vorhydrierung mit 5058 und verdünnten Molybdän- und Wolfram-Kontakten.  
Prehydrogenation with 5050 and diluted molybdenum and tungsten catalysts. 698 - 701

REKL. NO.INDEXERLAE. NOS.

46. Bemerkungen zur Vorhydrierung.  
Remarks on prehydrogenation. 702 - 705
47. Vorhydrierung mit Katalysatoren auf  
Basis akt. Tonerde.  
Prehydrogenation over catalysts  
on activated alumina carriers. 736 - 708
48. Verbesserung des 6719 durch verschie-  
dene Zusätze. Vorläufige Mitteilung.  
Improvement of 6719 by various  
additions. 709 - 714
49. Vorhydrierung von Steinkohlever-  
flüssigungsmittel über  
Eisen-Wolfram-Kontakt.  
Prehydrogenation of coal liquefac-  
tion middle oils over iron-tungsten  
catalysts. 715 - 716
50. Vorhydrierungskontakt 6719.  
Prehydrogenation catalysts 6719. 719 - 725
51. 6434-Benzinierung von Tonerde-Molybdän  
vorhydriertem Steinkohle-Verflüssi-  
gungsmittel.  
6434 benzination of coal liquefac-  
tion middle oil which has been  
prehydrogenated over alumina-  
molybdenum. 726 - 733
52. Vorhydrierungs-Kontaktversuche.  
Prehydrogenation catalysts  
experiments. 734 - 740
53. Raffination von Leuna-Verflüssigungs-  
mittel (P1251) mit Kontakt 7360  
bei 180 Atm.  
Refining of Leuna - liquefaction  
middle oil with contact 7360 at  
180 atms. 741 - 747
54. Raffination von Steinkohlenmittel  
mit Kontakt 7360 bei 50 und 230 Atm.  
Refining of coal middle oil with  
catalysts 7360 at 50 and 230 atms. 748 - 757
55. Raffination von Steinkohlenverflüssi-  
gungsmittel bei 50 Atm über  
Katalysator 3510.  
Refining of liquefaction middle oil at  
50 atms. over the catalysts 3510. 758 - 759

FILE NO.INDEXFRAME NOS.

56. Ni-freie Kontakte für Vorhydrierung.  
Ni-free catalysts for prehydrogenation. 760 - 763

57. Vorhydrierung von Steinkohlenmittelöl  
mit K 7424 (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 10% Mo).  
Prehydrogenation of bituminous coal  
middle oil over K7424  
(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 10% Mo).

764 - 775

58. Vorhydrierung von Braun- und Stein-  
kohlenmittelölen mit Eisen-Wolfram-  
Katalysator bzw. 5058 und Benzinierung  
der erhaltenen B-Mittelöle über 6434.  
Prehydrogenation of middle oils with  
iron-tungsten catalysts and benzi-  
nation of the resulting B-middle  
oils over 6434.

776 - 779

III. Hochdruckversuche Laboratories. Papers on  
prehydrogenation. Files of Dr. Peters.  
Folder No. S-33/1-B-10.

1. Verarbeitung von Steinkohlenmittelöl  
über Vorhydrierung/ 7846 W 250.  
Benzinierung und DED.

Treatment of coal middle oil  
via prehydrogenation 7846W250.  
Benzination and D.H.D.

780 - 792

2. Der Einfluss des Hydrierungsgrades  
(A.P. des B-Mittelöls) auf die  
Ergebnisse der 8376/6434 Verarbeitung  
von S-Mittelöl Scholven.

The influence of the degree of  
hydrogenation (A.P. of B-middle  
oils) on the results of the  
8376/6434 treatment of S-middle  
oil Scholven.

793 - 803

3. Einsatz des Tonerde- W -Ni- Vorhy-  
drier-Kontaktes 8376 (= 7846 W 250)  
für verschiedene Produkte.

Use of the alumina-W-Ni pre-  
hydrogenation catalysts 8376  
(= 7846W250) for various raw materials.

804 - 807

4. Versuch der Verarbeitung von 7019-B  
Mittelöl aus Scholven über 8376-6434  
auf 87on Kraftstoff.

Attempt to treat 7019-B-middle oil  
Scholven over 8376/6434 for  
87 O.N. motor fuel.

808 - 811

FEEL NO.INDEXFRAME NOS.

5. Einsatz des Tonerde-W-Ni-Vorhydrier-  
kontaktes 8376 = 7846 W 250 für  
verschiedene Produkte.  
Use of the alumina-W-Ni prehydro-  
genation catalysts 8376 (= 7846W250)  
for various raw materials. 812 - 826
6. Kontakt 7846 für Vorhydrierung von  
Scholvenner Mittelöl.  
Catalysts 7846 for the prehydrogena-  
tion of Scholven middle oil. 827 - 845
7. Versuche zur Vorhydrierung von Steinkohlever-  
flüssigungsmittelöl mit Kontakt 7846 W 250.  
Experiments for the prehydrogenation  
of coal liquefaction middle oil with  
contact 7846W250. 846 - 859
8. 5058/6434-Vergleichs-Versuche für Scholven  
und Gelsenberg.  
5058/6434 comparative experiments for  
Scholven and Gelsenberg. 860 - 869
9. Gegenüberstellung von Gelsenberg- und  
Scholven-Hydrierprodukten.  
Comparison of Gelsenberg- and Scholven  
hydrogenation products. 870 - 881
10. Bericht über Vorhydrierungsversuch mit  
Mittelölen aus Steinkohlenverflüssigung  
über Kontakt 7846 W 250 in halbertechnischem  
Maßstab.  
Report on prehydrogenation experiment  
with middle oils from coal liquefaction  
over contact 7846W250 on a semi-techni-  
cal scale. 882 - 905
11. Benzinierung der 8376-B-Mittelöle vom  
Grossversuch Ka 501 vom 3. bis 29.10.41  
in Kleinversuchen.  
Benzination of 8376 - B-middle oil  
from the large-scale experiment  
Ka501. 906 - 911
12. Bericht über Vorhydrierungsversuch mit  
Mittelölen aus Steinkohlenverflüssigung  
über Kontakt 7846 W 250 in halbertechni-  
schem Maßstab.  
Prehydrogenation experiment with middle  
oils from coal liquefaction over  
catalysts 7846W250 on a semi-technical  
scale. 912 - 936

REEL NO.INDEXFRAME NOS.

13. Verarbeitung von a+s-Mittelöl (1:2) aus Auguste-Viktoria-Teer (P 1094) auf Auto- und L-Benzin.  
Treatment of a + s - middle oil (1:2) from Auguste-Viktoria P 1094 for automobile and aviation gasoline. 937 - 947
14. Versuch zur Schwefelung von Pölitzer Einspritzprodukt P 1499 vom 13.4.1943.  
Experiments on the sulfurization of Pölitz charge. 948 - 950
15. Einsatz des Tonerde-W-Ni-Vorhydrierkontaktes 8376, 7846 W 250 für verschiedene Produkte.  
Use of the alumina W-Ni prehydrogenation catalysts 8376 for miscellaneous charges. 951 - 959
16. Gemeinsame Verarbeitung von Erdölsammeldestillat mit Steinkohlenteeröl.  
Joint treatment of petroleum distillates with coal tar oil. 960 - 962
17. Verarbeitung von Teermittelöl P 1429 Litzkendorf über 5058/6434 für Pölitz.  
Treatment of tar middle oil P 1429 Litzkendorf over 5058/6434 for Pölitz. 963 - 969
18. Verarbeitung von Teermittelöl in Pölitz.  
Treatment of tar middle oil at Pölitz. 970 - 973
19. Vorhydrierung und Benzinierung von Sumpfpunkten aus Janninakohle K 1265.  
Prehydrogenation and benzinization of sump products from Janna coal K 1265. 974 - 978
20. Benzinierung des in Kammer 501 über Kontakt 8376 vorhydrierten Mittelöls aus K 1242.  
Benzination of middle oil prehydrogenated in stall 501 over catalysts 8376. 979 - 984

REEL NO.INDEXFRAME NOS.

21. Verarbeitung von Sumpfbenzin + Mittelöl aus schlesischer Kohle K 1197 auf L-Benzin und Autobenzin über 5058+7846 und 6434.  
Treatment of sumpf gasoline and middle oil from Silesian coal K 1197 for aviation gasoline and automobile gasoline over 5058 + 7846 and 6434. 985 - 998
22. Verarbeitung der schlesischen Kohle "Castellengo-Abwehr" auf Auto- und L-Benzin über 6719/6434.  
Treatment of Silesian coal "Castellengo-Abwehr" for automobile and aviation gasoline over 6719/6434. 999 - 1009
23. Verarbeitung von Sumpf-Mittelöl aus schlesischer Kohle "Gräfin Johanna-Schacht" auf Auto- und L-Benzin über 5058/6434.  
Treatment of sumpf middle oil from Silesian coal "Gräfin Johanna-Schacht" for automobile and aviation gasoline over 5058/6434. 1010 - 1017
24. Verarbeitung von Verflüssigungsmittelöl aus Velsen-Kohle auf Auto- und L-Benzin.  
Treatment of liquefaction middle oil from Velsen coal for automobile and aviation gasoline. 1018 - 1022
25. Verarbeitung von Kokereiteer auf L-Bi.  
Treatment of coal tar for aviation gasoline. 1023
26. Einsatz des Tonerde-W-Ni-Vorhydrier-Kontaktes 8376 = 7846 W 250 für verschiedene Produkte.  
Use of alumina W-Ni-prehydrogenation catalysts 8376 = 7846 W 250 for various products. 1024 - 1033
27. Einsatz des Tonerde -W-Ni-Vorhydrier-kontaktes 8376 = 7846 W 250 für verschiedene Produkte.  
Use of alumina W-Ni-prehydrogenation catalysts 8376 = 7846 W 250 for various products. 1034 - 1045



REKL NO.

INDEX

FRAME NOS.

28. Verarbeitung von Steinkohlenteer -a-  
M.01 und Warmpressgut über 5058  
(für Pölitz).  
Treatment of bituminous coal tar  
a-M oil over 5058.

1046 - 1049

29. Verarbeitung von Steinkohlenteer a-  
Mittelöl P 1443 redessilliert bis  
3250C in Mischung Warmpressgut.  
(Vorläufige Ergebnisse).  
Treatment of bituminous coal tar  
a-M oil over 5058.

1050 - 1053

TITLE PAGE

I. Hochdruckversuche Laboratories. Papers  
presented at the Grand Colloquium  
(primarily on fuels and lubricants).  
Files of Dr. Pier.  
Folder No. S-31/IX-A-1.

TITLE PAGE

1. **Über Hochdruckstähle.**  
Steels for high pressure work.

Frame Nos. 1 - 14

*Aluminium  
Fr. Dindler*

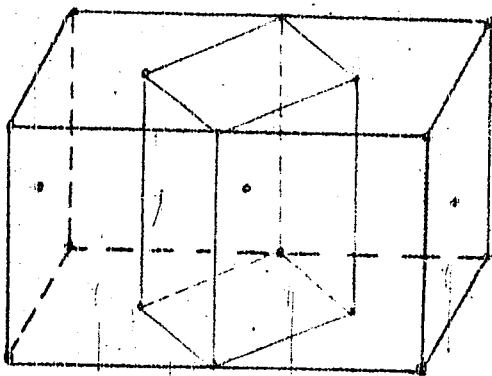
Über Hochdruckstähle

Da mich Thema sehr allgemein gehalten hat, will ich zunächst einen kurzen Überblick über meine Ausführungen geben. Ich werde zuerst die Gründe berühren, die zur bevorzugten Verwendung des Stahles und seiner Legierungen geführt haben, will dann einen Überblick über die wichtigsten Hochdruckstähle geben und dann die Begriffe **Dauerstand- und Zeitstandfestigkeit** besprechen. In diesem Zusammenhang werde ich besonders eine im Dezember 41 veröffentlichte Arbeit von Thum und Richard aus dem Materialprüfungsamt der Dortmunder Hochschule berücksichtigen, weil bei dieser Arbeit auch Proben von H 9 und H 10 die unser heutiger Materialprüfungsamt zur Verfügung gestellt hatte, untersucht wurden. Als Abschluss möchte ich Ihnen dann an einigen Beispielen, die aus dem Bericht ing. Dr. Glas verdanke, und die zwar einige von Ihnen schon in anderem Zusammenhang gesehen haben, die Herstellung eines guten Hochdruckstahles zeigen. Die Gründe für die weitgehende Verwendung des Eisens ganz allgemein liegen neben der weiten Verbreitung der Eisen mit 5 % in der oberen Schicht der Erde vor allem in den guten mechanischen Eigenschaften und der Möglichkeit auf den verschiedensten Wegen wie durch Gießen, Schmieden, Walzen, Ziehen u.s.w. in Gebrauchsform gebracht werden zu können. Ferner lassen sich durch die Möglichkeit der Legierungsbildung zu der außer dem Eisen fast alle Metalle und in besonderen Maße auch der Kohlenstoff herangezogen werden können die Eigenschaften in weitestgehendem Maße variieren. Die Festigkeit beträgt z.B. für einen Einkristall aus reinem Eisen  $15 \text{ kg/cm}^2$  und bei einem besonders hoch beanspruchten Material dem Klinkerbetonkraft etwa  $300 \text{ kg/cm}^2$ . Die mechanischen Eigenschaften, die auch fast nur dem Eisen zukommen, sind ja auch

höherem Maße veränderlich. Die Koerzitivkraft steigt von etwa 0,15 Oerstedt (1 O = 1 Kraftlinie pro cm<sup>2</sup>) bei reinem Weicheisen auf etwa 70 bei einem niedrig leg. Cr - C Stahl und auf 800 bei einem mit Cr, Ni, Al und Ti höher legierten Stahl.

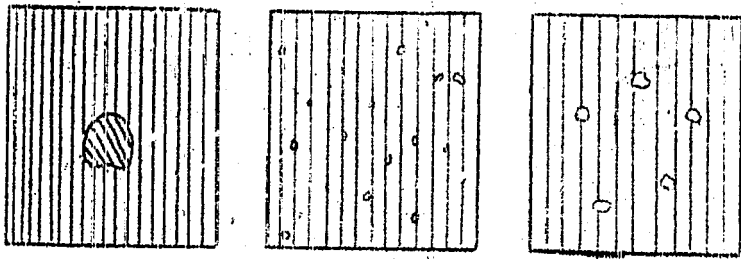
Auch das Ausdehnungskoeffizient ist in weiten Grenzen den gewünschten Anforderungen anpaßbar, wobei ich nur an die Einschmelldrähte für Glühlampen aus Eisen Nickelstahl erinnern möchte, das schon seit mehreren Jahrzehnten, das früher verwendete Platin ersetzt hat, und wobei man sich durch kleine Änderungen in Nickelgehalt praktisch dem Ausdehnungskoeffizient jeder Glassorte anpassen kann. Diese Beispiele ließen sich noch beliebig vermehren. Von besonderer Bedeutung für die Eigenschaften und die Verarbeitung des Eisens ist noch der Umstand, daß es in verschiedenen Modifikationen vorkommt und zwar bis 906° C als  $\alpha$  Eisen kubisch raumzentriert mit einer Kantenlänge von  $2,86 \times 10^{-8}$  cm, von 906 - 1401° C als Eisen kubisch flächenzentriert mit  $3,65 \times 10^{-8}$  cm Kantenlänge von 1401° wieder als  $\delta$  Eisen, das mit dem  $\alpha$  Eisen identisch ist. Ist z.B. durch Schmieden bei zu hoher Temperatur oder durch kritische Kaltdeformung um etwa 10 % mit nachfolgender Erwärmung auf etwa 700° das Eisen grobkörnig und dadurch in seinen Eigenschaften ungünstig beeinflusst worden, so genügt eine einfache Erhitzung bis kurz über den Umwandelungspunkt von 905° mit nachfolgender Luft- oder Ofenatmung, um wieder normales Gefüge mit guten Eigenschaften zu erzielen. Bei anderen Metallen ohne Umwandlung kann eine Zerstörung von Grobkorn und durch Verschneiden, Ziehen, Walzen oder dgl. beseitigt werden, wodurch aber die ursprüngliche Form verloren geht. Die Umwandelungsvorgänge beim Stahl spielen eine besonders wichtige Rolle bei der Härtung, die von allen Metallen auch nur dem Eisen eigentümlich und von größter technischer Bedeutung ist. Sie erklärt sich so, daß das  $\gamma$  Eisen Kohlenstoff löst und in fester Lösung als Mischkristall hält, während der Kohlenstoff in  $\alpha$  Eisen unlöslich

ist. Durch schnelles Abkühlen von Temperaturen oberhalb der Umwandlung bleibt der Kohlenstoff zwangsweise gelöst und zwingt dem Eisen Gitter eine Aufweitung auf, das seinerseits bemüht ist sein Volumen zurückzugewinnen. Die hierbei auftretenden Kaltverformungen und Molekularspannungen führen zu der Härte. Das hierbei entstehende Härtingegefüge der Martensit ( nach dem deutschen Forscher Martens genannt ) ist tetragonal raumzentriert mit einem Achsenverhältnis  $c/a = 1,06$  (3,04 bzw. 2,84 Å) also beinahe wie Eisen mit dem Achsenverhältnis  $c/a = 1$  als Kubus. Der in sich etwas schwer verständliche Übergang vom kubisch flächenzentrierten Gitter in das tetragonal raumzentrierte und beim Ausglühen und Erweichen in das kubisch raumzentrierte läßt sich nach Bain leicht erklären wenn man sich im kubisch flächenzentrierten Gitter des  $\gamma$  Eisens ein tetragonal raumzentriertes Gitter mit dem Achsenverhältnis 1,42 (Parameter 3,63 x 2,54 Å) vorgebildet denkt. Das raumzentrierte kubische Gitter ist dann eine Sonderform des raumzentriert tetragonalen Gitters mit dem Achsenverhältnis 1 und dem Parameter 2,84 Å.



Da das Abschrecken von hoher Temperatur häufig zu so hoher Härte führt, daß das Material ähnlich spröde wie Glas wird, so folgt dem Härten meist ein Anlassen d.h. Erwärmen auf Temperatur von etwa 300°, wodurch bei geringer Härteabnahme eine beträchtliche Steigerung

der Zähigkeit eintritt. Die Kombination von Härten und Anlassen bei Konstruktionsstählen wird als Vergütung bezeichnet und ist zur Erreichung höherer Festigkeitswerte bei legierten Stählen unerlässlich. Im weichgeglühten Zustand hat nämlich ein legierter Stahl kaum höhere Festigkeit als ein gewöhnlicher C-Stahl. Eine andere Form der Härtung ist die sogenannte Aushärtung auf der a.B. die hohe Festigkeit des Duraluminiums beruht. Sie erklärt sich daraus, daß Al bei höherer Temperatur größere Mengen Cu und Mn in Lösung halten kann als bei tieferer Temperatur. Werden nun solche Legierungen von höherer Temperatur schnell abgekühlt so bleiben diese Teile in Lösung und scheiden sich beim Erwärmen auf  $200^{\circ}$  in fein disperser Form aus und führen durch Blockierung der Gleitebenen zur Härte.



||| Gleitebenen      ° harte Teile  
 niedere Härte      hohe Härte      mittlere Härte

Diese Aushärtung kann bei Stählen zusätzlich zur normalen Härtung auftreten und spielt u.B. bei H 10 auf das später noch eingegangen wird eine wichtige Rolle.

Neben den bisher genannten positiven Eigenschaften des Eisens soll auch eine negative nicht unerwähnt bleiben, nämlich die Neigung zur Korrosion. Die oft gestellte Frage warum rostet und zundet das Eisen so stark?, kann nur dahin beantwortet werden: es muß rosten, denn es kommt in der Natur nicht in metallischer Form vor und der

Gleichgewicht ist der oxydische Zustand, dem das mit großem  
 Energieaufwand zwangsweise in die metallische Form übergeführte  
 Eisen wieder austritt. Hier muß die Kunst des Chemikers und Ingenieurs  
 einsetzen, um durch Überzüge die Berührung mit der Atmosphäre  
 zu verhindern, oder durch Legierungszusätze die Erzeugung fest-  
 haftender, dichtabschließender Oxydschichten herbeizuführen,  
 wie es bei dem hoch wechleren Al in hohem Maße der Fall ist oder  
 evtl. auch durch Benutzung von korrodierenden Mitteln den Angriff  
 herauszusetzen, wobei ich nur an die bei uns viel verwendete Spar-  
 teine erinnern möchte.

In der Anfangszeit der Hochdruckversuche standen als Stähle nur  
 einfache Kohlenstoffstähle mit etwa 0,2 % C entsprechend dem heu-  
 tigen St. 35 zur Verfügung, die aber bei Drücken von 200 at und  
 Temperaturen über 300° durch Wasserstoffangriff zerstört wurden.  
 Hierbei dringt, um diesen schon oft beschriebenen Vorgang nur kurz  
 zu wiederholen, atomarer Wasserstoff in die Rohrwand ein und ver-  
 bindet sich mit dem Kohlenstoff des Eisens zu CH<sub>4</sub> und mit den  
 oxydischen Verunreinigungen zu H<sub>2</sub>O. Diese größeren Moleküle können  
 nicht mehr herausdiffundieren und führen durch ihren Druck zur Auf-  
 lockung des Gefüges und teilweise zu starker Blasenbildung.



Bild 1

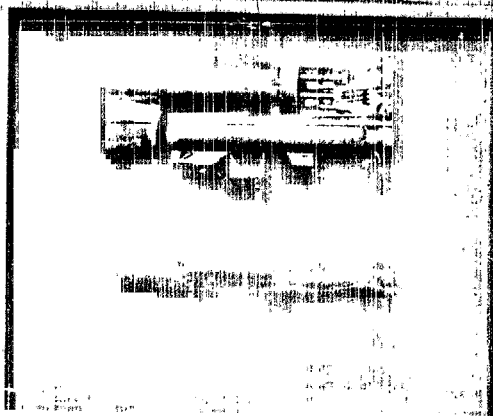


Bild 1a



Der normale C Stahl würde aber auch aus Gründen der Festigkeit bei höheren Drücken und Temperaturen versagen, da man nur bis zu einer gewissen Grenze durch Steigerung der Wandstärke höhere Beanspruchungen aufnehmen kann, während bei extrem hohen Wandstärken die äußeren Schichten praktisch unbeteiligt bleiben.

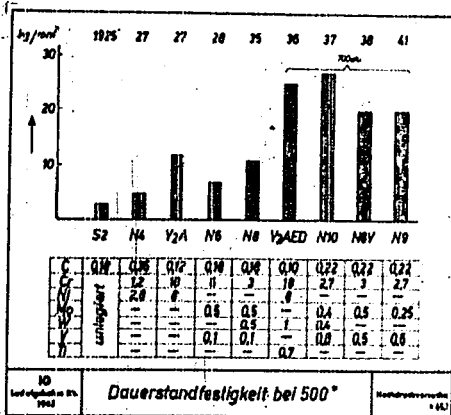
Nach Mises ist die Beanspruchung der Rohrrinnenwand

$$\sigma = \frac{p \cdot r^2 \sqrt{3}}{r^2 - r_0^2}$$

und es sind in der Tabelle die Beanspruchungen für verschiedene Wandstärken aufgeführt.

d <sub>0</sub> mm	d <sub>1</sub> mm	Druck at	σ <sub>max</sub> kg/cm <sup>2</sup>	σ <sub>min</sub> kg/cm <sup>2</sup>	σ <sub>max</sub> / σ <sub>min</sub>
100	190	100	16,7	2,5	20
100	500	"	12,6	"	"
1	500	"	12,1	"	"
1	1000	"	12,1	"	"

Für die Versuche mit 1 000 at oder für Temperaturpaare um 400° wurde dann N 4 eingeführt.



N 4 ist auch nur bedingt wasserstoffbeständig und hat keine besonders hohe Warmfestigkeit. Im Jahre 28 kam dann als erster Cr Ni Stahl N 6 mit völlig ausreichender Wasserstoffbeständigkeit und guter Warmfestigkeit. Er hat ähnliche Festigkeitsteigerung wie Ni zur Folge jedoch ist es viel wirksamer, sodaß 2,5 % Ni durch 0,5 % Cr ersetzt werden können. Bei sehr großen Wandstärken wie bei Ofenmanteln ist allerdings ein gewisser Ni Gehalt nicht entbehrlich, da die Durchvergiftung bei Nickel besser ist.

Cr Ni Stahl 200 Ø Rand 220 Härte Kern 215  
 entsprechender Cr Mo Stahl 200 Ø Rand 250 Härte Kern 210  
 Dann folgten N 8, V 2 A E D, N 10, N 8 V und N 9.

Ausführliche Angaben über Verwendungsbereich, Wärmebehandlung u. s. w. können aus den Normentabellen entnommen werden.

In diesem Zusammenhang noch ein paar Worte über die Namensgebung der Stähle. Da die gleiche Stahlmarke meist von einer großen Zahl von Lieferwerken hergestellt wird, ist es nicht möglich die Firmennamen zu verwenden sondern es wurden interne Werkebezeichnungen geschaffen. Als Beispiel sei der rostbeständige Cr Ni Stahl mit 13 Cr, 9 Ni, 0,1 C angeführt der heute die Bezeichnung E A 1 (rostbeständig, austenitisch) führt und folgende Firmennamen umfaßt.

- 1) Krupp V 2 A normal
- 2) D E W Remanit 1880
- 3) Hötter A S 2
- 4) Röchling Anoxin W
- 5) Rheinmetall Sonnit 8 4
- 6) Ruhrstahl Wironit 812
- 7) Poldihütte A K V
- 8) Silesia Silberit 13/8
- 9) Schüller & Mannmann N A 1

Eine ähnliche Häufung von Firmenbezeichnungen ließe sich für die meisten Stähle, die noch nicht genormt sind, anführen.

Bei der Besprechung des letzten Bildes ist schon mehrfach der Begriff Dauerstandfestigkeit erwähnt worden, der nun noch etwas ausführlicher besprochen werden soll, ebenso wie der noch jüngere Begriff der Zeitstandfestigkeit. Im allgemeinen ist man bestrebt die Bauteile so zu bemessen, daß sie den Beanspruchungen des Betriebes unbegrenzt lange standhalten, man berechnet also auf Dauerfestigkeit. Soweit dies aber für bestimmte Zwecke, ich erinnere dabei nur an Kurbelwellen und ähnlich beanspruchte Teile im Flugzeugbau zu, Abmessungen führt, deren Gewicht nicht tragbar ist, so legt man die Zeitfestigkeit zu Grunde, die je nach Wahl der Zeit erheblich höher liegt, als die Dauerfestigkeit und muß dann nach kürzeren Zeiten die höchst beanspruchten Teile auswechseln. Die Begriffe Dauer- u. Zeitfestigkeit gelten für wechselnde Beanspruchungen durch Biegung oder Torsion. Aber auch bei ruhender Beanspruchung insbesondere bei erhöhten Temperaturen wie z. B. im Dampfkesselbau und der Hochdrucktechnik muß man sich in manchen Fällen mit Rücksicht auf nicht ausreichende Eigenschaften der Werkstoffe mit beschränkter Lebensdauer begnügen oder die Beanspruchungen <sup>durchschnittlich</sup> und Temperatur begrenzen. Während man bei Wechselbeanspruchung die Dauerfestigkeit verhältnismäßig schnell bestimmen kann, da es nur auf die Zahl der ertragenen Lastwechsel und nicht darauf ankommt, ob diese in kürzerer oder längerer Zeit zur Einwirkung kommen, muß der Dauerversuch bei ruhender Last eigentlich über Jahre hinaus ausgedehnt werden. Man hat daher schon seit langer Zeit nach einem abgekürzten Prüfverfahren gesucht, aus dem man möglichst weitgehende Schlüsse auf das wahre Verhalten, die echte Dauerstandfestigkeit ziehen könnte. Man geht hierbei so vor, daß man die Zerreißfahigkeit bei der Versuchstemperatur durch eine gleichbleibende Last beansprucht und laufend mit Feinmessgeräten die Dehnungen des Stabes mißt. Wenn während dieses

Zeit in der 25 - 35 Stunde die Dehngeschwindigkeit 1/1000 %/ Stunde nicht überreitet und die bleibende Dehnung nach Beendigung der Versuchszeit von insgesamt 45 Stunden nicht mehr als 0,2 % beträgt, so bezeichnet man die Beanspruchung in  $\text{kg}/\text{mm}^2$  bei diesem Versuch als Dauerstandfestigkeit.

Diese gefundenen Werte sind durchaus reproduzierbar und durch das verhältnismäßig kurze Prüfverfahren, das ja für jede Stahlorte bei jeder Temperatur mit verschiedenen Lasten ausgeführt werden muß, um die Grenzbeanspruchung zu finden, war es im Laufe der Jahre möglich die warmfesten Stähle zu immer höheren Dauerstandfestigkeiten zu bringen. Dieses Verfahren setzt jedoch voraus, daß die während der Versuchszeit gemessene Dehnung wirklich im Laufe der Zeit zum Abklingen kommt. Die Festigkeitsabhängigkeit von der Belastungsdauer tritt bei Stahl oberhalb von 300° deutlicher zum Ausdruck, während man bis zu dieser Temperatur die im Kurzversuch bestimmte Streckgrenze oder Zugfestigkeit als Berechnungsgrundlage verwenden kann.

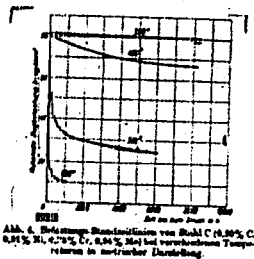


Abb. 4. Beziehung zwischen der Zeitdauer und der Streckgrenze von Stahl C (0,25% C) bei verschiedenen Temperaturen in metrischer Darstellung.

Ende 3

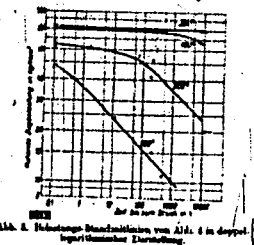


Abb. 5. Beziehung zwischen der Zeitdauer und der Streckgrenze von Stahl C (0,25% C) bei verschiedenen Temperaturen in metrischer Darstellung.

Man erkennt wie mit steigender Versuchstemperatur die Abhängigkeit der Festigkeit von der Belastungsdauer stark zunimmt, könnte aber bei Darstellung der Kurven, im metrischen System, den Eindruck gewinnen, daß nach einer bestimmten Zeitdauer ein Beharrungsstand

eintritt. Trägt man aber die Belastungs-Standszeitlinien in doppelt logarithmischem Maßstab auf, so erkennt man deutlich, daß auch nach Zeiten von mehr als 10 000 Stunden ein weiteres Absinken fort dauert.

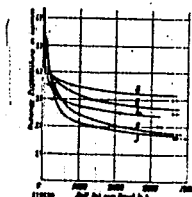


Abb. 6. Belastungs-Standszeitlinien von Stählen verschiedener Zusammensetzung bei 500 °C in metrischer Darstellung.

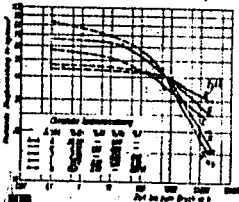


Abb. 7. Belastungs-Standszeitlinien von Abb. 6 in doppelt logarithmischer Darstellung.

Bild 6 zeigt die Belastungs-Standszeitlinien verschiedener Stähle bei 500°

V 2 A H liegt erst am tiefsten, dann am höchsten, da keine Gefügeumwandlung eintritt. (Das Gefüge ist schon bei Raumtemperatur austenitisch d.h. kubisch flächenzentriert wie  $\gamma$ -Eisen)

N 9 liegt zunächst am höchsten, sinkt aber am stärksten ab.

Man sieht also, daß die Zeitabhängigkeit der Festigkeit von Stählen verschiedener Zusammensetzung bei gleicher Temperatur sehr verschieden sein kann und ein zunächst schlechter erscheinender Stahl auf die Dauer besseres Verhalten zeigt. Es sind deshalb seit mehreren Jahren Versuche im Gange die wahre Dauerstandfestigkeit durch Fortsetzung der Belastung bis zum Bruch oder die Zeitstandfestigkeit für bestimmte Zeiten festzulegen.

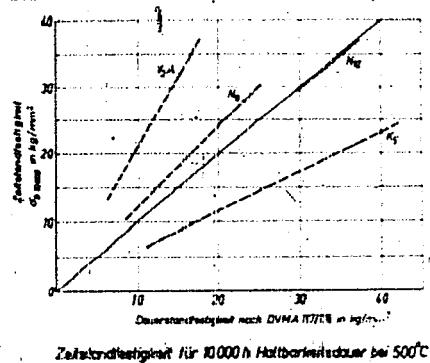


Bild 5

In diesem Bild ist die im Dauerversuch ermittelte Zustandfestigkeit für 10 000 Stunden mit der Dauerstandfestigkeit nach dem abgekehrten Prüfverfahren verglichen, und man erkennt, daß sich V 2 A viel besser verhält, als es der verkürzte Versuch vermuten läßt, dagegen ein Stahl der etwa unserem früheren Schraubmaterial K 5 entspricht (0,2 C, 1 Cr, 1 Mo, 0,07 V) schlechter ist. N 10 ergibt nach beiden Versuchsmethoden die gleichen Werte. Das im 10 000 St. Versuch noch recht günstige Verhalten von N 10 erfährt aber dadurch eine starke Verminderung seines Wertes, daß es zumindest beim Zerreißversuch also im einachsigen Spannungszustand bei hoher Dauerbeanspruchung versprödet und fast ohne Verformung bricht.

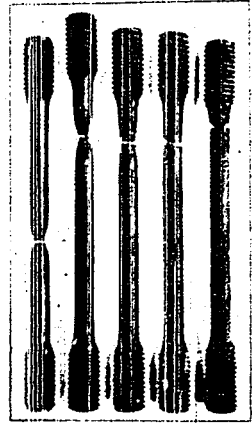


Bild 6

Material: N 10, V 2 A, K 5, N 10, K 5  
 Zustandfestigkeit: 10000 h, 10000 h, 10000 h, 10000 h, 10000 h  
 Zugfestigkeit: 10000 kg/cm<sup>2</sup>, 10000 kg/cm<sup>2</sup>, 10000 kg/cm<sup>2</sup>, 10000 kg/cm<sup>2</sup>, 10000 kg/cm<sup>2</sup>  
 Bild 6: Veränderung von Bruchzustand und Dauerstandfestigkeit mit unterschiedlichen Oberflächen bei 500°C  
 des Stahl N 10, V 2 A, K 5, N 10, K 5  
 und 10000 h

Wenn auch beim dreiseitigen Spannungszustand als Rohr unter innerem Überdruck und den geringeren Beanspruchungen unserer Betriebsverhältnisse diese Versprödungsneigung noch nicht so stark zum Ausdruck gekommen ist, bedeutet sie doch eine nicht zu verachtende Gefährdung. Die Erklärung liegt darin, daß das Kriechen des Stahles entweder durch Gleitung innerhalb der Kristalle oder durch Abwanderung der Atome an den Korngrenzen erfolgt. Die hohe Festigkeit von H 10 beruht nun neben dem normalen Vergütungseffekt aller legierten Stähle auf einer Aushärtung wie beim Duraluminium. Durch 1 stündiges Halten bei 1050° (andere Stähle kurz bei 900 - 950°) gehen die schwer löslichen Vanadin karbide in Lösung, bleiben bei schneller Luft oder Ölabkühlung gelöst und scheiden sich beim Anlassen auf etwa 650° mikroskopisch fein verteilt aus, und führen so, wie früher gezeigt, durch Blockierung der Gleitebenen zu einer hohen zusätzlichen Verfestigung, da die Betriebstemperaturen zu niedrig sind um schon eine Zusammenballung der Karbide und dadurch ein Erweichen zu bedingen.

Versucht man aufgrund der bisherigen Langzeitversuche dem Konstrukteur Berechnungsgrundlagen zu geben, so muß man als Belastungsgrenzen auch die Zeitdehnprozente kennen, das heißt die Belastungen, die keine höhere Verformung als 0,2 % bedingen, denn dieser Wert ist in praktisch allen Fällen tragbar.

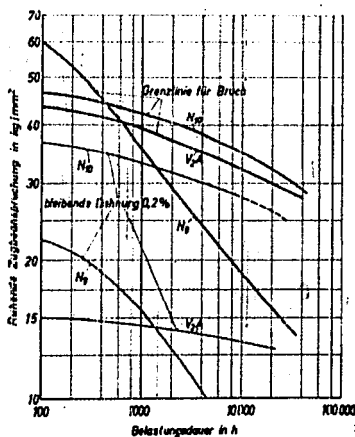


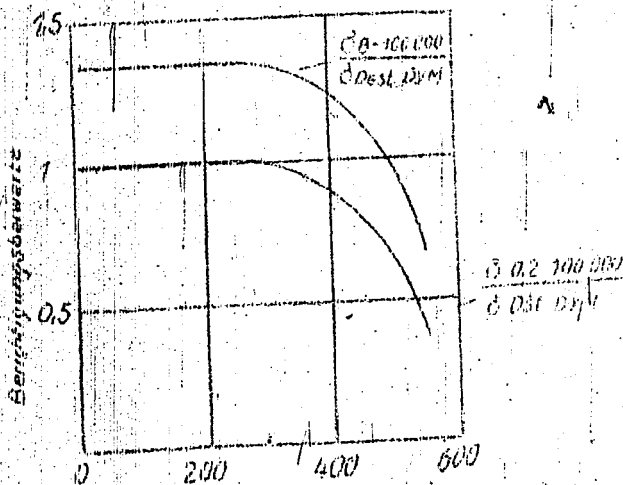
Bild 7

Zeigt neben der Bruchgrenze die 0,2 % Zeitdehngrenzen für 3  
wasserzählendsten Stähle.

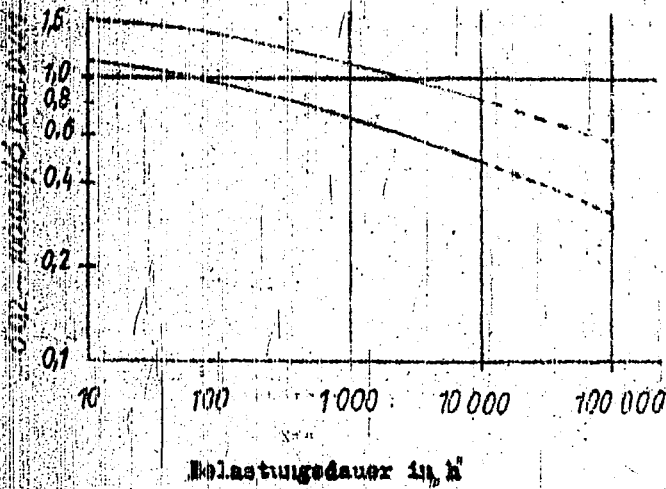
V 2 A B mit verhältnismäßig niedrigen Anfangswerten aber abnehm-  
flachen Kurvenverlauf, N 9 mit guten Anfangswerten aber raschem Abfall  
und N 10 mit höchstem Anfangswert und mittlerem Abfall aber mit der  
schon erwähnten Versprödungsneigung. Das zuerst in Wahlheim ver-  
wendete V 2 A E D mit Zusatz von 1 % W würde etwa wie N 10 beginnen  
und voraussichtlich den flachen Kurvenverlauf wie V 2 A B zeigen,  
wäre also wohl der ideale Werkstoff, der aber zur Zeit wegen der  
hohen Legierungsgehalte nicht einsetzbar ist.

Die Zeitdehngrenze liegt bei den 3 angeführten Stählen zwischen  
300 u. 400 St. etwa in gleicher Höhe wie die DVM Dauerstandfestig-  
keit.

Da es nicht möglich ist für alle Stähle Dauerversuche über mehrere  
Jahre durchzuführen, wird man versuchen diesen wenigstens für  
bestimmte Gruppen Berichtigungsbeiwerte zu ermitteln, mit deren  
Hilfe man die Zeitdehngrenze für 100 000 St. aus der DVM Dauer-  
standfestigkeit abschätzen kann.



Das Bild das nur eine schematische Darstellung gibt, läßt erkennen, wie stark Zeitstandfestigkeit und Zeitdehngrenze von der Temperatur abhängig sind. Besonders stark ist auch die Abhängigkeit von der Zeit.



Streckbereich des Berichtigungskoeffizienten bei 500° für verschiedene Stähle.



TITLE PAGE

2. Fluorwasserstoff in der organischen  
Chemie.  
Hydrogen fluoride in organic  
chemistry.

Frame Nos. 15 - 22

14.4.1944 Fr/Eb

Beobachtungen

2) Fluorwasserstoff in der organischen Chemie.

15

(Referat, gehalten am 14.4.1944 im Colloquium, Bau 1).

1.2. unter Benützung des Artikels: Wiechert, Verwendung von Fluorwasserstoff für organisch-chemische Reaktionen. (Chemie, 56, Nr. 49/50, S. 333 ff., 1943).

Wie allgemein in den Hauptgruppen des periodischen Systems, so tritt auch in der 7. Gruppe, der Gruppe der Halogene, das erste Element, hier das Fluor, den anderen Elementen gegenüber eine gewisse Sonderstellung ein.

Es tritt es in seinen Verbindungen niemals elektropositiv auf. Seine H-Verbindungen, der HF ist in wässriger Lösung bedeutend weniger dissoziiert als die anderen Halogenwasserstoffe, was an scheinbaren Dissoziationsgrad, dem Leitfähigkeitsquotienten  $\lambda/\lambda_0$  erkennbar ist:

	HF	HCl	HBr	HJ	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
$\lambda/\lambda_0$ in 0,1 n-Lösung	10%	92,6%	93,5%	95%	59%

Die Halogenwasserstoffe sind leicht zu verflüssigende Gase

	HF	HCl	HBr	HJ
EP	19,54°	-84,9°	-66,8°	-35,4°

von denen wieder der HF den höchsten Siedepunkt hat.

Wenn auch alle Halogene sich durch grosse Reaktionsfähigkeit auszeichnen, so ist doch das elementare F das reaktionsfähigste aller Elemente. Der Grund für diese Reaktionsfähigkeit der Halogene liegt zum Höchst einmal in der Neigung ihrer Atome, in einfach negativ geladene Ionen überzugehen. Die Elektronenaffinitäten, d.h. die Energiebeträge, die durch Anlagerung eines Elektrons an ein freies Atom verfügbar werden, sind bei allen Halogenen positiv.

Elektronenaffinität ( $X + e = X^-$ ) kcal/g Atom	F	Cl	Br	J
	95,3	86,5	81,5	74,2

Ein weiterer Grund für die grosse Reaktionsfähigkeit der Halogene ist der verhältnismässig geringe Arbeitsaufwand, der für die Aufspaltung ihrer Moleküle in Atome benötigt wird.

Dissoziationsarbeit ( $X_2 \rightarrow 2X$ ) kcal/Mol	HF	HCl	HBr	HJ
	64,4	57,0	54,24	35,40

Die Normalpotentiale, die ein Mass für die Energiebeträge sind, die durch den Übergang der Halogene aus dem Zustand doppeltatomiger Moleküle in den Zustand einfach negativ geladener elektrolytischer Ionen frei werden, sind bei allen Halogenen positiv.

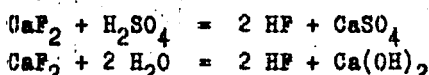
Normalpotential in V (bez. a. die n-H-Elektrode bei 18°)	F	Cl	Br	J
	2,8	1,36	1,08	0,58

Der in wässriger Lösung nur wenig dissoziierte HF besitzt zum Unterschied von den anderen Halogenwasserstoffen die Neigung, saure Salze vom Typus  $H^+HF_2^-$ , Metallhydrogenfluoride, zu bilden. Das K-Hydrogen-

20578

fluorid  $\text{KHF}_2$ , ist ein bequemer Ausgangsstoff für die Herstellung von wasserfreiem HF im Laboratorium. Es gibt durch Erhitzen bei  $400^\circ$  HF ab. Bei  $504^\circ$  sind etwa 30% entwichen.

Im Grossen wird HF durch Umsetzung von Flußspat mit conc. Schwefelsäure hergestellt. Weniger Bedeutung kommt der Umsetzung von Fluoriden mit Wasserdampf bei hoher Temperatur und Unterdruck zu.



Von großer Wichtigkeit ist die richtige Trocknung des HF. Da die üblichen Trockenmittel für Gase, wie  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{CaCl}_2$  oder  $\text{P}_2\text{O}_5$  nicht anwendbar sind, muss man bei der Herstellung im Labor von sorgfältig getrocknetem  $\text{KHF}_2$  ausgehen. In der Technik leitet man nach einem I.G. Patent den rohen HF in  $\text{SO}_2$ -haltige Schwefelsäure ein, die HF,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{SO}_2$  und Fluorsulfonsäure leicht löst,  $\text{SF}_4$  und  $\text{SO}_2$  ungelöst lässt. Beim Erhitzen der Wäsche auf  $60-100^\circ$  wird HF frei, der höchstens noch Spuren  $\text{SO}_2$  enthält. Eine elegante Trockenmethode für HF besteht nach einem andern I.G. Patent in der Zumischung von elementarem F, der sich mit dem Wasser zu HF umsetzt.

Für exaktes Arbeiten mit HF sind nur Platin- oder Pt-Au-Geräte geeignet. Silber wird merklich gelöst. Von unedlen Metallen ist Kupfer einigermaßen widerstandsfähig. Beschränkt verwendbar sind: V<sub>2</sub>A, Sinterkorund, Paraffin und blasenfreies Quarzglas. Die Technik verwendet Nickel, Al, Monelmetall, Schmiedeeisen sowie Cr-, Mo- und Ni-Stähle.

Für viele der im Folgenden behandelten Reaktionen ist Wasserfreiheit günstig, wenn nicht notwendig, in einigen Fällen können aber auch kleine Mengen Wasser katalytisch wirken.

Wischert. (Die Chemie 56, Nr. 49/50, 1944) behandelt als erste Reaktion die Fluorierung. Obwohl die Anlagerungstendenz der Halogenwasserstoffe an Alkene (olefinische Doppelbindung) vom HJ zum HCl abnimmt und die HF-Anlagerung für unwahrscheinlich gehalten wurde, liessen sich Alkylfluoride darstellen.

Aus Äthylen, Propylen und Cyclohexen konnten von Grosse und Linn Äthylfluorid, 1-Propylfluorid und Cyclohexylfluorid hergestellt werden, wobei die Anwesenheit von Ni, Cu, Al,  $\text{BF}_3$  und Stahl die Reaktionen unbeeinflusst liessen. Die Fluoride von Zn, Al, Mn, Cu, Fe werden aber andererseits als Katalysatoren empfohlen (Du Pont). Neben den Alkylfluoriden bilden sich aber meist noch Polymere, deren Menge mit der Temperatur zunimmt. Daher wird bei  $-25$  bis  $-50^\circ$  gearbeitet. Bei Katalysatorzusatz kann bei höheren Temperaturen, 100 bis  $250^\circ$ , gearbeitet werden.

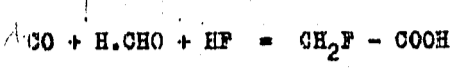
Von der U.O.P. (Grosse, Wackher und Linn) sind ferner noch sek. Butyltert. Butyl- und tert. Amylfluorid aus 1-Buten, 1-Butylen und Trimethyläthylen dargestellt worden.

Als reaktionsfördernd für die genannten Anlagerungen werden von verschiedenen Seiten (Du Pont, U.O.P., Standard) Überdruck bei erhöhter Temperatur, Lösungsmittelzusatz (Hexan,  $\text{CCl}_4$ , Methylchlorid) oder Cl-Zusatz angeführt. In letzterem Fall dürfte sich zuerst die Cl-Verbindung bilden, die dann mit HF umgesetzt wird. Verbindungen mit olefinischer Doppelbindung, in deren unmittelbarer Nähe eine Carbonylgruppe enthalten ist, werden durch HF weder polymerisiert, noch lagern sie ihn an (s.B. Allylalkohol oder Zimtsäure), hingegen reagieren andere O-hal-

tigen Verbindungen, wie Rhizinus-, Öl-, Undecylensäure und Oleinalkohol mit HF (I.G. Patente).

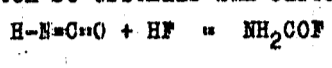
An Dreifachbindungen kann ebenfalls HF angelagert werden, wobei ohne Aufspaltung meistens gesättigte F-Verbindungen erhalten werden. Es ist jedoch auch möglich, nur 1 Mol HF anzulagern. Aus Acetylen erhält man sowohl Äthyliden- wie Vinylfluorid. In der Gasphase wird ein Katalysator aus Hg-Halogenid oder -Oxyd auf Kohle verwendet.

Ein neues Verfahren der HF-Anlagerung wurde bei Du Pont entwickelt.

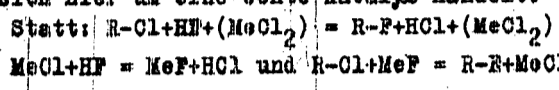


In molare Mengen HF und H.CHO wird überschüssiges CO bei 160° und 750 at eingeleitet, wobei für äußerste Wasserfreiheit gesorgt werden muss, weil sonst Oxysäure entstehen.

HF kann auch an Mehrfachbindungen zwischen C und N angelagert werden. Minhard und Betz kondensierten bei -80° Cyansäure in eine HF-Ätherlösung und gelangten so erstmals zum Carbaninsäurefluorid.



Der Austausch anderer Halogenatome gegen F ist meist nur in Gegenwart von Schwermetallhalogeniden möglich, wobei es aber zweifelhaft ist, ob es sich hier um eine echte Katalyse handelt.



Im Laboratorium arbeitet man mit AgF, das durch Eintragen von Ag<sub>2</sub>O in HF erhalten wird. Zu dieser Lösung fügt man dann das Alkylchlorid. Es bildet sich Alkylfluorid und AgCl (Fredenhagen). Nach Henne erfolgt die Darstellung von Alkylfluoriden durch Einleiten von HF in die Suspension von Alkylhalogenid und HgO.

In der Technik benutzt man vorwiegend Schwermetallfluoride und Antimonfluoride. CrF<sub>3</sub> als echter Katalysator. Allein, ohne HF, kann es kein F übertragen. Alkylchlorid und HF werden über ein Gemisch aus Kohle und 5 bis 15% CrF<sub>3</sub> und etwas Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> geleitet, bei 350 bis 550°. Der Mordierungsgrad steigt mit der Temperatur und der HF-Menge. Führend auf diesem Gebiet ist die Kinetic Chemicals Corp., die die Reaktion in Gas- und in flüssiger Phase durchführt.

In der Gasphase werden Chloride und Fluoride folgender Metalle benutzt: Na, Cu, Ag, Ca, Cd, Zn, Hg, Pb, V, Sb, U, Mn, Fe, Ni, Co und Pt. Die Metalle sind auf oberflächenaktiven Trägern niedergeschlagen.

In der flüssigen Phase dient ein Sb-Chlorofluorid als Katalysator. Bei der Fluorierung von Bromiden ein SbBr<sub>3</sub>.

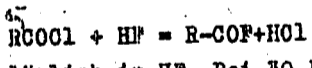
Einige Darstellungsmöglichkeiten sind:

- COCl<sub>4</sub>+Kohle+CuCl<sub>2</sub> (FeCl<sub>3</sub>) bei 250° (150°) = 82% (88%) CFCl<sub>3</sub>+CF<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>
- CHCl<sub>3</sub>+Tierkohle bei 300° = 10% CF<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>+60% CHCl<sub>2</sub>F
- COCl<sub>4</sub>+Sb-Katalysator bei 60° = 36% CFCl<sub>3</sub>+54% CF<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>
- CHCl<sub>3</sub>+Sb-Katalysator bei 18-20° = 1% CF<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>+70% CHCl<sub>2</sub>F

In flüssiger Phase stört Wasser die Reaktion sehr. Durch Zusatz von SiF<sub>4</sub> zum HF wird dieser Uebelstand vermieden. SiF<sub>4</sub> wirkt wie ein Trockenmittel.

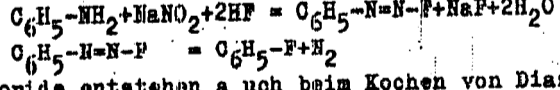
Bei Ersatz des Cl in der Trichlormethyl-Gruppe kann man aber auch ohne Katalysator arbeiten, also mit HF allein. Diese Arbeitsweise hat verschiedene Vorteile. Einmal ist sie sauberer, da Sb-Halogenid zu Verharbungen führen kann. Dann ist auch die HF leichter wiedergewonnen als Sb-Halogenid.

Am leichtesten erfolgt der Austausch von Cl gegen F bei Säurehalogeniden:

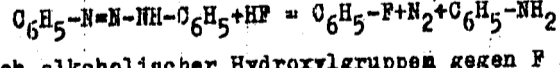


HCl ist vollkommen unlöslich in HF. Bei 30 bis 40° entweicht auch der überschüssige HF.

Aromatisch gebundenen Halogen kann durch keine der geschilderten Methoden gegen F ausgetauscht werden. Zu Arylfluoriden gelangt man jedoch über die Diazoniumfluoride (I.G.).

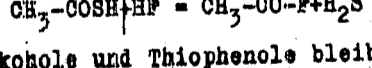


Arylfluoride entstehen auch beim Kochen von Diazoaminverbindungen mit HF

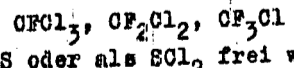


Austausch alkoholischer Hydroxylgruppen gegen F ist bei Anwendung von Katalysatoren ebenfalls möglich. So konnten Methyl- und Äthylfluorid aus den entsprechenden Alkoholen hergestellt werden.

Gewisse S-haltige Verbindungen reagieren stürmisch mit HF unter H<sub>2</sub>S-Entwicklung:



Thioalkohole und Thiophenole bleiben unverändert. Aus CS<sub>2</sub> erhält man mit HF, Halogen und Schwermetallhalogenid, je nach den Versuchsbedingungen



wobei der S als H<sub>2</sub>S oder als SCl<sub>2</sub> frei wird.

Einige Cycloparaffine werden durch HF aufgespalten. So erhält man aus Cyclopropan 1-Propylfluorid neben polymeren Produkten.

HF als Lösungsmittel. Das Lösungsvermögen von flüssiger HF ist ungewöhnlich gross. Allgemein kann man sagen, dass sich alle Stoffe lösen, die O oder S in irgend einer Bindungsform enthalten, wahrscheinlich unter Bildung von Oxonium- oder Sulfoniumverbindungen. Basische Stoffe bilden Salze. Alle diese Addukte dissoziieren in Ionen, wobei ein komplexes organisches Kation und als Anion immer das F<sup>-</sup> auftritt. Charakteristisch für HF als Lösungsmittel ist, dass die betreffenden Stoffe sich sehr gut oder sehr schlecht lösen. Mittlere Löslichkeit kommt fast nicht vor.

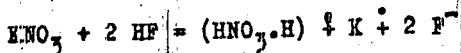
Praktisch unlöslich sind aliphatische Kohlenwasserstoffe. Aromatische können bei 15° bis zu rd. 3% in Lösung gebracht werden. Interessant ist, dass die Löslichkeit aromatischer Kohlenwasserstoffe in HF durch Zusatz von Schwermetallsalzen (Hg-CN und Hg-Azid, Ag-Azid und AgF) weitgehend erhöht werden kann. Auf 1 Mol Schwermetallsalz gehen 4 Mol Kohlenwasserstoffe in Lösung, vermutlich unter Komplexbildung.

Aliphatische Kohlenwasserstoffe und Diphenyl werden durch Schwermetallsalze in der Löslichkeit nicht beeinflusst.

**Fluorierungen.** Mit elementarem F reagieren viele organischen Verbindungen sehr lebhaft. Wenn man im Dampfzustand nicht fluorieren kann und in flüssiger Phase arbeiten muss, hängt die Durchführbarkeit der Reaktion von der F-Festigkeit des Lösungsmittels ab. Die Zahl der gegen F unempfindlichen Verbindungen ist klein, selbst CCl<sub>4</sub> wird bei 0° von F angegriffen, sodass man neben fluorieren noch chlorierte Produkte erhält. Neben perfluorierten Kohlenwasserstoffen ist HF ein brauchbares Lösungs- und Dispergierungsmittel für Fluorierungen (Du Pont). Fast alle organischen Verbindungen können so in homogener oder heterogener Phase fluoriert werden. Wasserfreiheit ist unbedingt notwendig, da sonst durch Osenbildung Zerstörung der organischen Substanz stattfindet.

**Nitrierungen** lassen sich nach Simons mit einer Lösung von wasserfreier Salpetersäure in HF oder, weit einfacher, nach Fredenhagen mit einer Lösung von KNO<sub>3</sub> in HF durchführen.

KNO<sub>3</sub> zerfällt beim Lösen in HF in Ionen nach folgendem Schema:



Vermutlich dissoziiert wasserfreie Salpetersäure in HF unter Bildung des gleichen komplexen Kations.

Alle basischen Verbindungen werden nitrirt, indem man einfach ihre Nitrate in HF löst oder suspendiert. Die Nitrierungen verlaufen sehr schonend bei 0°.

**Sulfurierungen** führt Simons, analog den Nitrierungen, durch Auflösen von conc. Schwefelsäure in HF und Erhitzen dieses Gemisches mit der zu sulfonierenden Verbindung in der Bombe durch.

Die Menge Sulfonsäure und neutrales Sulfon hängt von der Reaktionstemperatur ab.

Bei 85 bis 95° erhält man aus Benzol 75% Benzolsulfonsäure und weniger als 1% Diphenylsulfon. Bei 140 bis 150° erhält man dagegen 40% Diphenylsulfon.

Mit einer Lösung von K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in HF kann man ebenfalls sulfonieren, nur ist die Reaktionstemperatur höher als bei der Nitrierung. Benzol wird bei 0° nitrirt, aber erst bei 100° unter Druck sulfoniert. Das wirksame Prinzip dürfte Fluorsulfonsäure, SO<sub>2</sub> (OH) F, sein.

#### Molekelabbau durch HF.

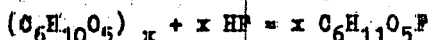
Halogen-Kohlenwasserstoffe spalten bei der Fluorierung mit HF gelegentlich Halogenwasserstoff ab, unter Ausbildung olefinischer Doppelbindungen.

Säureanhydride der Paraffinreihe werden durch HF in Säurefluorid und Säure gespalten. Cyclische Säureanhydride werden nicht gespalten.

Durch wasserfreien HF werden Ester nicht verseift. Bei Gegenwart von Spuren Wasser erfolgt aber die Verseifung sehr leicht.

Äther und Thioäther können durch HF nicht gespalten werden, dagegen zeigt die glukosidische Ätherbindung ein anderes Verhalten.

Von Fredenhagen wurde festgestellt, dass HF grosse Mengen Cellulose sofort auflöst. Aus der Lösung konnte Glukose in quantitativer Ausbeute erhalten werden. Der Abbau erfolgt nach folgendem Schema:



d.h. die Cellulose wird sofort in Glukosylfluorid übergeführt.

Die Verwendung von HF zur Holzverzuckerung war nach diesen Beobachtungen naheliegend (Verfahren von Fredenhagen, Helferich und I.G.)

Da die Verzuckerung sich mit steigendem Wassergehalt verlangsamt, muss das Holz vorgetrocknet werden. Bis zu 2 % Wasser sind unschädlich. Die Zuckerausbeute beträgt 65 % des trockenen Holzes. Statt von Holz kann man natürlich auch von Stroh, Schilf oder Kartoffelkraut ausgehen. Da das Lignin beim HF-Aufschluss ungelöst zurückbleibt, und der Aufschluss bequem und schnell durchzuführen ist, wurde auf dieser Grundlage ein Lignin-Bestimmungsverfahren entwickelt. Auch ist HF ein sehr gutes Reagens zur Lignin-Darstellung.

#### Molekelaufbau durch HF.

Ungesättigte Mehrfachverbindungen werden, falls keine Anlagerung eintritt, durch HF zu hoch aggregierten Stoffen polymerisiert. Allgemein reagieren diese Stoffe sehr schnell, wobei sie möglichst hoch aggregiert werden. Niedrigere Polymerisationsgrade erreicht man bei Verwendung von Lösungsmitteln. Polymerisiert werden z.B. Amylen, Butadien, Isopren, Dipenten, Styrol, Inden, Pyrrol, Thiophen, Thionaphthalin und Piperlylen.

Styrol gibt bei  $-10^{\circ}$  in flüssigem HF sofort spröde, hellgelbe Polymerisate. In Benzol gelöst aber weisse, plastische Massen.

Polycumarone werden, ausser durch Druckerhöhung, mit Katalysatoren wie  $BF_3$  oder Schwermetallhalogenid erhalten.

Ungesättigte Fette werden ähnlich wie bei der Erhitzungspolymerisation aggregiert. Aus Mohn-, Rhusinus- und Leinöl erhält man Produkte mit Faktiseigenschaften oder Standöl. Kautschuk quillt in flüssigem HF stark, wobei er hart und brüchig und zuletzt gelb wird. Die Masse ist thermoplastisch und kann zu säure- und alkalifesten Lacken, sowie zu Filmen verarbeitet werden. In Lösungsmitteln wie p-Cymol und Benzol erhält man weissliche Pulver, die in Benzin, Benzol und chlorierten Kohlenwasserstoffen löslich sind.

Unpolymerisierbar sollen nach Klatt solche Verbindungen sein, die unmittelbar an der Doppelbindung ein O-Atom enthalten, das mit HF Oxoniumverbindungen bilden kann (Zimtsäure, Allylalkohol).

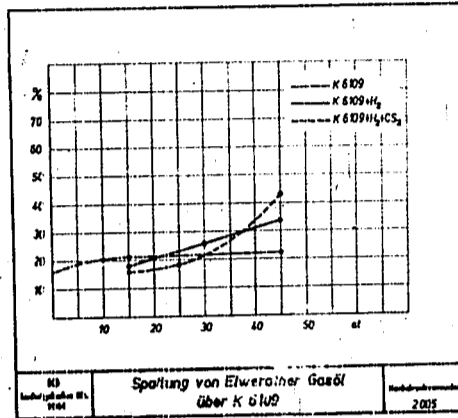
Ester- und Ätherbildungen verlaufen im allgemeinen schlecht. Dagegen ist HF für die Alkylierung von grosser Bedeutung und als Ersatz für  $H_2SO_4$  sogar in die Technik eingeführt worden (Fischer, U.O.P.). Gegenüber der Schwefelsäure hat er den Vorteil, dass keine teerigen Rückstände gebildet werden, dass er leicht wiedergewonnen ist, und dass die Reaktionsprodukte leicht und sauber aufzuarbeiten sind. Für den Mechanismus der Alkylierungsreaktion nahm man früher an, dass zu-

erst Alkylfluoride gebildet würden. Dagegen spricht, dass Olefine besser alkylierend wirken als Alkylfluoride. Wahrscheinlich gibt HF ein Proton ab, wodurch ein positives organisches Jon auftritt. Dieses komplexe Kation lagert sich z.B. an den Benzolkern an.

HF als Katalysator.

Dieses Gebiet hat Wiechert in seinem Referat nicht erwähnt, es fällt auch nicht unmittelbar unter das von ihm gewählte Thema. In dem grundlegenden I.G.-Patent von Pier, Simon und Jacob wurde die vorzügliche katalytische Wirksamkeit der Fluorwasserstoffsäure für die spaltende Druckhydrierung bekannt. Die Aktivierung von Bleicherden mit Fluorwasserstoff zeigte überraschende Erfolge von grösster technischer Bedeutung. Es konnte nachgewiesen werden, dass die katalytische Wirksamkeit der HF-Behandlung gerade unter H<sub>2</sub>- und H<sub>2</sub>S-Druck zu Tage tritt.

Bei der Mittelölsplattung über HF-behandelte Bleicherde (K 6109) tritt bei Abwesenheit von Wasserstoff im Druckgebiet 0 bis 45 atü keine Erhöhung der Spaltung ein. Arbeitet man jedoch unter Wasserstoffdruck, so wächst mit zunehmendem Druck auch die Spaltung. Bei Zusatz von H<sub>2</sub>S zum Wasserstoff beobachtet man im Druckgebiet bis 30 atü eine deutliche Giftwirkung des H<sub>2</sub>S, die aber bei weiter zunehmendem Druck nicht nur verschwindet, sondern den H<sub>2</sub>S zu einem ausgezeichneten Spaltkatalysator werden lässt. (s. Kurvenbild)



Für die Vorgänge, die sich bei Verwendung HF-behandelter Katalysatoren bei der Hochdruckhydrierung abspielen können, sind möglicherweise noch die folgenden Schwefel-Fluor-Verbindungen von Interesse:



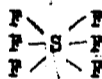
Dischwefelfluorid



Schwefeldifluorid



Schwefeltetrafluorid

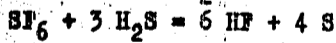


Schwefelhexafluorid



Dischwefeldekfluorid

Das Schwefelhexafluorid wird beim Erhitzen im O- oder H-Strom nicht verändert. Durch H<sub>2</sub>S erfolgt aber in der Hitze Zersetzung nach:



TITLE PAGE

3. Aufheizprobleme in der Sumpfphase  
unter Berücksichtigung der  
Wärmepumpe.

Preheater problems in the sump-  
phase with special consideration  
of the thermal pump.

Frame Nos. 23 - 43



Zurück an

HOCHDRUCKVERSUCHE Vorzimmer Dir. Dr. Pier

Bl. 1

22. März 1944 Scha/Fe

Colloquium - Bericht 24.3.44

③ Aufheizprobleme in der Dampfphase unter Berücksichtigung  
der Wärmepumpe.

23

Ich darf Ihnen über Aufheizprobleme in der Dampfphase unter Berücksichtigung der Wärmepumpe berichten. Die Aufheizung unserer Dampfphase-Ausgangsprodukte, in erster Linie des Steinkohlebreies, speziell aber die Aufbringung der Spitzenwärme im Gasvorheizgerät, ist mit das erste technische Problem in der Hydrieranlage überhaupt; und da in den letzten beiden Jahren hier sehr unangenehme Überraschungen auf der Materialseite auftraten, so ist es erklärlich, daß nur jetzt gerade diesem technischen Gebiet auch ein erhöhtes Augenmerk geschenkt wird. Ich darf Ihnen daher zunächst die Entwicklung der Aufheizung der Steinkohlekohler bis zum gegenwärtigen Stand vorführen, um Ihnen dann anschließend zeigen zu können, ob und wie die Wärmepumpe in die Hydrierung eingesetzt werden kann.

Die Grundelemente, mit denen wir in Großen die Ausgangsprodukte aufheizen, sind der Bündelwärme-Austauschapparat, kurz Regenerator genannt, und die Haarnadel. Da diese Grundelemente in den nächsten Bildern immer in schematischer Darstellung wiederkehren und einigen Kollegen diese technischen Begriffe fremd sein dürften, zeige ich Ihnen im ersten Bild einen solchen Regenerator im Schnitt und eine Haarnadel in der Ansicht. Ein Rohrbündel ist in einem Hochdruckmantel eingebaut und besteht aus etwa 200 kleinen Röhren von 14 mm I. W., die oben und unten in Böden zusammengefaßt sind. Auf die technischen Einzelheiten, wie Abdichtung nach außen, soll hier nicht eingegangen werden. In die Röhren herum strömt nun das aufzuheizende Gut, also der Kohlebrei, einschließlich Wasserstoff. Durch die Röhren strömt das die Ofen verlassende und abzukühlende Produkt, also das Destillat und Wasserstoff im Gegenstrom zum Brei. In den künftigen Darstellungen ist - aus Gründen der besseren Übersicht - der Regenerator auseinander gezeichnet, und zwar der Hinweg vor den Ofen und der Rückweg des jeweiligen Regenerators nach den Ofen. Die Spitzenwärme wird in einem geschützten Vorheizgerät mitgeteilt, das aus vielen solcher Haarnadellelementen besteht. Diese Feuer-gase geben ihre Wärme an den im Rohr strömenden meist stark vorerwärmten Brei + Wasserstoff ab. Da die Niederdruckenergie die Wärme an eine gleichgroße Fläche schlechter übertragen als der innen strömende Brei + Hochdruckwasserstoff, ist die Außenfläche durch Rippen stark vergrößert. Nur nebenbei sei bemerkt, daß eine solche Haarnadel für 700 at rund 7 t wiegt und RM 25 000,- kostet.

Ich will Ihnen nicht die Wärmeübergangs-gleichung vorführen, mit deren Hilfe wir die Dimensionen unserer Wärmeaustauschapparate optimieren, sondern möchte nur einen Factor herausgreifen, und zwar die Viskosität, die für den Wärmeübergang unserer Produkte an die Rohrwand und umgekehrt von einer Rohrwand an diese Produkte ausbleibend ist. Das eigentliche Verhalten der Viskosität von Steinkohlebrei macht uns anfänglich große Schwierigkeiten. In dieser Kurve ist der typische Verlauf eines etwa 50%igen Steinkohlebreies, mit also 42% Reinkohle, dargestellt. Der Steinkohlebrei zeigt bei druckloser Bestimmung bis etwa 150° ein ganz normales Viskositätsverhalten. Die Viskosität sinkt sehr rasch mit der Temperatur ab. Oberhalb dieser Temperatur steigt jedoch die Viskosität wieder sehr stark an und erreicht bei

225351

etwa 520° ein Maximum, dessen Höhe wir mit den uns zur Verfügung stehenden Instrumenten nicht messen konnten. Dieser Verlauf wurde auch in Wärmeübergangsversuchen unter Druck, die Herr Dr. Kupfer ausführte, nachherisch ermittelt. Das Minimum, ebenso das Maximum, liegen bei dem hohen Druck nach der Seite höherer Temperatur verschoben. Auf alle Fälle ist diese Eigenschaft des Steinkohlereies derart störend, daß der normale Regenerator mit seinen vielen parallelen Böden zur Aufheizung eines solchen Breies nur bis rund 300° zu gebrauchen ist. Diese Erscheinung ist auf die bekannte Quelleigenschaft der Steinkohle zurückzuführen. Durch die Volumenvergrößerung des einzelnen Kohlekornes bei der Erhitzung wird der umhüllende Film immer dünner, bis er schließlich reißt und die einzelnen Körner aneinander reiben. Der stark viskose Brei würde den geringen Abstand zwischen den einzelnen Röhren in kurzer Zeit verstopfen, sodaß die Apparatur abgestellt werden müßte.

Bevor man die erste Großkammer in Scholven erstellte, hatte man in Kleinversuchen in Ludwigshafen bereits in dieser Richtung verlaufende ungünstige Erfahrungen gesammelt, sodaß man ganz darauf verzichtete, den Brei in Wärmeaustausch gegen das Destillat aufzuweisen.

Schem. 1./ Dieses Schema zeigt die Steinkohlkammer Scholven für 300 t, ebenso die Kammer Halsenberg für 700 t. Es wird nur das Betriebsgas in dem sogenannten Gasregenerator aufgeheizt. Den Vorheizer erwärmt sich am Temperaturbild. Die Kammer hat meist 4 Öfen und einen Heisabscheider. Abschläm und Destillat werden in je einem Wasserkühler gekühlt, der Abschläm bis auf 200°, das Destillat auf etwa 40°. Die Gaslaufpumpe wälzt das Betriebsgas um, nachdem es in einer Ölwäsche gewaschen ist - die in Schmelzfalt - und durch Frischgas ergänzt ist. Ein Teil des Gases dient als Kaltgas.

3

Im Temperaturbild des Vorheizers sieht man, wie Gas und auf Reaktionstemperatur aufgeheizt werden. Die Rauchgase strömen im Gegenstrom zum Brei, nur die letzte Gasse im Gleichstrom.

4

In dem Wärmeflußbild dieser Kammer erkennen Sie, mit welchen Wärmemengen man es in einer solchen Großkammer zu tun hat! In die Öfen gehen ein rund 20.10<sup>6</sup> Kcal, nämlich ... (s. Bild). In den Öfen entsteht eine Wärmerestion von rund 7.10<sup>6</sup> Kcal, sodaß aus den Öfen eine gewisse fühlbare Wärme von rund 27.10<sup>6</sup> Kcal austritt. Zunächst wieder die zulaufende Wärme des Regenerators, dann die im Abschläm bei 200° noch enthaltene Wärme, womit der Abschläm zur weiteren Aufarbeitung in die Schwelerei schiebt. Die übrigen Wärmemengen, in Schläm dunkel angelegt, sind Verlustwärmen. Da ist zunächst die im Wasser- oder Luftkühler abgeführte Wärme des Abschläms, der von rund 440 auf 200° gekühlt wird. Dann die nach der Regeneration im Destillatgasgemisch bei 318°C verbleibende Wärme, die im Sackkühler abgeführt wird, und zuletzt die Abstrahlverluste der einzelnen Hochdruckapparate (Öfen und Regeneratoren).

5

Berziet man nun die den Brei im Vorheizer noch zuzuführende Wärmemenge im Betrage von 7,8.10<sup>6</sup> Kcal auf die 15 t Reinkohle, welche in der Kammer verarbeitet werden, so ergibt sich bei einem Wirkungsgrad von η = 65 % ein spezifischer Wärmebedarf dieser Fahrweise von 750 000 Kcal pro 1 t Reinkohle oder 1,5.10<sup>6</sup> Kcal pro 1 t Benzin.

Wie sieht nun der Temperaturverlauf in einem solchen Hochdruckrohr selbst aus? Ich habe das Haarnadelrohr an der heißesten Stelle der letzten Gasse herausgegriffen; hier hat, wie man im Temperaturbild sieht, das Wälzgas eine Temperatur von 578° und der Brei eine Temperatur von 380°. Kennt man außer diesen Temperaturen noch die jeweiligen Wärmeübergangszahlen, also die des Wälzgases an die Rohrwand und die der Rohrwand an den Brei, so läßt sich der Verlauf der Temperatur

6

errechnen, was auf der linken Seite für ein sauberes Rohr und auf der rechten Seite für ein 10 mm stark verkrustetes Rohr der Dimension 90/171 geschehen ist. Man sieht, beim verkrusteten Rohr ist die Rohrwand wesentlich heißer und der Temperaturverlauf im Rohr selbst flacher, d.h., es wird weniger Wärme übertragen. Es sei erwähnt, daß das als Spitzenmaterial bei 700 at verwendete NiC-Material ziemlich unabhängig von seiner Beanspruchung mit Rücksicht auf den Wasserstoffangriff nur 520° Wandtemperatur verträgt. Da diese Erkenntnis relativ neu ist und wir bei der Projektierung vor 5 Jahren noch mit 560° rechnen durften, so machte uns diese neuerliche Beschränkung auf 520° sehr viel Kopfzerbrechen. Während wir also bis vor Jahresfrist unsere Hauptaufgabe darin sahen, den spezifischen Wärmeverbrauch zu verkleinern, so tritt nunmehr eine zweite Aufgabe hinzu, nämlich die Wandtemperatur der Haarnadeln zu senken, jedoch ohne Erhöhung der bisherigen Haarnadelanzahl.

Man hatte nun durch weitere Viskositätsversuche festgestellt, daß ein dünnerer Brei den starken Wideranstieg der Viskosität nicht besitzt, sondern höchstens eine kleine Erhöhung in dem betreffenden Bereich hat, die sich aber nicht über eine Viskosität hebt, wie man sie bei etwa 100° auch hat. Mit diesem Ergebnis war die Möglichkeit einer neuen Fahrweise gegeben, die dann auch für Pblitz vorgesehen wurde.

7

Ein Dickbrei von 54 % Gesamtfestem wird in zwei solche Teilströme zerlegt, wovon der eine durch Zugabe von Anreibeöl auf 43 % verdünnt wird, das eine mittlere Konzentration von 47-48 % Gesamtfestem entsteht. Der Dünnbrei, die größere Komponente also, läßt sich nun ohne Schwierigkeit fast auf Reaktionstemperatur in den Regeneratoren aufheizen. Es muß noch erwähnt werden, daß man bei der Herstellung von Dünnbrei und Dickbrei schnell laufende Rührturbinen mit Bröl eingesetzt hat, sodaß man jetzt bis zur Grenze von 43 % Konzentration des Dünnbreies gehen kann, was für die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens wichtig ist. Den Dickbrei heizt man entweder bis zur Reaktionstemperatur im Vorheizzer oder nicht ihn kurz zuvor mit dem Dünnbrei und heizt beide Ströme gemeinsam im sogenannten Gemischteil. Durch diese Teilung des Breies in 2 Ströme erzielt man den weiteren Vorteil, daß die Druckdifferenz im Vorheizzer stark sinkt, was dem  $H_2$ -Partialdruck in den Öfen zugutekommt.

Im Wärmebild sieht man, daß die Regenerationsleistung gegenüber dem Schema Scholven/Galsenberg größer geworden ist, sodaß der Vorheizzer dementsprechend entlastet ist. Die spezifische Stromleistung des Vorheizzers beträgt nur noch 330 000 Kcal/t Brinkohle.

Mit dieser Pblitz Fahrweise hat man gute Erfahrungen gemacht, sodaß nichts in Wege stand, auch für Galsenberg diese Fahrweise nutzbar auf Benzin + Heizöl vorzusehen. Im besser vergleichbar zu nennen, ist der tatsächliche Durchsatz von 75 t pro Stunde auf den Durchsatz der Galsenberg- und Pblitz-Kessel von 40 t pro Stunde reduziert. Die Wärmeregeneration wurde hier noch weiter ausgebaut, und zwar wird auch der Dickbrei in einem Bündelregenerator auf 260° erwärmt, was bis zu dieser Temperatur ja möglich ist. Oberhalb von etwa 300° wäre die Aufheizung von Dickbrei im Regenerator unmöglich.

Man hatte auch versucht, in eigens konstruierten Wärmeaustauschern die Abschlamwärme, die bisher im Kühler abgeführt wurde, an den Dickbrei zu übertragen. Solche Abschlam-Elemente von je 20 m Länge hintereinander geschaltet, sollten einen Querschnitt haben, wie es auf dem Schema unten eingezeichnet ist. Es zeigte sich jedoch, daß sehr viel technische und betriebliche Schwierigkeiten, besonders wegen des ungleichmäßigen Anfalls des Abschlams, diesem Vorschlag entgegenstehen.

Im Wärmeflussbild sieht man, daß der Wärmestrom des Vorheizers 10 nochmals kleiner geworden ist. Die spezifische Wärme beträgt aber immer noch 250 000 Kcal pro t Reinkohle.

Es ist nun klar, daß die Möglichkeiten, weitere Wärme einzusparen, bzw. eine Entlastung des Vorheizers vorzunehmen, solange noch nicht erschöpft sind, als solche große Wärmemengen, wie wir im Wärmeflussbild sehen, noch in den Kühlern vernichtet werden. Da andererseits die in den Ofen aufstrebende Wärmetönung genügt, um den Kohlebrei allein aufzuheizen, so mußten wir in unseren Bemühen, die Wärmewirtschaft günstiger zu gestalten, nunmehr beim Ofen selbst ansetzen. Wir nahmen bisher als gegeben an, daß der Kohlebrei mit 425° in den Ofen I eintritt. Schon frühzeitig hatte Herr Dr. Fier immer wieder 11 der darauf hingewiesen, daß man von Kaltgas als Kühlmittel aus chemischen Gründen abgehen und das Produkt selbst als Kühlmedium verwenden sollte. Der erste praktische Schritt hierzu war die Einführung des Kaltbreies. Es kommt uns hierbei der Umstand zu Hilfe, der in der Eigenart der Strömung in Ofen begründet ist. Die gleiche Menge gewichtsmäßig, die unten einströmt, muß natürlich aus Kontinuitätsgründen oben ausströmen. Aber diese Flüssigkeit macht zuvor eine Kreislaufströmung durch, wie Sie hier im Bild durch die einströmenden Pfeile sehen: d.h., das heiße Produkt strömt an der Wand nach unten und mischt sich mit dem kälteren eintretenden Produkt. Die Reaktionstemperatur von 440° wird also erreicht durch Mischung des eintretenden Breies von der sogenannten Ausströmtemperatur von 425° und dem Rücklauf von 470°. Der Rücklauf überträgt also die allerletzte Spitzenwärme. Welche Beweise hat man nun für diese Kreislaufströmung, oder ist sie willkürlich angenommen? Man fand in Leuna schon vor vielen Jahren, daß der Abbau beim Eintritt in den Ofen bereits etwa 30% beträgt und beim Austritt aus dem Ofen I 85%, aber unmittelbar nach dem Eintritt ist er von 30% auf etwa 60% angestiegen. Dies kann nur auf einen Mischeffekt zurückzuführen sein, auch fand man unten an der Wand den gleich hohen Abbau von oben.

Genauere Temperaturmessungen über den Querschnitt des Ofens, die in Zeitzberg durchgeführt wurden, zeigten, daß die Temperatur an der Wand um einige Grad höher liegt als im inneren Kern. Ohne den Rücklauf müßte die Temperatur infolge der Abstrahlung des Mantels außen niedriger sein als im Kern.

Einen praktischen Versuch machte Herr Dr. Urban in Scholven, als er erstmalig Kaltbrei dem Ofen zuführen wollte. Als er den Kaltbrei oben einführte, wurde die ganze Reaktion ausgelöscht, die Ofeneintrittstemperatur fiel schlagartig ab. Durch die Zugabe oben hatte er also den Rücklauf gestört. Gab er den Kaltbrei dagegen unten zu, so wurde er ohne Schwierigkeit auf die Reaktionstemperatur gebracht. Daß er die Einspritzung im zweiten Ofen vorzuziehen, ändert in Prinzip nichts.

Obwohl also der Rücklauf scheinbar eine irreguläre Strömung im Ofen darstellt, so bringt er den Vorteil, daß man mit niedriger Eintrittstemperatur in den Ofen gehen kann. Es ist nun klar, daß ein großer Rücklauf eine niedrigere Eintrittstemperatur zu fahren gestattet als ein kleiner Rücklauf. Aus dem Verhalten der Eintrittstemperatur der 2- und 4-fach-Kammer wurde die Kurve der minimalen Ofeneintrittstemperatur auch auf höhere Durchsätze extrapoliert. Hieraus läßt sich dann mit Hilfe der Mischungsregel eine Kurve darstellen, welche die Abhängigkeit des Rücklaufes vom Durchsatz wiedergibt. Diese Kurve erhebt naturgemäß keinen Anspruch auf große Genauigkeit.

Man sieht also, daß die Ofeneingangstemperatur keine feststehende Temperatur ist und zunächst nichts mit der Reaktionstemperatur zu tun hat. Sie ist für einen bestimmten Ofentyp von Durchsatz abhängig. Hierauf beruhen die unterschiedlichen Eingangstemperaturen in der Groß- und Kleinapparatur, wobei natürlich bei der Kleinapparatur die Abstrahlverluste eine erhöhte Rolle spielen. Man kann nun diese Tatsache des Rücklaufes auf verschiedene Weise ausnützen:

- 1.) Man fährt so tief in den Ofen, als es eben aus fahrtechnischen Gründen noch geht; bleibt ein zu großer Teil des ersten Ofens auf zu niedriger Temperatur, so kann man bei einer 4-fach Kammer einen fünften Ofen nachschalten und dann den ersten Ofen gewissermaßen als Vorheizofen betrachten. Diese Fahrweise wird zur Zeit in Pölitz mit Erfolg durchgeführt, wobei eine solche 4-fach Kammer mit Vorheizofen noch etwas mehr leistet als die normale 4-fach Kammer.
- 2.) Bei zu großen Durchsätzen, bei denen also ein einzelner Ofen eine zu hohe Eintrittstemperatur erfordert, kann man die beiden ersten Ofen parallel schalten; wodurch automatisch die Ofeneintrittstemperatur gemäß der geringeren Belastung absinkt.
- 3.) Oder man setzt an erster Stelle überhaupt einen Ofen mit größerem Durchmesser als die nachgeschalteten Ofen.
- 4.) Natürlich sind weitere Maßnahmen denkbar, einen stärkeren Rücklauf zu erzwingen, durch Einbauten z.B. von Gasbetten im Hochdruckrohr, wie sie bereits frühzeitig von den Herren Dr. Anthes und Dipl.-Ing. Costze vorgeschlagen wurden.

Bei diesen Maßnahmen handelt es sich nicht so sehr darum, Wärme einzusparen, denn ein zusätzlicher Ofen kostet einige 100 000 RM, und bei einem Wärmegeinn von nur 1-2 Millionen Kcal pro Stunde würde er sich nie amortisieren. Für den Vorheizofen tritt vielmehr eine sehr starke Entlastung ein, da die gerade sehr schwierig zuzuführende Spitzenwärme in Wegfall kommt und somit die Wandtemperaturen wesentlich gesenkt werden können.

Betrachtet man nun sämtliche Maßnahmen, die in der Schaltung des Regenerators begründet sind, und die aus der Patche des Rücklaufs ausgenützt werden können, wie Kaltbreiesspritzung, Verschaltung eines Vorheizofens, so läßt sich zusammenfassend der gegenwärtige Stand der Aufheizung einer Steinkohlkammer etwa so darlegen:

Die eingehenden Produkte können mit diesen Mitteln wirtschaftlich bis auf etwa 40-50° an die Ofeneintrittstemperatur herab aufgeheizt werden. Eine weitere Verringerung dieser Temperaturspanne könnte durch Vergrößerung der Wärmeabstrahlflächen der Regeneratoren wohl noch erzielt werden. Der Wärmegeinn steht aber in keinem wirtschaftlichen Verhältnis zu den Anschaffungskosten der zusätzlichen Regeneratoren.

Welche Mittel stehen zur Verfügung, wenn die Aufgabe vorliegt, diese verbleibende Spanne auf eine für den Vorheizofen günstige Art zu überbrücken? Vor allem, ist die Wärmepumpe geeignet, diese Aufgabe zu erfüllen?

Ich darf Ihnen daher kurz das Prinzip der Wärmepumpe nochmals vorführen. Es gibt zwei ganz verschiedene Verfahren, um Wärme von niedriger Temperatur herzustellen. Das erste bisher ausschließlich verwendete Verfahren besteht in der Herbeiführung von solchen chemischen Reaktionen, meist Verorennungsvorgängen, die unter Entwicklung von Wärme

höherer Temperatur verlaufen. Nach diesem Verfahren werden unsere gasbeheizten Spitzenvorheizler durchweg betrieben. Das zweite, erst in neuester Zeit praktisch ausgeführte Verfahren beruht auf der Eigenschaften der Gase und Dämpfe, sich bei ihrer mechanischen Verdichtung zu erwärmen. Die Erwärmung erfolgt nach diesem gesetzmäßigen Zusammenhang:

$$\frac{q_1}{T_0} = \left(\frac{p_1}{p_0}\right)^{\frac{\kappa-1}{\kappa}}$$

Diese Tabelle zeigt den Temperaturanstieg bei verschiedenen Verdichtungsgraden. Die mechanische Verdichtung erfordert jedoch Aufwand von mechanischer Arbeit, die bei der Verdichtung in innere Wärme übergeht. Man bezeichnet daher dieses Verfahren auch als mechanische Wärmeerzeugung. Auch für diese Art der Wärmeerzeugung gilt das Gesetz von der Erhaltung der Energie, und es ist auf keine Weise möglich, mit dem Aufwand von 1 Koal. mechanischer Arbeit mehr als 1 Koal. neu erzeugter Wärme zu erhalten. Wohl aber kann vorhandene Wärme von einer niederen auf eine höhere Temperatur gebracht werden, wobei dies jedoch nur unter Aufwand einer bestimmten mechanischen Arbeit möglich ist, wie es der 2. Hauptsatz der Wärmelehre zum Ausdruck bringt. Solche Vorrichtungen zur Förderung vorhandener Wärmemengen von einem niederen zu einem höheren Niveau nennt man Wärmepumpen. Der Arbeitsvorgang und Arbeitsbedarf einer solchen Wärmepumpe wird im folgenden für Luft ermittelt:

Verdichtet man 1 kg Luft adiabatisch von 1 auf 2,33 atm, so steigt die Temperatur von 20 auf 45° an. Man kann nun dieser warmen Luft bei dem unveränderlichen Druck  $p_1$  die Wärmemenge  $q_1 = cp_1(t_1 - t_0) = 0,24 \cdot 25 = 6$  Koal. entziehen. An Betriebsarbeit für den Kompressor sind

$$\begin{aligned} a_1 &= 427 \cdot op(t_1 - t_0) \\ &= 427 \cdot 6 \text{ mkg oder} \\ AL_1 &= 6 \text{ Koal.} \end{aligned}$$

erforderlich. Somit hätte man mit 6 Koal. Arbeitsaufwand (und nur 6 Koal. Wärme gewonnen, wie es dem Energiesatz entspricht, was man auch durch Abbremsung des Antriebsmotors allein, also ohne den Kompressor, hätte erreichen können. Nun ist aber zu bedenken, daß die auf 20° abgekühlte Druckluft noch einen Überdruck von 0,33 atm besitzt, daß sie also noch in der Lage ist, Arbeit zu leisten. Mit dieser Arbeitsleistung könnte man den Antriebsmotor entlasten, etwa dadurch, daß man die Druckluft in einen Druckluftmotor entspannt, wo sie die Arbeit  $L_2$  leistet. Man hat also zum Betrieb der aus Kompressor, Druckluftmotor und Betriebsmotor bestehenden Einrichtung, welche die Wärmepumpe darstellt, nur die Arbeit  $L_1 - L_2$  von außen zuzuführen.

Mit 1 Koal. Arbeitsaufwand wird jetzt die Wärmemenge  $q_1 = \frac{AL_1}{AL_1 - AL_2}$  gewonnen. Dieser Wert ist auf alle Fälle, da  $L_2 < L_1$ ,  $\frac{AL_1}{AL_1 - AL_2}$  positiv und größer als 1. Er stellt die Wärmemenge dar, die von der Wärmepumpe nach außen als gebrauchsfähige Wärme für 1 Koal. der in Antriebsmotor aufgewendeten mechanischen Arbeit abgegeben wird. Es fragt sich nun, woher der Überschuss dieser Wärme über das Wärmeäquivalent von 1 Koal. angewendete Arbeit herrührt und wie groß er ist.

Die Arbeit  $L_2$  des Druckluftmotors ist bei adiabatischer Ausdehnung der Druckluft im Verhältnis  $T_0 : T_1$  kleiner als die Betriebsarbeit des Kompressors. Es ist also

$$AL_2 = \frac{T_0}{T_1} \cdot cp \cdot (T_1 - T_0), \quad \text{während}$$

$$AL_1 \hat{=} cp \cdot (T_1 - T_0) \quad \text{war, und man erhält}$$

$$AL = AL_1 - AL_2 = cp \cdot (T_1 - T_0) \left(1 - \frac{T_0}{T_1}\right); \quad \text{ferner wird}$$

$$\frac{Q_1}{AL} = \frac{cp \cdot (T_1 - T_0)}{cp \cdot (T_1 - T_0) \cdot \left(1 - \frac{T_0}{T_1}\right)}$$

$$\frac{Q_1}{AL} = \frac{T_1}{T_1 - T_0} = 1 + \frac{T_0}{T_1 - T_0}$$

Der Überschuss der gewonnenen Wärme über 1 Kcal Arbeitsaufwand beträgt also

$$\frac{T_0}{T_1 - T_0}$$

Die Beträge der zweiten Reihe dieser Tabelle stellen die gesamten Wärmemengen dar, die mit 1 Kcal Arbeitsaufwand gewonnen werden. Die überschreiten diesen Arbeitsaufwand von 1 Kcal um die Beträge der dritten Reihe. Die letzteren Beträge können daher nur aus der Wärme stammen, die in der Betriebsluft schon vor ihrer Verdichtung vorhanden war, und durch die Wärmepumpe von  $t_0$  auf  $t_1$ , also von  $20^\circ$  auf  $22^\circ, 25^\circ$  usw. gehoben wurde.

Dieser Vorgang läßt sich im Prinzip mit Wasserdampf ebenso durchführen, und es läßt sich zeigen, daß mit beiden Mitteln, mit Gas ebenso wie mit Wasserdampf, für 1 Koal Arbeitsaufwand annähernd der gleiche Wärmegewinn erzielt wird, wenn die Temperaturen die gleichen sind. Das Verfahren mit Wasserdampf hat den Vorzug, daß ein Expansionsmotor benötigt wird, und das Wasserdampf bei gleichen Förder volumen des Kompressors sehr viel größere Mengen verarbeitet werden können als mit Luft. Der mit Wasserdampf geführte Prozeß läßt sich noch deutlicher erkennen, daß die von der Wärmepumpe geführte Wärme  $Q_1$  zum weit überwiegenden Teile von einer vorhandenen Wärmequelle geliefert werden muß, da jedes kg des vom Kompressor angesaugten Dampfes im Kessel erst aus heißem Wasser durch Zuführung der Verdampfungswärme hergestellt werden muß. Dieser Vorgang läßt sich im sogenannten 13 I/S-Diagramm von Mollier bequem darstellen. Sie sehen vor allem die sogenannte linke und rechte Grenzkurve. Unterhalb dieser Grenzkurve befindet sich das Nassdampfgebiet, rechts darüber das überhitzte Gebiet. Punkte auf dieser Grenzkurve stellen den Sättigungsdampf dar. Diese schräg verlaufenden Linien sind Isobaren und innerhalb des Nassdampfgebietes gleichzeitig auch Isothermen. Nur oberhalb der Grenzkurve gehen Isobare und Isotherme auseinander. Die Isobare steigt schwach nach oben geneigt an, während die Isotherme nur leicht steigend nach rechts verläuft. Der Vorgang in der Wärmepumpe spielt sich also folgendermaßen ab: Ein Dampf vom Zustand 1 at und  $100^\circ$  wird adiabatisch auf 2 at komprimiert, d.h., die Kompressionslinie geht senkrecht hoch auf den Druck von 2 at. Von hier wird für die Wärme entzogen, und zwar zunächst die Überhitzungswärme bis zur rechten Grenzkurve und von nun an die Verdampfungswärme herunter bis zur vollständigen Verflüssigung; die Grenze bildet die Temperatur des Sättigungsdampfes.

Bevor ich zu einem Anwendungsbeispiel der Wärmepumpe gehe, möchte ich in diesem Bild Kurven der Leistungsziffer  $\xi = \frac{T_1}{T_1 - T_0}$  in Abhängigkeit von der Temperaturdifferenz  $T_1 - T_0$  zeigen für verschiedene Aufheiztemperaturen. Sie sehen, wie die Leistungsziffer mit der kleiner werdenden Temperaturdifferenz stark ansteigt, und wie die Leistungsziffer selbst bei hohen Aufheiztemperaturen größer ist als bei niedrigeren Temperaturen jeweil. bei der gleichen Temperaturdifferenz. 14

Als erstes Bild zeige ich Ihnen eine schematische Wasserdampfheizung mittels Wärmepumpe: Man wird nicht einfach mittels elektrischer Widerstandsheizung Heizen, wie in diesem Bild links dargestellt ist, wobei mit 1 kWh eben nur die äquivalenten 860 Koal Heizleistung gewonnen würden, also nur 1,5 kg Wasser, sondern man wird vorteilhaft die im  $100^\circ$  heißen Dampf enthaltene Verdampfungswärme verwenden und sie mittels einer Wärmepumpe bei  $105^\circ$  verflüssigen lassen. Es kann zum mindesten theoretisch eine Leistungsziffer  $\xi = \frac{T_1}{T_1 - T_0} = \frac{373}{5} = 74,6$  erzielt werden. Es fällt also die 86-fache Destillatmenge an. 15

Wie eine solche Eindampfungsanlage aussieht, zeigt Ihnen das nächste Bild. Die einzudickende Lösung, die sich im Verdampfer befindet, wird zunächst mittels Sättigungsdampf auf die Siedetemperatur, z.B.  $100^\circ$ , gebracht. Darauf wird der gleichfalls an der Wärmequelle in Gang gesetzt. Dieser saugt die Dämpfe aus dem Verdampfer ab, komprimiert sie und drückt sie in den Nachwärmer. Dort verflüssigen sie sich unter Abgabe ihrer Überhitzungs- und Verdampfungswärme. Das heiße Kondensat läuft in den Unterteil des Verdampfers und von dort in den Vorwärmer, wo es seine Flüssigkeitswärme an das aus einem hoch gelegenen Behälter zuffließende Rohprodukt abgibt. Dabei 16



erwärmt sich dieses annähernd auf  $T_1$  und gelangt nach seinem Durchgang durch den Vorwärmer in den Verdampfer. Das Kondensat des Heizkörpers kühlt sich dagegen annähernd bis auf Abkühltemperatur ab und fließt aus dem Vorwärmer den Behälter für destilliertes Wasser zu. Der unmittelbare Wärmehaufwand besteht praktisch nur in der Wärmemenge, die zum ersten Anwärmen des Verdampferinhaltes erforderlich ist. Sie spielt bei dem Vorgang nur eine untergeordnete Rolle. Maßgebend für die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens ist der Arbeitsverbrauch des Kompressors.

Da für den Wärmedurchgang durch die den Kondensator von dem Verdampfer trennende Fläche oft schon wenige Wärmegrade genügen, so ist der Arbeitsbedarf theoretisch von der Größenordnung von etwa  $\frac{1}{5}$  der eingesetzten Wärme. Bei Lösungen mit Dampfdruckerniedrigung ist er natürlich entsprechend größer. Wenn solche Apparate bisher trotzdem nicht größere Erfolge in der Praxis erzielt haben und man in unseren I.G.-Werken noch keine antrifft, so liegt dies vor allem an der ausgezeichneten Durchbildung und Wirksamkeit der Mehrkammerverdampferapparate. Bei diesen führt man die aus einem ersten Verdampfer aufsteigenden Brüden als Heizmittel einem zweiten Verdampfer zu, in dem ein tieferer Druck, also auch eine tiefere Siedetemperatur, herrscht als im ersten Verdampfer; sodaß die ersten Brüden im Heizkörper des zweiten Verdampfers verflüssigt werden und ihre Verflüssigungswärme an den Inhalt des zweiten Verdampfers abgeben können. Im zweiten Verdampfer wird ebenfalls Dampf entwickelt, als in seinem Heizkörper verflüssigt wurde, und dieser Dampf wird einem dritten Verdampfer mit noch tieferem Druck und Temperatur zugeführt.

Mit Hilfe des I/S-Diagramms läßt sich die aufzuwendende Arbeit zur Erzielung einer bestimmten Verdampferleistung der Wärmepumpe ohne weiteres errechnen. Die Dampfmenge in kg, die mit 1 Kcal Kompressionsarbeit erzeugt werden kann, ist:

$$G = \frac{1}{AL}$$

mit 1 PSh, also  $G = \frac{632}{AL}$  kg/Wasser

" 1 kWh, "  $G = \frac{860}{AL}$  " " "

z.B. Kompressionsarbeit von 1 kg Dampf von 1 auf 2 at:

$$AL_2 = 50 \text{ Kcal/kg,}$$

also  $G = \frac{860}{50} = 38 \text{ kg.}$

Da die Verdampfungswärme bei 1 at 539<sup>1</sup>/<sub>2</sub> Kcal beträgt, so wird mit 1 Kcal Arbeit 38<sup>1</sup>/<sub>2</sub> = 18 Kcal Wärme gefördert.

Nunmehr können wir uns der Frage zuwenden, ob und inwieweit bei der Aufheizung in unseren Hydriertkammern die Wärmepumpe eingesetzt werden kann. Wir sehen, daß die Leistungsziffer  $\xi = \frac{T_1}{T_1 - T_2}$  mit wachsender Temperatur  $T_1$  steigt und ebenso mit kleiner werdender Temperaturdifferenz  $T_1 - T_2$ . Es müßte daher eine Gasphasenkammer geradezu verlocken, die letzten 10° die normalerweise mit einer elektrischen Widerstandsheizung überbrückt werden, mit einer Wärmepumpe zu bewältigen.

x) Leider ist mir keine Flüssigkeit bekannt, die ähnlich günstige Eigenschaften wie Wasser hätte, deren Daten aber etwa 150° höher liegen als Wasser.

Ich zeige Ihnen nun zwei Beispiele: Zunächst eine Wärmepumpe in einer Gasphasenkammer und anschließend in einer Steinkohle-17  
kammer. Dieses Schema hier zeigt Ihnen eine 5058-Kammer, bei der die Eintrittstemperatur in den Ofen I bei  $400^{\circ}$  liegt. Es handelt sich also um einen alten Kontakt. Die Regeneration soll nur bis  $390^{\circ}$  arbeiten, sodaß also  $10^{\circ}$  oder  $200\ 000$  Kcal/h effektiv noch zuzuführen sind. Die Wärmepumpe, die, wie wir sehen, aus einem Kompressor und einer Entspannungsturbinen besteht, und die in unserem Fall als Hochdruckmaschine ausgebildet werden müssen, setzt man, vielleicht zweckmäßig nach den Ofen ein. Vor den Ofen hätte eine Kompressionsmaschine zwar den Vorteil, daß sie den  $H_2$ -Partialdruck in den Ofen hebt, aber es besteht doch die Gefahr, daß noch flüssige Bestandteile vorhanden sind. Wie dann einem solchen Aggregat Schaden könnten. Die Rechnung ergibt nun, daß eine Kompression des Gasdestillatgemisches von  $420^{\circ}$  auf  $4300^{\circ}$  genügt, wozu ein Kompressionsverhältnis von 1,05 erforderlich ist, um eine bisher schon mit 3 Regeneratoren ausgerüstete Kammer nunmehr ausschließlich durch Wärmeaustausch in den Regeneratoren auf die Ofeneingangstemperatur zu bringen. Die Entspannungsmaschine wird man unmittelbar nach dem heißen Regenerator einsetzen, um ein Maximum an Energie zurückzugewinnen. Man wird zweckmäßig den heißen Regenerator möglichst klein halten, damit gerade nur die Spitzenwärme übertragen wird und noch kein Kondensat anfällt. Während also bei einem Wärmewert von  $20\ 000$  Kcal/h bei elektrischer Widerstandsheizung theoretisch  $200\ 000$  Kcal/h zugeführt werden müssen, beträgt die Differenzleistung des Kompressors und Entspannungsmaschine, also der Wärmepumpe, nur  $20\ 000$  Kcal/h. Diese Leistungsziffer von 10 läßt sich natürlich noch erhöhen, wenn man den Regenerator noch kleiner macht, um die Entspannung bei höherer Temperatur vorzunehmen. Man muß jedoch einem solchen Regenerator ein gewisses Spiel geben, um auch andere ungünstigere Aufheizverhältnisse zu bewältigen. Anfahrvorheizter ist nötig (siehe Bemerkung Bild).

In der Sumpffase ist die Wärmepumpe schwieriger einzusetzen. Es ist keine Maschine denkbar, welche das drei-Gas-Gemisch gemeinsam komprimiert, auch auf dem Rückweg ist bei jeder Temperatur bereits Kondensat vorhanden. Weiterhin ist die zu überbrückende Temperaturspanne in der Sumpffase größer als in der Gasphase. Sie beträgt, wie wir sehen, bei weitgehender Regeneration immer noch  $40-50^{\circ}$  gegenüber  $10-20^{\circ}$  in der Gasphase. Die Wärmepumpe kann daher in der Sumpffase nur indirekt Anwendung finden in Verbindung mit einem Hilfskreislauf,18  
wie dies auf dem Bild gezeigt ist. Man wird zur Aufheizung dieses Hilfskreislaufes, zu dessen Füllen man entweder Stickstoff oder Luft verwenden kann, die hochwertigste Wärme heranziehen. Da die Spitze der Destillatwärme (benedies in den Regeneratoren ausgenutzt wird, so ist die geeignetste Wärme die Abschlamwärme, sowie die Wärme, die zwischen dem kalten Ofen und dem Weisabscheider bisher mit Kaltgas abgeführt wird. Aus diesen beiden Wärmequellen wird der Hilfskreislauf auf  $440^{\circ}$  aufgeheizt, dann in der Kompressionsmaschine auf  $540^{\circ}$  komprimiert, wozu ein Kompressionsverhältnis von 16 notwendig ist, also etwa von 10 auf 16 atm. Dieses Niederdruckgas gibt nun im Vorheizter seine Wärme bis herunter auf  $440^{\circ}$  ab, wird in der Entspannungsmaschine mit dem gleichen Entspannungsverhältnis entspannt, wobei sich der Stickstoff oder die Luft auf  $343^{\circ}$  abkühlt, wird dann in den beiden Schlangen auf  $440^{\circ}$  wieder aufgeheizt und von neuem komprimiert usw.

Wie sieht nun der Vorheizser selbst aus? Er soll zunächst aus der gleichen Anzahl Haarnadeln bestehen, wie der frühere Vorheizser, nur daß diese unberippt sind. Um jedes Rohr der Haarnadel ist ein Überrohr gezogen, durch dessen Ringraum das heiße Heizmedium strömt. Da es sich unter Druck befindet, kann der Ringraum so bemessen werden, daß die Wärmedurchgangszahl höher ist als beim berippten Vorheizser. Man kann daher die maximale Heizgastemperatur absenken, was für diesen Fall auch bereits geschehen ist. Die maximale Heizgastemperatur beträgt  $540^{\circ}$  gegenüber  $570^{\circ}$  und mehr beim Rippenvorheizser gleicher Haarnadelanzahl.

Die Leistungsziffer wird nun hier auch theoretisch nicht mehr so günstig wie bei der Gasphase, da man mit größeren Temperaturdifferenzen arbeiten muß als in der Gasphase, was auch aus der Energiebilanz der Maschinen sofort abzulesen ist, da diese ja für die theoretischen Verhältnisse ermittelt wurden. Bei dieser Kammer müßte man ähnlich wie bei der Gasphasenkammer einen Anfahrvorheizser einbauen zum Anfahren der Kammer, da ja beim Anfahren die Wärmequelle aus dem Abschluß noch nicht zur Verfügung steht und die Wärmeladung der Hochdruckkörper nur mit elektrischer Energie zu teuer wäre. Es gibt natürlich noch andere Möglichkeiten, die Wärmepumpe in unseren Fall anzuwenden. So könnte man nach einem Vorschlag von Herrn Dr. Donath bei der 700 at-Kammer das Frischgas folgendermaßen benutzen: Man zweigt es von der 300 at-Kompression ab, erwärmt es in dem letzten Regenerator auf etwa  $200^{\circ}$  und komprimiert es auf 700 at, wozu es eine Temperatur von  $540^{\circ}$  annimmt und vermischt es mit dem  $580^{\circ}$  heißen Dreibras-Gemisch.

Wir kommen nun zu der für die Wärmepumpe wichtigsten Frage: Lassen sich diese hohen Leistungsziffern annähernd erreichen, oder was darf man von der Wärmepumpe in Wirklichkeit erwarten? Ich habe daher auf dieser Tafel nochmals die Kurve der Leistungsziffer für  $T_1 = 800$  absolut herausgezeichnet, für Temperaturdifferenzen bis  $250^{\circ}$ . Man sieht, die Leistungsziffer geht bei kleiner Temperaturdifferenz theoretisch weit über 20 hinaus.

Welchen Einfluß haben nun die Wirkungsgrade aus, und welche Wirkungsgrade kommen überhaupt ins Spiel? Da ist zunächst der Wirkungsgrad des Kompressors:  $\eta_K$ . Der Kompressor nimmt zwar die Leistung  $A_K$  auf, gibt aber nur  $A_K \cdot \eta_K$  in Form von Wärme ab. Der Wirkungsgrad  $\eta_K$  ist sehr hoch, er liegt bei etwa 95%. Diese Wärmemenge  $A_K \cdot \eta_K$  wird nun dem Vorheizser zugeführt, aber ein Teil geht dort als Abstrahlverlust und ein anderer Teil als Widerstandsverlust verloren. Beide Verluste können im Wirkungsgrad  $\eta_V$  zum Ausdruck. Er beträgt 72%, und zwar besteht er aus zwei Anteilen, einmal der Anteil der Wärmeübertragung und zweitens der Anteil für den Transport des Heizgases. Der erste betrage 80%, der zweite 90%. So gelangt dann nur noch die Leistung  $A_K \cdot \eta_K \cdot \eta_V$  zur Arbeitsrückgewinnung in die Entspannungsturbine. Der Wirkungsgrad dieser Maschine  $\eta_E$  beträgt 80%. Die Differenzarbeit beträgt somit  $A_K - A_K \cdot \eta_K \cdot \eta_V \cdot \eta_E$ . Weitere Erläuterung siehe Bild.

Zu den Kurven läßt sich nun folgendes sagen:

1. Die hohen Leistungsziffern werden durch die Wirkungsgrade der Anlage stark abgebaut. Zwar ist die oberste Kurve, bei der nur zur Geltung kommt, noch hoch und sie gilt fast in der vollen Höhe für die Brüdenkompression, da man dort keine Entspannungsmaschine benötigt und der ganze Wärmeaustausch im System selbst stattfindet.

Die unterste Kurve ist dort fast flach, das es nicht mehr so sehr darauf ankommt, bei möglichst kleinen Temperaturdifferenzen zu arbeiten, falls größere Differenzen weniger Schwierigkeiten machen; man kann daher mit einem nur wenig schlechteren Wirkungsgrad Abfallwärme auch von tieferer Temperatur heben.

Wenn nun dieses Resultat übrig bliebe, daß man beim Einsatz der Wärmepumpe in die Hydrierung rund 100% mehr Wärme übertragen könnte, als dem Wärmeäquivalent der aufgewandten elektrischen Leistung entspräche, also eine durchschnittliche Leistungsziffer von 2,0 erreichte, müßte man dem nicht mit dem Resultat sehr zufrieden sein und ernsthaft daran denken, die Wärmepumpe für die Hydrierung heranzuziehen?

Wir haben bisher eine Tatsache außer Acht gelassen, nämlich, daß die Wärmepumpe mit elektrischer Energie angetrieben wird, die bei uns aus Kohle hergestellt wird, und wir müssen uns daher der Frage zuwenden: Mit welchem thermischen Wirkungsgrad wird die elektrische Energie bei uns gewonnen? Bei der Betrachtung des Wirkungsgrades hatten wir bisher stillschweigend die elektrische Energie als mit 100% Wirkungsgrad hergestellt betrachtet. Dies ist nun bei weitem nicht der Fall. Zur Beantwortung dieser Frage besitzen wir nun nochmals das I-S-Diagramm. Die elektrische Energie wird einmal in Hochdruckturbinen gewonnen. Ein Dampf von etwa 100 atm und auf 490° überhitzt, wird auf 18 atm adiabatisch entspannt. Die Entspannungslinie mündet rechts von der S-Kurve ein, d.h. also, die Entropie wird größer, und man erhält aus 1 kg Dampf mit rund 800 Kcal Wärmeinhalt eine elektrische Leistung von rund 110 Kcal heraus. Der Dampf von 18 atm steht nun mit seinem noch hohen Wärmeinhalt zu Heizzwecken zur Verfügung. Für diesen Hochdruckbetrieb ließe sich ein hoher Wirkungsgrad errechnen, je nachdem man den Dampf bewertet. Zu einem großen Teil jedoch wird die elektrische Energie im sogenannten Kondensationsbetrieb gewonnen, wenn nämlich für den Abdampf keine Verwertung vorhanden ist. Er wird ebenfalls in Turbinen entspannt, und zwar bis zu einem Druck herunter, der durch die Kühlwassertemperatur des Kondensators bestimmt ist. Soll z.B. der 18 atm-Dampf in einer Kondensationsturbine verarbeitet werden, so wird er auf 0,05 atm, entsprechend einer Sattdampf-temperatur von 30°, so sehen wir, daß pro kg Dampf 525 Kcal im Kühler abgeführt werden müssen. Der thermische Wirkungsgrad beträgt  $\frac{155}{710} = 22\%$  in Arbeit ungewandelte Wärme Gesamtwärme

Berücksichtigt man noch den Kesselwirkungsgrad sowie die sonstigen Verluste, so kann man den Wirkungsgrad des Kondensationskraftwerkes mit höchstens 21% ansetzen. Selbst in unseren chemischen Fabriken, welche bekanntlich den höchsten Bedarf an Heizwärme verlangen, muß noch ein großer Teil der elektrischen Energie im Kondensationsbetrieb hergestellt werden. Verwendet man also elektrische Energie zum Antrieb von Wärmepumpen zu Heizzwecken, und ist die elektrische Energie aus Kohle und nicht aus Wasserkraft entstanden, so ist diese elektrische Energie als mit Kondensationsstrom erzeugt zu bewerten und daher mit dem schlechten Wirkungsgrad des Kondensationsbetriebes von maximal 21% einzusetzen.

Wir hatten oben gesehen, daß die hohen Leistungsziffern der Wärmepumpe durch die Wirkungsgrade der Maschinen und der Heizvorrichtung auf etwa 2,0 abgebaut werden. Um die Wärmepumpe nun mit einer unmittelbaren Heizung, und zwar der unserer gasbeheizten Vorheizer, vergleichen zu können, muß die Leistungsziffer von 2,0 mit 0,21, dem Wirkungsgrad des Kondensationsbetriebes, multipliziert werden, sodaß man also einen Gesamtwirkungsgrad für den Wärmepumpenbetrieb von 42% erhält, während

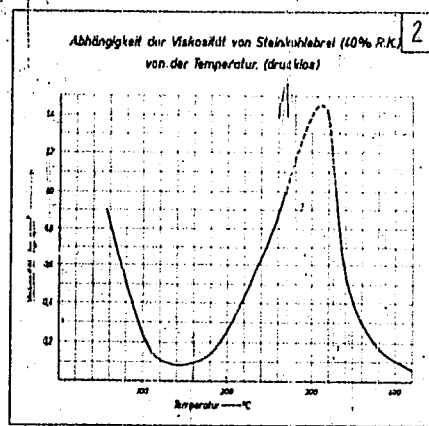
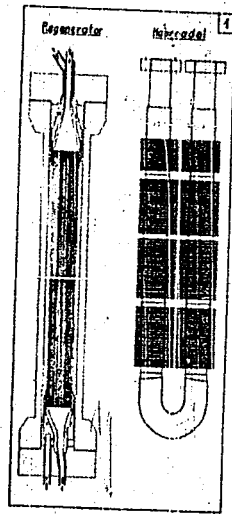
wir bei unseren Niederdruckheizungen innerhin mit 65 % rechnen dürfen.

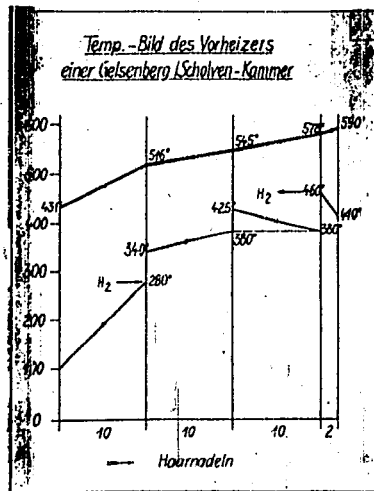
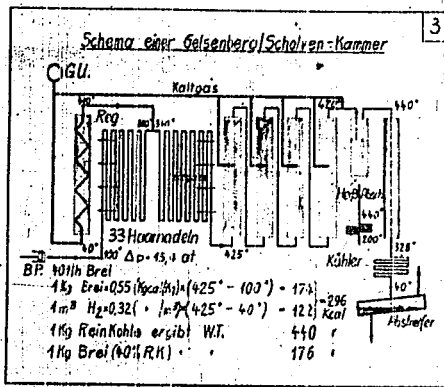
In dem letzten Bild ist gezeigt, wie man zunächst alle Wärme 20 sammelt: also die Wärme des Destillationskühlers, des Abschlammkühlers und die zwischen dem letzten Ofen und Heißabscheider anfallende Wärme. Man erhält die Abfallwärme in Form von 10 t/ Stunde Dampf 10 atm und 440°; in einem Turbokompressor wird auf 540° verdichtet. Im Vorheizern werden 1 720 000 Kcal/ Stunde übertragen. Der Restdampf wird in einem Kraftwerk verarbeitet und man sieht, daß der Kraftbedarf des Kompressors nicht gedeckt werden kann.

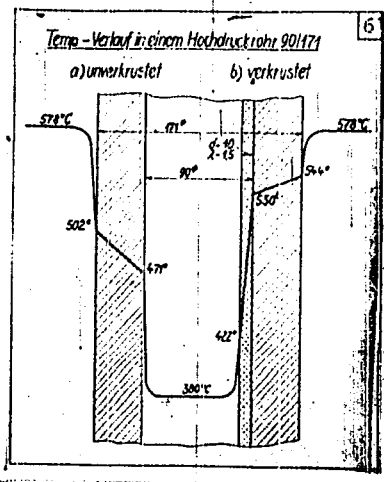
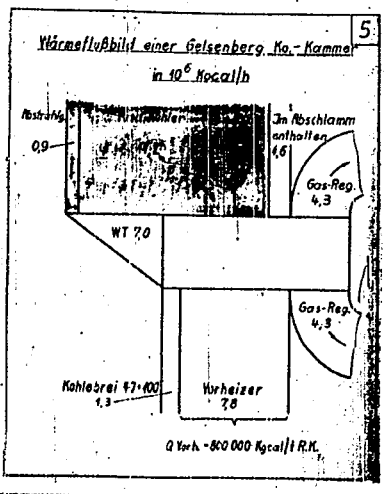
Selbst wenn es gelänge, die Wirkungsgrade vor allem der Entspannungsmaschine zu heben, sowie die Wärmeverluste zu drücken, so daß der Wärmepumpenbetrieb den Wirkungsgrad der unmittelbaren Heizung erreicht, und man kann der Wärmepumpe immerhin zubilligen, daß sie nach ausreichender Entwicklungszeit und in Großausführung dies auch tatsächlich einmal erreichen wird, bleibt dann noch für uns die Frage: Welchen Vorteil bietet die Wärmepumpe gegenüber der bisherigen Aufheizung? Ein solcher Wärmepumpenbetrieb wird wesentlich teurer als unsere bisherigen Vorheizern, denn unsere Anlage wird um einen ansehnlichen Maschinenpark vergrößert. Man braucht außerdem zum Anfahren einen normalen Vorheizern, und der Betriebsvorheizern selbst bringt keine Entlastung, denn man benötigt bei gleicher Fläche die gleiche Rohrwandtemperatur; höchstens daß die niedrigeren Heizgastemperaturen von 540° gegenüber 570° die Bildung der Krusten erschweren. Man könnte auch die bisherige Heizung durch eine Druckheizung ersetzt werden, etwa nach dem Aufladep Prinzip des Velox-Reisels, so daß auch dieser Vorteil der niedrigen Heizgastemperaturen wegfiele, wobei man sogar noch den bisherigen Wirkungsgrad von 65 % auf mindestens 75 % erhöhen könnte.

Es läßt sich also zusammenfassend sagen: Die Anwendung der Wärmepumpe ist im allgemeinen richtig und wertvoll für Wirtschaftssysteme, deren Energiegrundlage die Wasserkraft ist und die keine Möglichkeit des Verbundbetriebes mit Wärme-Kraft haben. Für Deutschland wird die Wärmepumpe erst dann von Bedeutung sein, wenn einmal aller Kondensationsstrom durch Gegenstrom, Wasserkraft oder Windkraft abgelöst ist und Gegenstrom, eingeführter Strom, Wasser- und Windkraft zur Wärmeerzeugung herangezogen werden müssen. Da die Wärmepumpe in unserem Fall der Anwendung in der Hydrierung keine besonderen Vorteile bietet, wobei man auch einen schlechteren Wirkungsgrad in Kauf nehmen würde, so ist es jetzt verfrüht, der Wärmepumpe zur Anwendung bei der Aufheizung in unseren Hydrierkammern mehr als ein allgemeines Interesse zuzuwenden.

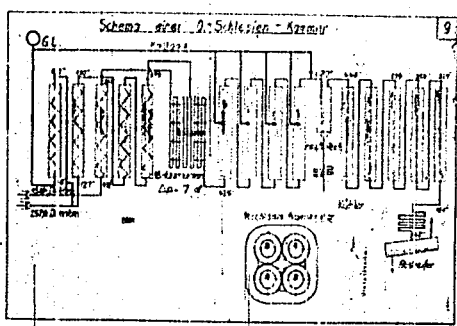
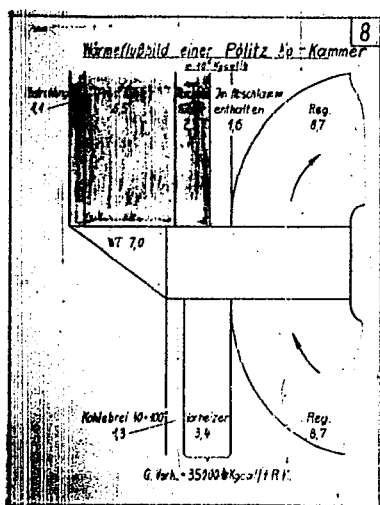
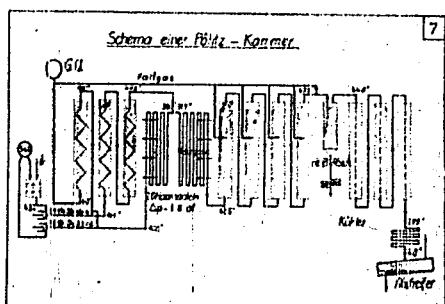
*Blaffer*

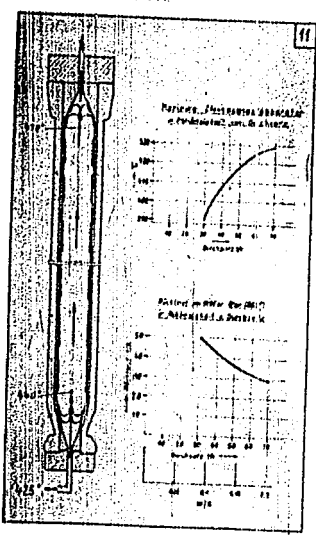
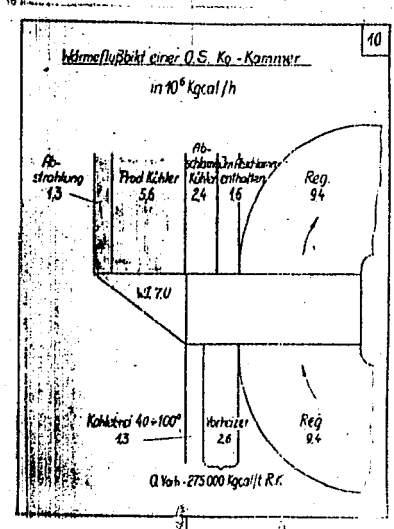












12

$\frac{E_{12}}{E_{21}} = \frac{D_1}{D_2}$

$\frac{D_1}{D_2}$	1.2	1.5	2	3	8	22	30
$\frac{E_{12}}{E_{21}}$	1054	1227	1270	1369	1868	2034	2642

Erwärmung für  $t_1 = 20^\circ$ ,  $t_2 = 293^\circ$

$t_1 - t_2 = 23^\circ$      $36^\circ$      $64.2^\circ$      $108^\circ$      $152.7^\circ$      $203^\circ$      $281.3^\circ$

Abkühlung für  $t_2 = 20^\circ$ ,  $t_1 = 293^\circ$

$t_1 - t_2 = 5.7^\circ$      $8^\circ$      $32.7^\circ$      $58.9^\circ$      $75.9^\circ$      $128.9^\circ$      $162.7^\circ$

$$i = \frac{Q_1}{A_1} = \frac{A_2}{A_1} \cdot \frac{AL_2}{AL_1} \cdot \frac{cp(t_1 - t_2)}{cp(t_1 - t_2)}$$

$$AL_1 = cp(t_1 - t_2)$$

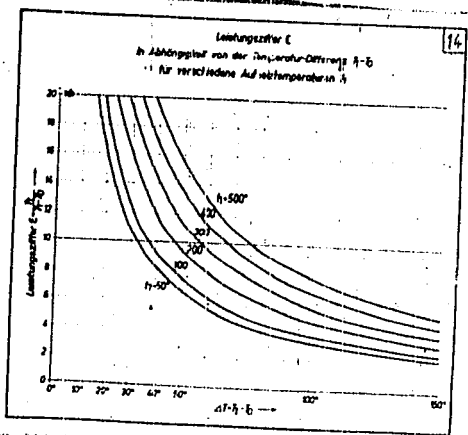
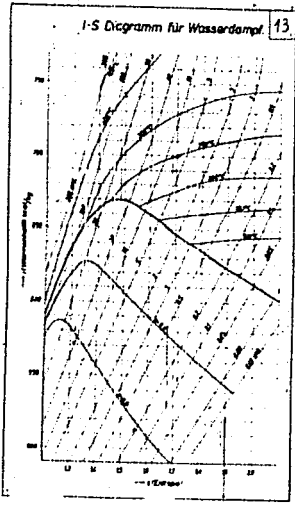
$$AL_2 = \frac{A_2}{A_1} \cdot cp(t_1 - t_2)$$

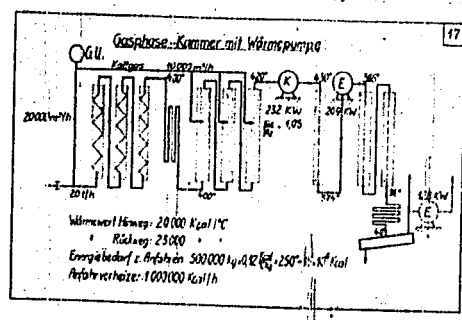
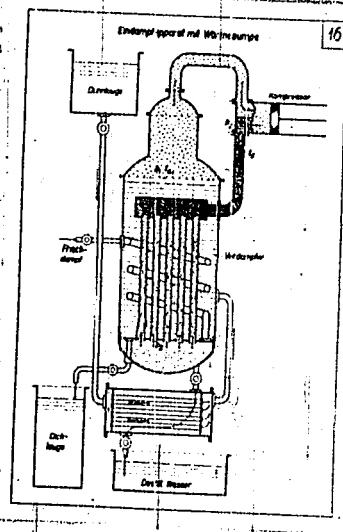
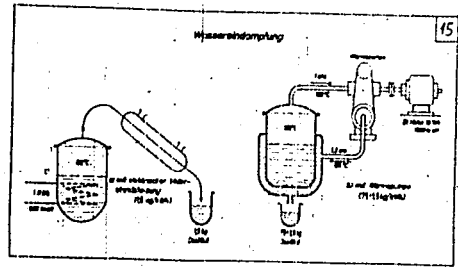
$$AL = AL_1 - AL_2 = cp(t_1 - t_2) \left(1 - \frac{A_2}{A_1}\right)$$

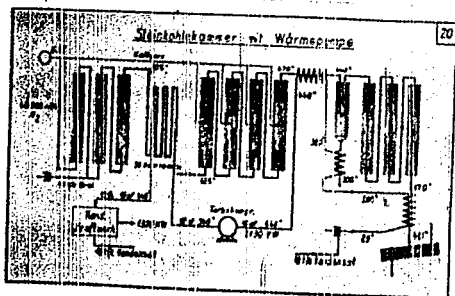
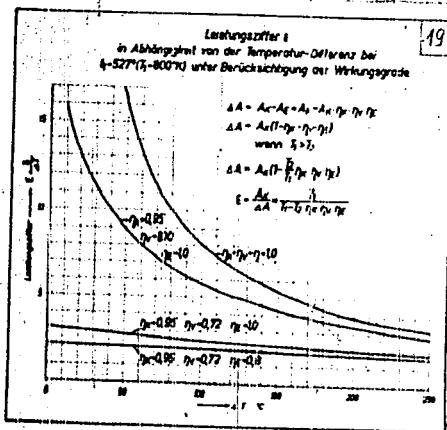
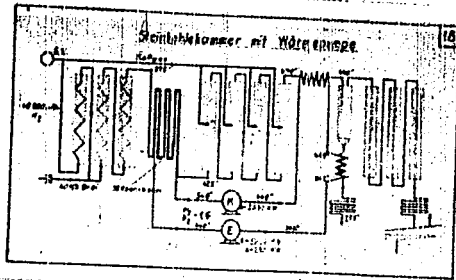
$$i = \frac{Q_1}{A_1} = \frac{cp(t_1 - t_2)}{cp(t_1 - t_2) \left(1 - \frac{A_2}{A_1}\right)} \cdot \frac{A_2}{A_1} \cdot \frac{1}{t_1 - t_2}$$

$i = 20^\circ$ ,  $t_2 = 293^\circ$

$t_1 - t_2$	$2^\circ$	$5^\circ$	$10^\circ$	$40^\circ$	$100^\circ$	$300^\circ$	$1000^\circ$
$\frac{Q_1}{A_1}$	1425	58.8	30.3	8.3	3.9	1.9	1.3 Kcal
$\frac{Q_2}{A_2}$	144.5	58.8	28.3	7.3	2.9	0.9	0.3 Kcal







TITLE PAGE

4. Über Fehlordnung und Gitterstörungen  
in Kristallen (Kolloquium am  
25. Februar 1944).  
False arrangements and lattice  
disturbances in crystals.

Frame Nos. 44 - 59

(4) Über Fehlordnung und Gitterstörungen in Kristallen  
( Kolloquium am 25. Februar 1944 )

Betrachtet man den atomaren oder molekularen Aufbau fester Körper, so muß man zwei Grenzfälle mit wesentlich verschiedenen Eigenschaften unterscheiden:

- 1) den streng geordneten Zustand, d.h. den idealen Kristall ohne Gitterstörungen.
- 2) den statistisch völlig ungeordneten amorphen Zustand.

In letzterem, der dem Ordnungszustand eines idealen Gases entspricht, sind sämtliche Eigenschaftsgrößen eines beliebig herausgegriffenen Moleküls, insbesondere seine Lage und Orientierung, unabhängig von den entsprechenden Werten der Nachbarmoleküle, während im streng geordneten Zustand eines idealen Kristalles sämtliche atomaren Eigenschaftsgrößen gerade durch die Umgebung eindeutig bestimmt werden. Im völlig ungeordneten Zustand sind die Wechselwirkungsenergien in mittlerer Teilchenentfernung klein gegen die Energie der Temperaturbewegung, oder aber ein System, in dem dies ursprünglich der Fall war, ist bei tieferer Temperatur "eingefroren", sodaß es nicht mehr in einen geordneten Zustand übergehen kann. Für den streng geordneten Zustand sind dagegen gerade große Wechselwirkungsenergien charakteristisch, durch welche die Atome oder Moleküle in einer bestimmten Lage festgehalten werden.

In der Natur sind nun der streng geordnete und der ungeordnete Zustand Grenzfälle, die niemals exakt verwirklicht werden, die ideale Ordnung einerseits wird gestört, der idealen Unordnung überlagert sich etwa eine gewisse, über mehrere Atomabstände reichende Naheordnung. Während sich der Vortrag von Herrn Schneider mit dem streng geordneten Zustand, dem idealen Kristall befaßte, will ich heute von den Übergangserscheinungen zwischen beiden Grenzfällen sprechen, und zwar insbesondere von denjenigen auf der Seite des idealen Kristalls, die für viele Eigenschaften der Materie von ausschlaggebender Bedeutung sind und ohne die Erscheinungen wie elektrolytische oder Ionenleitfähigkeit fester Stoffe, Elektronenhalbleitung, Reaktionen und Diffusionsvorgänge in Kristallen und vor allem die heterogene Katalyse überhaupt nicht zu verstehen wären. Man kann mit Smekal geradezu zwischen strukturempfindlichen und strukturunempfindlichen Eigenschaften unterscheiden, wobei die letzteren diejenigen Eigenschaften umfassen, die von Baufehlern und vom Zerteilungszustand des Kristalls unabhängig sind (Beispiele: Spezifische Wärme, thermische Ausdehnung, Gittersymmetrie); strukturempfindlich sind dagegen mechanische Festigkeit, elektrisches Leitvermögen, Diffusionsfähigkeit, chemische Aktivität und Reaktionsvermögen.

Abweichungen von der idealen Ordnung eines Kristalls können nun zweierlei Natur sein und man hat danach 2 Fälle scharf zu unterscheiden:

- 1) Es handelt sich bei den Abweichungen um thermodynamische Gleichgewichtszustände, die durch äußere Parameter wie Temperatur, Druck, Konzentration der Komponenten in einem Stoffgemisch usw. eindeutig bestimmt sind und somit einen reversiblen Zustand des Systems darstellen,

*22/2/44*

2) die Abweichungen sind irreversibler Natur, sie hängen von den Herstellungsbedingungen des festen Körpers, seiner Vorbehandlung und häufig von den Ausgangssubstanzen, aus denen er hergestellt wurde, ab; für letztere Erscheinung prägte man den Ausdruck von dem "Gedächtnis der Materie". Jedemfalls handelt es sich in allen diesen Fällen nicht um Gleichgewichtszustände.

In dem ersten, thermodynamisch erfahbaren Fall spricht man mit Wagner und Schottky von einer Fehlordnung, um auszudrücken, daß es sich um einen Zustand handelt, dessen Abweichungen von einer richtigen Ordnung nicht beliebig sind, sondern gewissen statistischen Gesetzmäßigkeiten unterliegen. Für die irreversiblen Abweichungen von der Ordnung des idealen Kristalles hat sich noch keine entsprechend scharf festgelegte Bezeichnung eingebürgert, wir wollen sie hier als Gitterstörungen schlechthin bezeichnen. Die beiden Erscheinungen müssen wegen ihrer prinzipiellen Unterschiede getrennt behandelt werden.

Irreversible Gitterstörungen können auftreten in Form von Gitterauflockerungen, als Stellen abweichender chemischer Zusammensetzung im Gitter, welchen Fall man z.B.sp. häufig bei Oxyden antrifft, als aktive Zentren bei der heterogenen Katalyse oder als aktive Zwischenzustände bei Umsetzungen fester Stoffe im Sinne von Redvall, Hüttig und Jander. Es handelt sich bei solchen Gitterstörungenvielfach nur um mehr oder weniger ausgesprochene Grenzflächenerscheinungen zum Unterschied von der Fehlordnung, die sich gleichmäßig über das ganze Innere des betreffenden Stoffes erstreckt und darin besteht, daß ein gewisser Prozentsatz der Atome oder Moleküle Lagen einnimmt, die von der normalen Besetzung der Gitterpunkte abweicht. Die Verteilung der Gitterstörungen über den festen Stoff kann sich durch Störstellenwanderung ändern, für deren theoretische Behandlung sich Ansatzpunkte durch Annahme eines Ausbreitungsdruckes, analog der Oberflächenspannung ergeben. Bei der Fehlordnung bleibt die Verteilung der Fehlstellen im Mittel konstant, solange die äußeren Bedingungen nicht geändert werden, es können lediglich die einzelnen Fehlstellen zeitlich ihren Platz durch Diffusion nach solchen Gesetzmäßigkeiten ändern, daß durch den Platzwechsel im statistischen Mittel keine Änderung der Fehlstellenverteilung im ganzen Körper eintritt.

Ich will zunächst auf die Fehlordnung näher eingehen. Welcher Art kann überhaupt die Fehlordnung eines Bausteines im Kristallgitter sein? Wir wollen von dem einfachsten und theoretisch am leichtesten zu behandelnden Fall einer reinen Substanz ausgehen, und uns zunächst überlegen, wie ein fester Stoff A eine geringe Menge eines anderen Stoffes B aufnehmen kann, in welcher Form also eine überschüssige Komponente in eine feste Verbindung eingebaut werden kann, welcher Fall ja häufig vorkommt.

Fall 1: Einlagerungsmischkristall. Hier wird der Stoff B unregelmäßig zwischen die mit A besetzten Gitterplätze eingelagert. Dieser Fall wird und kann nur dann eintreten, wenn der Raumbedarf der Komponente B sehr klein ist oder falls das Gitter von A besonders große Lücken freiläßt. Wie in Fig. 1 gezeichnete Darstellung zweidimensionale Darstellung ist nur schematisch. Man hat sich das Ganze räumlich vorzustellen, wobei dann die Teilchen B nicht in den Gitterebenen von A liegen, sondern zwischen denselben. In einem einfachen



kubischen Gitter würden also die Teilchen B im Zentrum eines Würfels liegen, dessen Eckpunkte von A besetzt sind. Die Teilchen A müssen ja wegen der großen Annäherung eine Abstoßung auf die Teilchen B ausüben, wodurch letztere aus der Gitterebene herausgedrückt werden. Bei einem Gitter mit dichtester Kugelpackung können die Zwischengitterplätze, auf die die Teilchen von B eingelagert werden, z.Bsp. die tetraedrischen Lücken sein.

Als Beispiele für Einlagerungsmischkristalle sind zu nennen: die Lösung von Wasserstoff in Pd und in anderen Metallen, die Lösung von Kohlenstoff und Stickstoff in Eisen u.a. bei der Aufnahme von Wasserstoff durch Palladium ist die Gleichgewichtskonzentration des Wasserstoffs im Pd der Wurzel aus dem H<sub>2</sub>-Druck proportional. Man kann daraus schließen, daß der Wasserstoff nicht in molekularer, sondern in atomarer Form aufgenommen wird. Da die H-Aufnahme, wie Röntgenuntersuchungen ergeben, lediglich mit einer geringen Gitteraufweitung verbunden ist, müssen offenbar die H-Atome zwischen die Pd-Atome eingelagert werden, und zwar, solange man noch weit unter einem einfachen stöchiometrischen Verhältnis bleibt, unregelmäßig über das Gitter verteilt. Überführungsversuche zeigten, daß im elektrischen Feld diese H-Teilchen nach der negativen Elektrode wandern, sie müssen also positiv geladen sein, d.h. ihre Einlagerung in das Gitter erfolgt nach Aufspaltung in Protonen und freie Elektronen. Da die Protonen, die H<sup>+</sup>-Teilchen einen Atomkern ohne Elektronenhülle darstellen, ist ihr Radius so klein, daß ihre Einlagerung in das Gitter und ihre Diffusion in demselben keinen räumlichen Hindernissen begegnet. Man muß sich ja bei der Aufnahme des H durch das Pd ein Konzentrationsgefälle der H-Atome im Pd-Gitter vorstellen, wo bei die Protonen durch sprungweise Bewegung nach Stellen niedrigerer Konzentration diffundieren. Würde man die dem Pd eingelagerten H-Atome als selbständiges Gitter auffassen, so hätte man ein sehr lückenhaft besetztes, sozusagen stark gestörtes Gitter vor sich, und die Vorstellung der Diffusion in demselben bereitet keine Schwierigkeit, weil fast jedes H-Atom in seiner Umgebung noch unbesetzte Plätze vorfindet, auf die es sich bewegen kann.

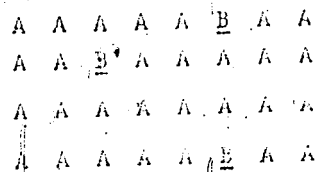
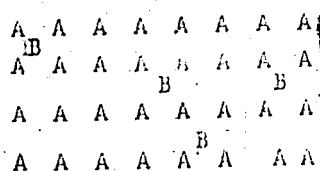


Fig. 1. Einlagerungsmischkristall Fig. 2. Substitutionsmischkristall

Fall 2: Substitutions- oder Vertauschungsmischkristall. trifft die Voraussetzung der Kleinheit von B oder der großen Lücken im Gitter von A nicht zu, so ist die Unterbringung einer überschüssigen Komponente B in einem Gitter von A nur durch Vertauschung möglich. Ein Teil der Gitterplätze von A ist durch Teilchen B besetzt. Dieser Fall liegt bei Metallmischkristallen sehr häufig vor. wiederum sind die Fehlstellen unregelmäßig über das Gitter verteilt.

Etwas mannigfacher werden die Unterbringungsmöglichkeiten, wenn wir nicht eine kleine Menge von B in einem reinen Stoff A unterbringen wollen, sondern wenn wir in einer

geordneten binären Mischphase (z.Bsp. der Zusammensetzung AB) einen Überschuss etwa von B unterbringen wollen. Die Phase AB sei ideal geordnet, wie es Fig.3 zeigt. Wieder gibt es die schon behandelten Fälle der Einlagerung und der Substitution. Der Einlagerungstyp ist auch hier bei großen Teilchen B aus geometrischen Gründen auszuschließen. Für den Substitutionstyp erkennt man sofort, daß er aus energetischen Gründen bei reinen Ionenverbindungen sehr unwahrscheinlich sein muß, weil dann A und B verschiedene Ladung tragen, dagegen spielt er bei nichtpolaren Stoffen, besonders bei Metallen eine beträchtliche Rolle. <sup>3</sup> kann aber ein relativer Überschuss von B auch dadurch zustandekommen, daß einzelne Gitterpunkte im dem Teilgitter von A unbesetzt bleiben. Wir haben Löcher im Teilgitter von A. Auch für diesen Fall besteht natürlich keine sterische Hinderung.

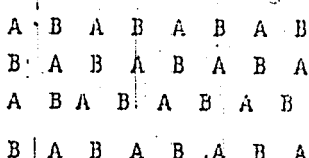


Fig.3. AB, ideal geordnet

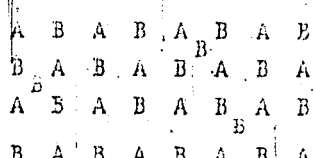


Fig.4. Fall I. Einbau von überschüssigem B in AB durch Einlagerung.

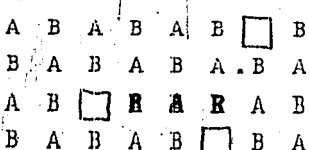


Fig.5. Fall III. Einbau von überschüssigem B in AB; Lücken im Teilgitter von A.

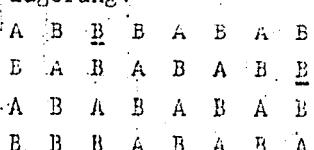


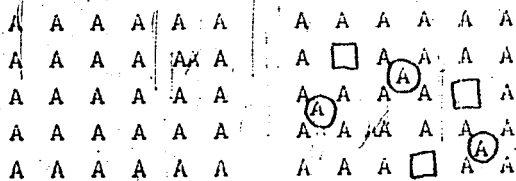
Fig.6. Fall II. Einbau von überschüssigem B in AB durch Substitution.

Prinzipiell ist immer eine experimentelle Entscheidung zwischen den einzelnen Fällen möglich. Gegenüber dem ideal geordneten Gitter ist nämlich bei der Einlagerung die Zahl der Teilchen pro Elementarzelle vergrößert, bei der Substitution unverändert und bei Lücken in einem Teilgitter verkleinert. Die mittlere Zahl der Teilchen pro Elementarzelle ergibt sich aber leicht aus einer röntgenographischen Vermessung der Gitterabstände in Verbindung mit einer Dichtebestimmung der Substanz. Umgekehrt kann eine Errechnung der Gitterabstände allein aus der Dichte bei Kenntnis des Kristallsystems wegen des Auftretens von Fehlordnung zu falschen Werten für die Gitterabstände führen. Als Beispiele für den Lochtyp (Fall III) sind etwa die Verbindungen FeO, FeS und FeSe anzuführen. Reines FeO kann z.Bsp. einen O-Überschuss bis zu 9% aufnehmen, d.h. das Existenzgebiet der Verbindung FeO reicht von FeO<sub>1,0</sub> bis FeO<sub>1,09</sub>, eine Erscheinung, von der die quantitativen Analytiker ein Lied zu singen wissen.

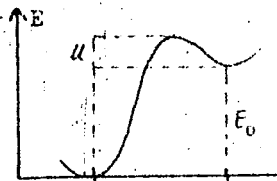
Welcher Fehlordnungstyp im Einzelfall verwirklicht wird hängt davon ab, welcher Energieaufwand zur Unterbringung der überschüssigen Teilchen auf den verschiedenartigen Plätzen erforderlich ist. Wenn der Energieaufwand genügend klein ist, so daß ein bestimmter Typ verwirklicht werden kann, muß grundsätzlich dieselbe Fehlordnung auch möglich sein, ohne daß die Komponente B sich im Überschuss befindet, wir können somit auch eine Fehlordnung in reinen Substanzen haben. Auch

bei einer Mischphase AB ideal stöchiometrischer Zusammensetzung können also eine Anzahl Teilchen A und B die Plätze vertauscht haben, d.h. es können Teilchen auf "falschen" Plätzen sitzen, es können Löcher oder Teilchen auf Zwischengitterplätzen oder mehrere dieser Fehlordnungen gleichzeitig auftreten. Es gibt sogar einen leicht einzusehenden zwingenden Grund, auch bei stöchiometrisch zusammengesetzten Mischphasen das tatsächliche Auftreten einer Fehlordnung anzunehmen. Wäre dies nämlich nicht der Fall, so müßte man beim allmählichen Übergang von einer Verbindung AB mit überschüssigem B zu einer solchen mit Mangel an B eine Diskontinuität der Eigenschaften bei der streng stöchiometrischen Zusammensetzung beobachten, da ein Einbau von Teilchen B notwendigerweise andere Effekte ergeben würde als ein Einbau von Teilchen A. Wir müssen also annehmen, daß bei endlichen Temperaturen im Gleichgewicht auch in Kristallen streng stöchiometrischer Zusammensetzung immer ein gewisser Fehlordnungsgrad vorhanden ist, dessen Größe wir abschätzen wollen.

Wir betrachten hierzu einen reinen Stoff A. Die ideale Ordnung desselben kann nur beim absoluten Nullpunkt stabil sein. Bei endlichen Temperaturen wird ein Teil der Partikel fehlgeordnet sein. Wir nehmen speziell an, daß ein Teil der Gitterpunkte unbesetzt sei und daß die dort entfernten Teilchen im Zwischengitterraum untergebracht seien. Vertauschungen können hier ja nicht vorkommen. Als Fehlstellen existieren also Löcher und eine äquivalente Zahl von Teilchen auf Zwischengitterplätzen. Im allgemeinsten Fall brauchen diese Anzahlen  $n_1$  und  $n_2$  nicht mehr gleich zu sein, insbesondere kann im Grenzfall das eine oder andere gleich Null werden. Die potentielle Energie sei um einen Betrag  $E_0$  größer als für einen normalen Gitterplatz.



reiner Stoff  
ideal geordnet      fehlgeordnet



Gitterplatz      Zwischengitterplatz

Damit ein Teilchen von seinem normalen Gitterplatz in den Zwischengitterraum übergeführt werden kann, muß ihm also mindestens die Energie  $E_0$  zugeführt werden. Die Potentialschwelle  $U$  interessiert für die Betrachtung des Gleichgewichtes nicht, sie liefert nur ein Maß für die Geschwindigkeit der Einstellung des Fehlordnungszustandes etwa wenn der Kristall von einer tieferen Temperatur auf die Versuchstemperatur gebracht wird. Die Zahl der Übergänge in der Zeiteinheit von Teilchen auf Zwischengitterplätze ist nach der Wahrscheinlichkeitstheorie proportional  $N \cdot e^{-\frac{E+U}{RT}}$ , wobei  $N$  die Anzahl der Gitterplätze = Anzahl der Teilchen überhaupt bedeutet. Die Wahrscheinlichkeit der Rückkehr aus einem Zwischengitterplatz auf einen normalen Gitterplatz ist proportional der Anzahl der besetzten Zwischengitterplätze und der Wahrscheinlichkeit, einen Gitterplatz leer anzutreffen, sowie dem Boltzmannfaktor, also proportional  $n_2 \cdot \frac{n_1}{N} \cdot e^{-\frac{U}{RT}}$  ( $n_1/N = n_2/N$  wegen der angenommenen Gleichheit von  $n_1$  und  $n_2$ ).

Im Gleichgewicht müssen beide Geschwindigkeiten gleich sein, also  $n_z^2 = N^2 \cdot e^{-(E+U)/RT} \cdot e^{U/RT} = N^2 \cdot e^{-E/RT}$ , was wir entweder schreiben können  $n_z = N e^{-E/2RT}$  oder  $n_z \cdot n_l = \text{Konst.} \cdot e^{-E/RT}$ .

Bei der 1. Schreibweise ist der Faktor 2 bemerkenswert, während im 2. die völlige Analogie der betrachteten Erscheinung mit der Dissoziation etwa von  $H_2O$  in  $H^+ + OH^-$  deutlich wird.  $E_0$  ist nun vielfach von der Größenordnung 1 Elektronenvolt = 23 kcal pro Mol. Wie man aus experimentellen Daten oder theoretischen Abschätzungen zu diesem Wert kommt, darauf will ich hier nicht näher eingehen. Man erhält aus obiger Formel z. Bsp. folgende Fehlordnungsgrade für  $E_0 = 20$  Kcal:

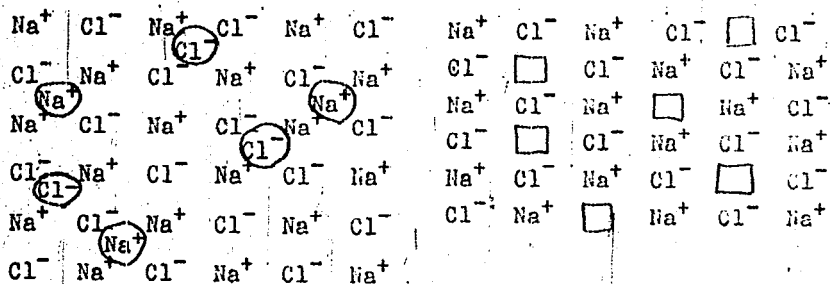
t°C	0	100	200	400	500	800
$\alpha$	$10^{-8}$	$10^{-6}$	$3 \cdot 10^{-5}$	$6 \cdot 10^{-4}$	$1,5 \cdot 10^{-3}$	$10^{-2}$

Im allgemeinen sind die Fehlordnungsgrade also recht klein können aber in Schmelzpunktsnähe z. Bsp. für Ag-Ionen im AgBr recht wesentlich, 10% oder eventuell noch größer werden. In den letzten Jahren sind einige Gittertypen bekannt geworden, in denen gewissermaßen die Ionen einer Art von Anfang an vollständig fehlgeordnet sind. Diese Verbindungen fallen durch ihre elektrolytischen Leitungseigenschaften auf, z. Bsp.  $\alpha$ -AgJ,  $\alpha$ -Ag<sub>2</sub>S und andere. In diesen Fällen besetzen die Anionen ein reguläres, kubisch raumzentriertes Gitter, während für die Kationen eine überschüssige, große Zahl gleichwertiger Plätze zur Verfügung stehen, über die sie nach den Aussagen der Röntgenuntersuchungen regellos verteilt erscheinen. Auf solche Gitter wies Herr Schneider schon das letzte Mal hin. Man muß in diesen Fällen annehmen, daß die Fehlordnungsenergien nicht mehr groß gegen RT ist, wie dies bei der obigen Ableitung zur Vereinfachung stillschweigend angenommen war. Das  $\alpha$ -AgJ hat eine 3700mal höhere Leitfähigkeit als  $\beta$ -AgJ, das bei tieferer Temperatur beständig ist, und hat sogar bemerkenswerter Weise dicht unterhalb seines Schmelzpunktes eine höhere Leitfähigkeit als die Schmelze.

Auf die allgemeine und exakte Ableitung der entsprechenden Formeln unter Heranziehung der chemischen Potentiale, die Wagner und Schottky gegeben haben, kann ich hier nicht näher eingehen. Zur Ableitung des Entropiegliedes wird dabei die Zahl der Realisierungsmöglichkeiten des betreffenden Zustandes, d. h. die Zahl der unterscheidbaren Konfigurationen, die durch Vertauschung der Teilchen entstehen, abzählen.

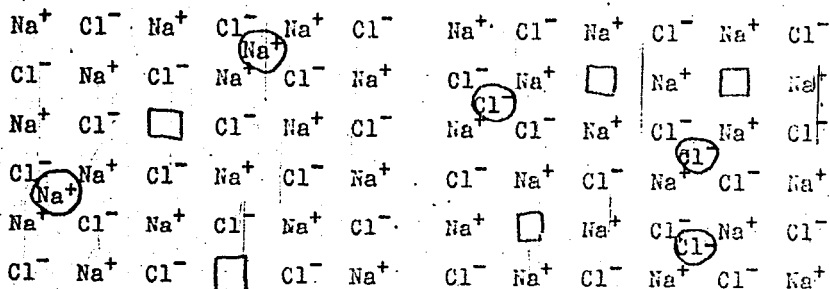
Wir wollen noch kurz den Fall eines fehlgeordneten Ionengitters am Beispiel des NaCl betrachten (siehe Figur 10). Hier scheinen nur die Fälle 1 (Na<sup>+</sup>-Ionen im Zwischengitterraum und äquivalente Zahl von Na<sup>+</sup>-Löchern) und 4 (äquivalente Zahl von Na<sup>+</sup> und Cl<sup>-</sup>-Löchern; keine Ionen im Zwischengitterraum) realisiert zu sein, während Fall 3 aus geometrischen Gründen äußerst unwahrscheinlich ist und für Typus 2 (Cl<sup>-</sup>-Ionen im Zwischengitterraum und äquivalente Zahl von Cl<sup>-</sup>-Löchern) ebenfalls bisher noch kein experimenteller Anhalt vorliegt. (Fall 3 = keine Löcher; äquivalente Zahl von Na<sup>+</sup>- und Cl<sup>-</sup>-Ionen im Zwischengitterraum). Die 4 Typen sind natürlich auch hier nur ideale Grenzfälle, im allgemeinen muß man mit dem Vorliegen gemischter Fehlordnung rechnen. Bei NaCl scheint aber offenbar Fall 1 und 4 recht rein verwirklicht zu werden zu können.

x) Wagner wies durch Heranziehung der elektrolytischen Leitfähigkeit nach, daß im AgBr bei etwa 400°C 16% der Kationen fehlgeordnet sind, u. zwar auf Zwischengitterplätzen. Sie gehen von den größeren oktaedrischen Lücken in die kleineren tetraedrischen.



Fall 3

Fall 4



Fall 1

Figur 10

Fall 2

Die Beweglichkeit der Fehlstellen in Kristallen ergibt sich aus der Leitfähigkeit von Ionenkristallen. Die meisten Salze leiten ja den Strom elektrolytisch. Ein Platzwechsel zweier benachbarter Ionen gleicher Ladung könnte niemals zu einem Transport elektrischer Ladung führen, der Ladungstransport kann also nur durch die Wanderung von Fehlstellen unter dem Einfluß des äußeren elektrischen Feldes zustande kommen, wobei sowohl die Löcher wie auch die Ionen auf Zwischengitterplätzen wandern können. In Fällen, in denen eine Nachprüfung möglich war, konnte gezeigt werden, daß innerhalb der Fehlergrenzen die Diffusionsgeschwindigkeit mit der aus der Ionenbeweglichkeit berechneten übereinstimmt, daß also Diffusion und Ionenleitung tatsächlich durch den gleichen Elementarprozeß bedingt sind. Die Beteiligung von Störstellen im Sinne der früheren Definition als Ungleichgewichtszustände an der Ionenleitung und Diffusion kann, wenigstens im allgemeinen, ausgeschlossen werden, denn es gibt meist weite Temperaturgebiete, innerhalb deren diese Größen reine Temperaturfunktionen sind und von zufälligen Störungen des Kristallgitters unabhängig sind. Da die Anzahl der Fehlstellen, wie gezeigt wurde, exponentiell mit der Temperatur ansteigt und da ihre Wanderungsgeschwindigkeit ebenfalls exponentiell mit der Temperatur ansteigt (das wandernde Teilchen muß sich ja jeweils zwischen 2 anderen Ionen hindurchdrängen, die Wanderung besteht also in wiederholten Überwindung von Energieschwellen), ergibt sich auch ein exponentieller Anstieg der elektrolytischen Leitfähigkeit, wie er tatsächlich beobachtet wird. Wenn der Fehlerrungsgrad bei einer Temperatur einfriert, so wird unterhalb derselben die Zahl der wandernden Teilchen konstant bleiben, nur ihre Geschwindigkeit wird weiter exponentiell mit der Temperatur abnehmen, man bekommt also einen Knick bei logarithmischer Darstellung der Leitfähigkeit als Funktion von 1/T, wie dies in Fällen vielen Fällen gefunden wurde. Die gleiche Erscheinung kann auch auf-

treten, wenn nur eine Art von Fehlordnung, z.Bsp. der reine Zwischengittermechanismus oder der reine Leerstellenmechanismus, einfriert.

Es gibt reine Kationenleiter und reine Anionenleiter sowie Salze mit beiderseitiger Ionenleitung (s. Tabelle). In letzterem Falle ist es wahrscheinlich, daß Anionen- und Kationenlücken in gleicher Zahl vorliegen. Als Regeln für die Wanderungsverhältnisse, die experimentell gefunden wurden, aber mit den entwickelten Modellvorstellungen plausibel gemacht werden können, gelten:

Bei Salzen aus Ionen verschiedener Wertigkeit wandert meist das Ion mit der geringeren Ladung, z. Bsp. Ag und Cu in  $\text{Ag}_2\text{S}$ ,  $\text{Cu}_2\text{S}$ ,  $\text{Ag}_2\text{Se}$ ; die Halogene in den Ba- und Pb-Halogeniden.

Tabelle: Ionenleitung

Kationenleiter:  $\text{AgCl}$ ,  $\text{AgBr}$ ,  $\text{AgI}$ ,  $\alpha\text{-CuBr}$ ,  $\alpha\text{-CuI}$ , die meisten Alkalihalogenide unter ca. 500 - 600°.

Anionenleiter:  $\text{BaCl}_2$ ,  $\text{BaBr}_2$ ,  $\text{BaF}_2$ ,  $\text{PbCl}_2$ ,  $\text{PbBr}_2$ .

Beiderseitige Ionenleitung: Alkalihalogenide bei höheren Temperaturen,  $\text{PbI}_2$ .

Gemischte Leitung (Anteile von Elektronenleitung): Cu-I-Halogenide bei nicht zu hohen Temperaturen,  $\text{Ag}_2\text{S}$ ,  $\text{Cu}_2\text{S}$ ,  $\text{Ag}_2\text{Se}$ ,  $\text{Ag}_2\text{Te}$ .

Elektronenhalbleiter enthalten als Fehlstellen Atome oder Ionen mit anomaler Ladung und eine entsprechende Anzahl freier Elektronen im Gitter.

Auch die Leuchtphosphore können unter gewissen Bedingungen nach der Fehlordnungstheorie behandelt werden. Soweit sie allerdings Fremdmetalle als Aktivatoren im Gitter enthalten, ist die Konzentration derselben noch unterhalb der Löslichkeitsgrenze und damit temperaturunabhängig, sodaß auch die Phosphoreszenz temperaturunabhängig ist. Eine Entstehung von Leuchtphosphoren kann daher auch schon bei tiefer Temperatur erfolgen und nicht nur bei den aus praktischen Gründen meist allgemein angewandten hohen Herstellungstemperaturen. So wurde hier bei uns im Werk einmal beobachtet, daß ein Zinkdach, das  $\text{H}_2\text{S}$ -haltiger Luft ausgesetzt war, im Lauf der Jahre in eine phosphoreszierende Zinkblende übergegangen war, deren Phosphoreszenzfähigkeit in der Größenordnung der besten auf künstlichem Wege hergestellten Präparate lag. Das von Schleede hergestellte "selbstaktivierte" Zinksulfid, das keine Fremdatome enthält, sondern bei dem im Ionengitter freie Zinkatome ausgeschieden sind, zeigt gegenüber den Gesetzen der Fehlordnungstheorie und zeigt damit eine temperaturabhängige Phosphoreszenz, da in diesem Falle die Anzahl der Fehlstellen temperaturabhängig sein muß.

Die thermodynamisch bestimmten reversiblen Fehlbaustände sind etwa seit 1926 von Fajans, Frenkel, Grube, Jost, Smekal und Tubandt, insbesondere näher untersucht worden und fanden einen gewissen Abschluß in der auf theoretischen Vorarbeiten von Frenkel und von Jost fußenden Fehlordnungstheorie von Wagner und Schottky. Viel früher schon hatten aber eine Reihe von Experimenten auf die Existenz anderer irreversibler Fehler in Kristallgittern hingewiesen, deren Auftreten mehr zufällig ist und von Darstellungsmaterial und -weise abhängt. Dieses schwierigere Gebiet der Ungleichgewichtszustände hat bisher noch keine zusammenfassende theo-

retische Darstellung gefunden und ist von verschiedenen Forschern, vor allem von v. Hevesy, Smekal, Fricke, Müttig, Hedvall und W. Jander von verschiedenen Seiten und mit verschiedenen Zielsetzungen angepackt und von verschiedenen Standpunkten aus betrachtet worden. Einige wichtige Ergebnisse sollen im folgenden besprochen werden.

Reale Kristalle zeigen im allgemeinen eine Mosaikstruktur das heißt eine Aufteilung in "Gitterblöckchen", die gegeneinander etwas verwickelt sind und je nach der Kristallart  $10^{-3}$ - $10^{-5}$  cm Durchmesser, am häufigsten etwa  $10^{-4}$  cm Durchmesser entsprechend  $10^3$ - $10^4$  Atomabständen haben. Sie sind vor allem aus Abweichungen bei der Streuung von Röntgenstrahlen zu erkennen, bedingen aber auch sonst, z.B. sp. bei der Festigkeit Abweichungen der Kristalle vom idealen Verhalten. Diffusion, Leitfähigkeit und Wärmeinhalt werden aber durch die Mosaikstruktur noch nicht merklich beeinflusst. Ebenso findet man für chemische Umsetzungen aktive Stoffe erst bei höheren Aufteilungsgraden, das heißt entweder bei stärkerer Vergrößerung der Oberfläche oder bei wesentlich stärkeren bzw. zahlreicheren Gitterstörungen als in normalen Kristallen.

Das Zustandekommen solcher starker Störungen bei der Neubildung einer festen Phase in aktiver Form aus einer anderen festen Phase (z. Bsp.  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  aus  $\text{FeOOH}$ ) kann man sich folgendermaßen vorstellen. Die Neubildung der festen Phase setzt die Bildung von Keimen dieser Phase voraus. Keime sind zunächst wegen ihrer Kleinheit kleinen Dimensionen aktiv, d.h. von höherem Energieinhalt als die normale Phase. Diese Aktivität müßte beim normalen Wachstum der Keime aber verschwinden. Ein solches normales Wachstum ist nun auf bzw. in einer anderen festen Phase (der Mutterphase) bei tieferen Temperaturen nicht möglich wie zunächst die geringe Primärteilchengröße vieler aktiver Stoffe zeigt. Dazu kommen noch mannigfache Störungen der Art des Kristallwachstums der neuen Phase durch die alte, welche Veränderungen des normalen Gitterbaues der neuen Phase zur Folge haben können, wie z. Bsp. Änderungen und Schwankungen der Netzebenenabstände (meist Vergrößerungen als Folge eines geordneten Aufwachsens der neuen Kristalle auf den alten), daneben unregelmäßige Gitterstörungen usw. Es erklärt sich so leicht das schon erwähnte Erinnerungsvermögen der Materie. Die hierher gehörenden Fragen fallen in das Gebiet der von V. und H.W. Kohlschütter ausgebauten Topochemie (s. Seite 12)

Der Unterschied des Energieinhaltes auf diesem Wege hergestellter aktiver Stoffe gegenüber den normalen, wenig oder gestörten bzw. nur fehlgeordneten Stoffen wurde von Fricke eingehender untersucht. Bei der Entwässerung von  $\alpha$ - $\text{FeOOH}$  erhielt Fricke  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ -Präparate, die umso aktiver größere Lösungswärmen in 40%iger Flußsäure aufwiesen, d.h. also umso energiereichere Präparate, je niedriger die Entwässerungstemperatur lag. Die gefundenen Energieunterschiede betragen bis über 5 kcal/Mol  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  und bei späteren ähnlichen Versuchen bis zu 13 kcal, sind also recht erheblich und können zu beträchtlichen Verschiebungen chemischer Gleichgewichte führen, an denen aktive Stoffe beteiligt sind, wie vor allem auch Geheimrat Schenk an vielen Beispielen genauer untersuchte. Durch Tempern bei bereits relativ niedrigen Temperaturen konnte Fricke den Energieinhalt der "aktiven" Oxyde weitgehend verringern. Anhand von Debye-Scherrer-Aufnahmen, in denen die Reflexionen in verschiedenen Ordnungen verglichen wurden, ergab sich, daß die Erhöhung der Energieinhalte im wesentlichen auf dem schlechten Ordnungszustand beruhte der Gitter beruhte. Die Teilchengrößenänderungen waren unter Berücksichtigung der vorliegenden

Fönfaustfäden  
da

Teilchendimensionen viel zu gering zur Erklärung der großen Energieunterschiede. Bekannt ist ja auch, daß beim  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  der Übergang vom amorphen in den kristallinen Zustand von einer erheblichen Wärmetönung begleitet ist, für die der obige Wert von 13 kcal nur eine untere Grenze darstellt: Amorphes  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  geht unter Verglimmen in kristallines  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  über. Die extremen Desorientierungszustände der Frickeschen Präparate sind sehr instabil, sie gehen schon durch Tempern bei Temperaturen von  $220^\circ$  stark zurück. Ähnliche Beobachtungen machte Fricke auch bei ZnO und MgO, wobei aber die Röntgeninterferenzen in letzterem Falle gleichzeitig mit den regellosen Desorientierungszuständen das Vorliegen einer starken Gitterdehnung zeigten, die bei den Fe-Oxyden nicht zu beobachten war.

Während eine feste Phase, die aus einer einzigen festen Phase hervorgeht wie in den zuletzt erwähnten Beispielen, zunächst in aktiver Form erhalten wird, werden bei der Umsetzung zweier fester Phasen miteinander aktive Zwischenzustände durchlaufen, die mit weiter fortschreitender Reaktion wieder verschwinden. Hüttig untersuchte solche aktiven Zwischenzustände, die bei der Spinelbildung, also bei der chemischen Vereinigung zweier Metalloxyde durchschritten werden. Wenn man z.Bsp. ZnO und  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  miteinander mischt und auf höhere Temperatur bringt, sodaß eine chemische Vereinigung stattfindet, werden beim Übergang von dem ursprünglichen Gemisch zu der fertigen kristallisierten chemischen Verbindung in Abhängigkeit von der Temperatur Zwischenzustände durchschritten, die durch hohe chemische und katalytische Aktivität sowie durch individuelle physikalische Eigenschaften wie Farbe, Fluoreszenz, Dichte, magnetische Suszeptibilität usw. gekennzeichnet sind. Die Verhältnisse sind dabei recht kompliziert, es werden 2 Aktivitätsmaxima durchlaufen. Die verschiedenen Stufen der Umsetzung werden von Hüttig folgendermaßen beschrieben: Schon durch iniges Vermischen bei Zimmertemperatur, in stärkerem Maße aber durch Erhitzen auf  $100-300^\circ$  kann die katalytische Wirksamkeit und das Sorptionsvermögen unter diejenigen der Komponenten herabgesetzt werden. Diese Erscheinung wird als "Abdeckungseffekt" bezeichnet. Ein Teil der für die genannten Eigenschaften zur Verfügung stehenden Oberfläche soll durch iniges Zusammenhaften der Teilchen unwirksam werden. Die Abdeckung kann einseitig oder wechselseitig sein. - Es folgt eine Periode der Aktivierung infolge der Bildung von Zwittermolekülen und molekularen Oberflächenüberzügen; es wird sich vermutlich dabei um verschiedenartige Verbindungsarten handeln, die ungeordnet nebeneinander liegen ( $300-400^\circ$ ). - Es folgt bis etwa  $500^\circ$  eine Periode der Desaktivierung, vielleicht unter bestimmter Einordnung der Oberflächenverbindungen in die Kristalloberfläche. - Bis etwa  $600^\circ$  tritt als Folge der einsetzenden inneren Diffusion eine neue Aktivierungsperiode auf; bei noch höheren Temperaturen (bis  $700^\circ$ ) bilden sich dann kristallisierte Aggregat der Additionsverbindungen, und endlich findet oberhalb von  $700^\circ$ , bisweilen erst oberhalb von  $1000^\circ$  die Umsetzung ihren Abschluß mit einer Periode der Ausheilung der Kristallbaufehler. Die beiden letzten Schritte sind wieder von einem Rückgang der Aktivität begleitet.

Vollständige, d.h. bis ins Innere der Kristalle gehende Umsetzungen fester Körper setzen eine ausreichende Diffusionsgeschwindigkeit voraus. Bei den Oxyden im vorhergehenden Beispiel würde letztere bereits bei  $500-600^\circ$  erreicht, also schon weit unter dem Schmelzpunkt. Es ist nämlich keineswegs so, daß die Beweglichkeit der Atome im Gitter erst in der Nähe des Schmelzpunkts beträchtlich wird. Nach einer von Tamann aufge-



stellten Faustregel kann man bei Oxyden und Salzen etwa oberhalb der Hälfte und bei Metallen schon bei etwa  $1/3$  der absoluten Schmelztemperatur mit einer meßbaren Reaktionsgeschwindigkeit bei Umsetzungen zwischen festen pulverförmigen Substanzen rechnen.

Daneben besitzen die festen Stoffe mit allotropen Umwandlungen in der Nähe ihrer Umwandlungspunkte eine in auffallender Weise erhöhte Reaktionsfähigkeit, sowohl bei Umsetzungen mit anderen festen Stoffen, mit Flüssigkeiten oder mit Gasen. Dieser von Hedvall aufgefundene und an zahlreichen Beispielen näher untersuchte Effekt ist auf eine Auflockerung und Desorientierung der Kristallgitter in der Nachbarschaft der Umwandlungspunkte zurückzuführen, also auf Gitterstörungen, welche die Diffusion erleichtern. Hedvall hat diese Gesetzmäßigkeit in Form folgender Regel ausgesprochen: Ein Stoff, der sich in irgendeiner Art von Umwandlung befindet, besitzt in diesem Übergangszustand eine abnorm niedrige Auflockerungswärme und eine daraus folgende abnorm große Reaktionsfähigkeit (Hedvall'sche Regel). Beispiele:  $\text{BaO} + 2 \text{AgJ} = \text{BaJ}_2 + \text{Ag}_2\text{O}$ ; die Reaktion zeigt in der Nähe des Umwandlungspunktes  $\beta\text{-AgJ} \leftrightarrow \alpha\text{-AgJ}$  bei etwa  $145^\circ$  ein scharfes Geschwindigkeitsmaximum, während die entsprechenden Umsetzungen mit  $\text{AgBr}$  und  $\text{AgCl}$ , die keinen  $\beta \leftrightarrow \alpha$ -Übergang zeigen, erst weit über  $200^\circ$  überhaupt meßbar werden.

- Oxydation von elementarem S durch saure  $\text{KMnO}_4$ -Lsg., Geschwindigkeitsmaximum beim Umwandlungspunkt  $\text{S}_{\text{rhombisch}} \rightarrow \text{S}_{\text{monoklin}}$ .
- Auch metallische Systeme können ähnliche Aktivitätsmaxima zeigen, z.Bsp. hat die Oxydation der Legierung  $\text{AgCd}$  bei ihrem Umwandlungspunkt bei  $433^\circ$  ein deutliches Maximum der Oxydationsgeschwindigkeit. Ähnliche statu nascendi-Effekte konnten bei sehr vielen Reaktionen nachgewiesen werden.

Den großen Einfluß, den Gitterstörungen, Gitterauflockerungen und Gitterdehnungen auf die chemischen Eigenschaften der Oberflächen haben können, kann man sich klar machen, wenn man sich vergegenwärtigt, daß verschiedene Kristallflächen im gleichen Kristall oder verschiedene allotrope Formen des gleichen Stoffes verschiedene Eigenschaften haben, die durch die verschiedene gegenseitige Anordnung der Elementarteilchen bedingt sind.

So zeigt z.Bsp. die Geschwindigkeit des thermischen Zerfalls von  $\text{CaCO}_3$  deutliche Unterschiede, je nachdem, ob man sie an einer Basis-, Prisma- oder Rhomboederfläche untersucht.

Die verschiedenen Formen des Aluminiumhydroxyds zeigen entsprechend beträchtliche Unterschiede in ihrer Oberflächenbasisität. Der basische Charakter der Hydroxydoberflächen nimmt in der Reihenfolge Böhmit ( $\gamma\text{-Al(OH)}$ )  $\rightarrow$  Bayerit ( $\delta\text{-Al(OH)}$ )  $\rightarrow$  Hydrargillit ( $\epsilon\text{-Al(OH)}$ ) ab, der saure Charakter zu, wie sich bei Adsorptionsversuchen mit Alkaliphosphaten zeigte, wobei das Verhältnis der adsorbierten Menge Alkali zur adsorbierten Menge Phosphorsäure sich ändert (Fricke).

Ich möchte hiermit meine Ausführungen schließen. Ich konnte hier nur einzelne Beispiele aus einem großen Tatsachenmaterial herausgreifen, aber ich hoffe, daß man schon aus diesen wenigen Beispielen erkennen konnte, welche Bedeutung gerade die Gitterstörungen für die Chemie der Oberflächen besitzen und daß durch sie die Chemie der Oberflächen eine ungeheure Mannigfaltigkeit erhält. Technisch werden diese Man-

Mannigfaltigkeiten im Gebiet der heterogenen Katalyse schon in starkem Maße ausgenutzt, ihre rationelle Erforschung anhand spezifischer oberflächenchemischer Untersuchungen und noch mehr ihre Theorie stehen aber noch in den Anfängen.

x) Nachtrag (einzuschieben auf Seite 9 Mitte):

Ich möchte nur 2 Beispiele dafür geben, wieweit dieses Erinnerungsvermögen oder, wie man auch sagen kann, diese "Erbeffekte" gehen können. Ein durch vorsichtiges Entwässern aus dem amorphen Aluminiumhydroxyd gel hergestelltes  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  gab bei der Behandlung mit Wasser wieder ein amorphes Hydrat, während dasselbe Oxyd aus dem kristallinen Bayerit ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ ) hergestellt, durch entsprechende Behandlung wieder in Bayerit zurückverwandelt wurde (Hüttig),

Ferner lösten sich aus Al-Nitrat hergestellte  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Präparate unter vergleichbaren Verhältnissen 15mal leichter in  $\text{HNO}_3$  als in Essigsäure, ein aus Acetat hergestelltes Oxyd dagegen nur 3mal leichter.

In beiden Fällen sind die Erscheinungen nur so zu erklären, daß die Anordnung der Bauelemente noch die Merkmale des Ausgangsstoffes trägt und dadurch die rascheste Rückverwandlung in die Muttersubstanz ermöglicht. Nach der Emaniermethode konnte gleichzeitig nachgewiesen werden, daß die letzten Spuren der Muttersubstanz erst bei der endgültigen Durchbildung des richtig gebauten Gitters entweichen.

Auch für die Herstellung eines festen Körpers aus einer Lösung in möglichst aktiver Form ergeben sich durch ähnliche Überlegungen Anhaltspunkte. Ein stark gestörtes Gitter und damit voraussichtlich eine hohe Aktivität wird man vor allem aus stark übersättigten Nährphasen erhalten. Dies ist ein in der Technik schon lange bekanntes Prinzip, der Effekt wird aber meist nur auf die starke Oberflächenentwicklung zurückgeführt, da der Stoff unter diesen Bedingungen in sehr feinen Kristallen anfällt. Mindestens ebenso wichtig für seine Aktivität ist aber, daß mit dem raschen Kristallwachstum in stark konzentrierten Lösungen eine unregelmäßige Ausbildung des Kristallgitters sowie eine ebenfalls zu Gitterstörungen Anlaß gebende Okklusion von Teilchen der Muttersubstanz verknüpft ist.

Literatur:

W. J o s t , Diffusion und chemische Reaktion in festen Stoffen (1937)

J. A. H e d v a l l , Reaktionsfähigkeit fester Stoffe (1938)

R. F r i c k e , Eigenschaften und Auswirkungen aktiver fester Stoffe und Oberflächenchemie. Naturwissenschaften 31 (1943) 469.

Vorträge der Diskussionstagung der Bunsengesellschaft über Ordnung und Unordnung in kondensierten Phasen (1938) Ztschr. f. Elektrochemie 1939.

Die angeführten Quellen verweisen auf die Originalliteratur.

gg. Reitz

TITLE PAGE

- 5, Thermodynamik in einfachster Gestalt.  
The principles of thermodynamics.

Frame Nos. 60 - 82

⑤ Thermodynamik in einfachster Gestalt.

(Vortrag, gehalten im Kolloquium der Hochdruckvers. am 21.1.44)

Der 1. Hauptsatz.

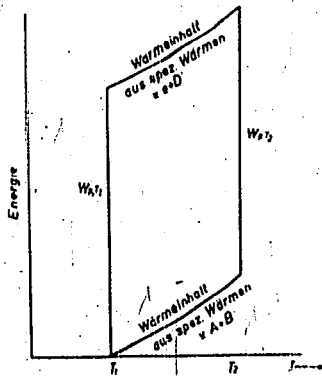
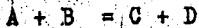
Der 1. Hauptsatz der Thermodynamik, der seinem Inhalt nach sehr einfach ist, besagt, dass die Summe der Energien im Ablauf des Naturgeschehens gleich bleibt. Es entsteht keine Energie aus dem Nichts und es verschwindet ebenso keine Energie.

Änderung der Wärmetönung aus der Temperatur.

Es dürfte sich erübrigen auf den Inhalt des 1. Hauptsatzes näher einzugehen. Doch soll eine Folge daraus, die für den Chemiker von Bedeutung ist, kurz gestreift werden. Es handelt sich um die Änderung der Wärmetönung  $W_p$  mit der Temperatur. (Der Index  $p$  an  $W$  bedeutet, daß die Wärmetönung wie in den meisten Fällen üblich, bei konstantem Druck (z.B. beim äußeren Atmosphärendruck) gemessen werden soll.)

Kennen wir  $W_p$  bei einer bestimmten Temperatur  $T_1$  und wollen wir  $W_p$  bei einer anderen Temperatur  $T_2$  bestimmen, so können wir zwei Wege einschlagen.

Die Reaktion habe die Form



Abhängigkeit der Wärmetönung  
von der Temperatur.

Figur 1

793301

1. Weg: Wir lassen die Reaktion bei  $T_1$  ablaufen und erhalten die Produkte C+D. Wir erwärmen C+D bis zur Temperatur  $T_2$ . Die dabei aufgenommene Wärme ist

$$\int_{T_1}^{T_2} (c_{p,C} + c_{p,D}) dT \quad (c_{p,C} \text{ bedeutet } = c_p \text{ d. Stoffes C})$$

2. Weg: Wir erwärmen erst A+B von  $T_1$  auf  $T_2$  und wenden dabei die Wärmemenge auf

$$\int_{T_1}^{T_2} (c_{p,A} + c_{p,B}) dT.$$

Bei  $T_2$  lassen wir die Reaktion ablaufen und erhalten die Wärmetönung  $w_{p,T_2}$ .

In beiden Fällen gelangen wir zum gleichen Punkt der Temperatur-Energieebene (s. Fig. 1), d.h. die Wärmesummen sind gleich:

$$w_{p,T_1} - \int_{T_1}^{T_2} c_{p,E} dT = w_{p,T_2} + \int_{T_1}^{T_2} c_{p,A} dT$$

$$\text{oder } w_{p,T_2} = w_{p,T_1} + \int_{T_1}^{T_2} (c_{p,A} - c_{p,E}) dT$$

$(c_{p,E} = c_p \text{ der Endstoffe})$   
 $(c_{p,A} = c_p \text{ der Ausgangsstoffe})$

d.h. kennt man die Wärmetönung für irgend eine Temperatur, so läßt sie sich für eine beliebige andere berechnen, wenn man die spez. Wärme der Ausgangs- und Endstoffe der dazwischenliegenden Temperaturen kennt.

#### Umkehrbare und nichtumkehrbare Vorgänge.

Auf die Frage nach dem Ablauf des Naturgeschehens gibt uns der 2. Hauptsatz Antwort. Um ihn zu verstehen, müssen wir einige typische Vorgänge analysieren. Überall in der Natur sehen wir einen bestimmten Ablauf der Dinge, der uns meistens aus der Erfahrung bekannt ist und uns "natürlich" erscheint. Wir wissen, daß der rückwärtige Verlauf in den meisten Fällen nicht vorkommt und zum Teil überhaupt nicht, zum Teil nur durch besonderen Aufwand erzwungen werden kann.

Ein solcher einseitiger Vorgang ist z.B. die Sonnenstrahlung. Sie breitet sich von unserem Zentralgestirn allseitig in den Raum aus. Daß Strahlen umgekehrt aus dem Raum gegen die Sonne gesandt würden und sich dort vereinigen, erscheint uns - auf Grund unserer Erfahrung - als vollkommen unsinnig.

Ein Stein fällt zur Erde und bleibt liegen. Seine kinetische Energie hat er in unregelmäßige Molekularenergie verwandelt und ist damit wärmer geworden. Daß ein Stein umgekehrt von sich aus in die Höhe fliegt und dabei kälter wird, hat noch niemand beobachtet.

Das Wasser fließt zu Tal. Obwohl es fortwährend an Höhe verliert, wird es nicht schneller. Durch die Reibung verwandelt es seine kinetische Energie in Wärme. Auch hier ist die Umkehrung, daß die Wasserwärme sich in Bewegungsenergie verwandelt, die das Wasser den Berg hinauf treibt, unmöglich.

Einige weitere Beispiele nichtumkehrbarer Vorgänge sind folgende: Reibt man zwei Steine aufeinander, so wird die die Bewegung bewirkende Energie verbraucht und dafür Reibungswärme erzeugt.

Bringt man zwei Gase oder zwei miteinander mischbare Flüssigkeiten miteinander in Berührung, so vermischen sich die beiden spontan und Ruhe tritt erst ein, wenn vollständige und gleichmäßige Durchmischung erfolgt ist.

Verbindet man ein mit Gas gefülltes Gefäß mit einem evakuierten, so stürzt das Gas hinein und es stellt sich in kürzester Zeit in beiden Gefäßen derselbe Druck ein.

Bringt man einen wärmeren Körper mit einem kälteren zusammen, so fließt die Wärme vom wärmeren zum kälteren.

Auch die chemischen Vorgänge laufen unter gegebenen Bedingungen in einer bestimmten Richtung ab. Wasserstoff und Sauerstoff verbrennen unter gewöhnlichen Bedingungen zu Wasser, aber umgekehrt zerfällt nicht Wasser in seine Elemente.

Es ist aber nun nicht so, dass uns die Natur nur Beispiele für einseitig verlaufende Vorgänge gibt. Die Mechanik liefert uns zahlreiche Beispiele für umkehrbare Vorgänge.

Ein solcher ist z.B. die Pendelschwingung oder ein elastischer Gummiball, der zu Boden fällt und wieder hochspringt.

Auch wissen wir, dass das Eis schmilzt und umgekehrt das Wasser gefriert. Das eine geschieht schon knapp über  $0^{\circ}$ , das andere knapp unter  $0^{\circ}$ .

Das Wasser verdampft bei  $100^{\circ}$  und kondensiert unter  $100^{\circ}$ . Es gibt also auch Vorgänge, die mit Wärmeumsatz verbunden sind und sich trotzdem umkehren lassen.

Der Bleiakкумуляtor liefert bei 2 Volt Spannung Strom, bei nur wenig höherer Spannung nimmt er umgekehrt Strom auf und wird geladen.

Mechanische und elektrische Energie sind im Motor und Dynamo fast vollständig ineinander umwandelbar. Wenn es nicht vollkommen gelingt, so liegt das nur an der Unzulänglichkeit unserer Apparate.

Es gibt demnach in der Natur Vorgänge, die sich umkehren, und solche, die sich nicht umkehren lassen. Natürlich kann man unter entsprechendem Aufwand fast jeden Vorgang umkehren. So kann man Wasser in Röhren den Berg hinaufpumpen. Aber von sich aus, ohne den von uns ausgeübten Zwang, wird es das nicht tun und hierauf kommt es allein an.

Was ist nun das Charakteristikum des umkehrbaren Vorgangs gegenüber dem nichtumkehrbaren?

Der umkehrbare Vorgang läuft über lauter Gleichgewichtszustände ab. Wirkung und Gegenwirkung halten sich in jedem Augenblick die Waage. Wenn auch genau im Gleichgewicht Stillstand ist und kein Anlaß zum Ablauf eines Vorgangs besteht, so genügt doch eine kleine Verstärkung der Wirkung, um den Vorgang hinwärts, und eine ebenso kleine Verstärkung der Gegenwirkung um den Vorgang rückwärts ablaufen zu lassen.

Bei genau  $0^{\circ}$  ist Wasser mit Eis im Gleichgewicht. Es findet weder Schmelzung noch Gefrieren statt. Aber eine minimale Temperaturerhöhung bringt das Schmelzen, eine minimale Temperaturerniedrigung das Gefrieren in Gang.

Vergleichen wir damit den nichtumkehrbaren Vorgang der Gasdiffusion, so vermissen wir hier die Gegenkraft, die sich der Diffusion entgegenstemmt. Der Ablauf erfolgt also nicht über Gleichgewichtszustände. Wir können aber solche Bedingungen durch Verwendung halbdurchlässiger Wände schaffen.

Wollen wir z. B. ein Gemisch von Stickstoff und Wasserstoff umkehrbar herstellen, so erfüllt Palladium, das für Wasserstoff, nicht aber für Stickstoff durchlässig ist, diesen Zweck. Mit ihm können wir den Stickstoff in den Wasserstoff hinein expandieren, wobei wir den Expansionsdruck Arbeit leisten lassen. Wir können die Gase wieder trennen, indem wir den Kolben umgekehrt laufen lassen und dabei die vorher gewonnene Expansionsarbeit - vermehrt um ein Winziges, damit die Umkehrung erzwungen wird - wieder verbrauchen.

Auch die Wärmewanderung können wir gewissermaßen umkehrbar machen, indem wir nur unendlich kleine Temperaturdifferenzen zulassen, so daß eine Winzige Temperaturänderung bereits den Sinn des Wärme-flusses ändert.

Hierbei ist zu bemerken, dass die Geschwindigkeiten umso kleiner werden, je näher man den idealen Gleichgewichtsverhältnissen kommt. Das ist aber für die thermodynamischen Betrachtungen ohne Belang, da der Zeitverbrauch dabei keine Rolle spielt.

Betrachtet man die oben erörterten Beispiele, so gewinnt man den Eindruck, dass unter den Energien, die Wärme eine besondere Rolle spielt. Die anderen Energien lassen sich leicht in sie verwandeln. Umgekehrt ist die Umwandlung der Wärme in andere Energien offenbar starken Einschränkungen unterworfen.

Der Grund hiervon ist der höhere Ordnungsgrad dieser anderen Energien. Z. B. zeigt das Gravitationspotential eine bestimmt gerichtete Schwerkraft, die kinetische Energie eines Körpers wird dargestellt durch die gleichgerichtete Bewegung seiner ganzen Masse, die elektrische Energie durch das gleichsinnige Strömen elektrischer Ladungen im Leiter.

Demgegenüber stellt die Wärmeenergie die Summe aller ungeordneten Molekularbewegungen eines Körpers, einer Flüssigkeit oder eines Gases, die sich in regellosen Translations- und Rotationsbewegungen der Moleküle oder in Schwingungen um eine Gleichgewichtslage äußern. Der Grad der Unordnung ist ein sehr hoher.

#### Umwandlung von Wärme in Arbeit.

Um der Frage der Umwandelbarkeit der Wärme in andere Energien, also in Arbeit, näher zu kommen, betrachten wir noch einmal die irreversible Gasexpansion ins Vakuum. Wir können sie reversibel gestalten, indem wir das Gas beim Einströmen ins luftleere Gefäß einen Kolben vor sich her treiben und damit Arbeit leisten lassen. Indem wir die gewonnene Arbeit wieder daransetzen, können wir rückwärts den Anfangszustand wieder herstellen.

Wir setzen bei all diesen Betrachtungen voraus, daß wir mit idealen Gasen arbeiten, die das Gasgesetz

(1)  $P \cdot V = R \cdot T$  (für 1 Mol eines idealen Gases)

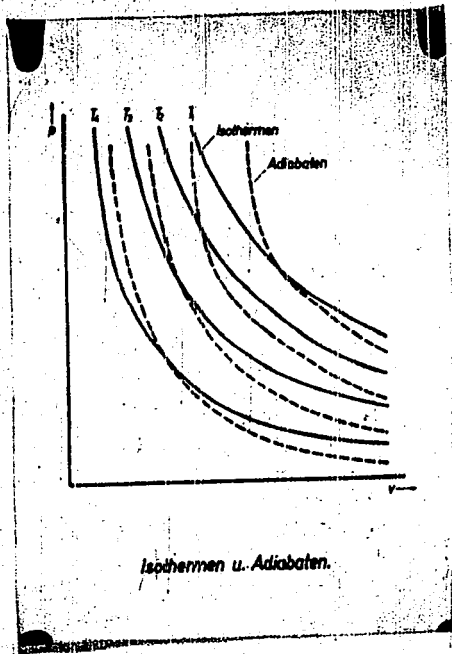
befolgen.

Wir bemerken beim Entspannen unter Arbeitsleistung, daß sich das Gas abkühlt. Es bestreitet demnach den Betrag der Arbeit aus seiner eigenen Molekülenergie, seinem Wärmeinhalt. Man nennt eine solche Expansion eine "adiabatische" d.h. eine solche, bei der keine Wärme durch den Arbeitszylinder - sei es von außen oder von innen - hindurchtritt.

Führt man aber von außen soviel Wärme durch die Zylinderwand nach, daß das Gas sein Wärmedefizit bei der Expansion laufend deckt d.h. gleich warm bleibt, so spricht man von einer "isothermen" Expansion. Im letzteren Falle wird die bei der Expansion gewonnene Arbeit vollkommen aus der von der Umgebung aufgenommenen Wärme gedeckt.

Für die Kompression gilt in sinngemäßer Umkehrung das Gleiche.

Trägt man in einem p-v-Diagramm die Isothermen ein, so erhält man (entsprechend dem Gasgesetz) gleichseitige Hyperbeln. Die Adiabaten fallen, weil sie bei der Expansion zu immer tieferen Temperaturen fortschreiten, stärker ab. Man erhält so zwei Scharen sich kreuzender Kurven.



Figur 2



Daß ein Gas bei seiner Kompression wärmer bzw. bei seiner Expansion kühler werden muß, läßt sich leicht einsehen. Bei ruhender Gaswand werden die Gasmoleküle mit gleichbleibender Geschwindigkeit reflektiert. Bewegt sich aber z.B. bei der Kompression der Kolben dem Gas entgegen, so werden die auftreffenden Moleküle unter Steigerung ihrer Geschwindigkeit zurückgeworfen oder, was dasselbe ist, das Gas wird wärmer<sup>1)</sup>. Es ist also aus rein mechanischen Gründen nicht möglich die Koppelung von Kompression und Erwärmung aufzuheben.

Man könnte nun daran denken, Wärme dadurch in Arbeit überzuführen, daß man ein Gas isotherm unter Arbeitsleistung expandiert. Man würde z.B. ein Gas zuerst auf das doppelte Volumen expandieren, wobei das Gas dann den halben Druck hätte, und dabei eine gewisse Arbeit gewinnen. Darauf würde man wieder das Volumen verdoppeln d.h., auf das 4-fache Anfangsvolumen gelangen und dabei wieder den gleichen Arbeitsbetrag wie vorhin erhalten. Eine weitere Expansion auf das 8-fache Anfangsvolumen würde zum dritten Mal den gleichen Arbeitsbetrag ergeben. Man könnte so unbeschränkt fortfahren und hätte eine Maschine, die Wärme der Umgebung unbegrenzt und quantitativ in Arbeit verwandelt. Allein das ginge ja nur unter unmöglichen Bedingungen, nämlich im leeren Raum und bei ständig größer werdender Maschine. So leben wir aber unter dem Druck der Atmosphäre und unsere apparativen Mittel sind nicht unbegrenzt. Wir müssen daher sehen, daß wir mit ein und derselben Maschine, durch ewige Wiederholung des gleichen Vorgangs, also mittels eines Kreisprozesses, die Umwandlung von Wärme in Arbeit vollziehen.

Gelingt dieser Vorgang der unbeschränkten Umwandlung von Wärme in Arbeit mittels einer periodisch wirkenden Maschine, ohne daß anderwärts Kompensationen gemacht werden, so ist das Perpetuum mobile zweiter Art erfunden. - Das Perpetuum mobile erster Art will bekanntlich Arbeit aus dem Nichts gewinnen und widerspricht dem ersten Hauptsatz. -

Wir werden sehen, daß auch das Perpetuum mobile zweiter Art nicht verwirklicht werden kann und daß es daher immer unmöglich bleiben wird ein Schiff etwa durch Verwendung der Wärme des Wassers, das es durchfährt, über den Ozean zu treiben.

#### Kreisprozess zur Umwandlung von Wärme in Arbeit.

Wir wollen nun eine Wärmekraftmaschine in ihrer einfachsten theoretischen Gestalt entwickeln. Wir haben komprimiertes Gas in einem Arbeitszylinder, der sich in einem großen Wasserbad befindet. Wir lassen das Gas im Kolben so langsam expandieren, daß stets soviel Wärme aus dem Bad in den Zylinder nachströmt, daß das Gas auf gleicher Temperatur bleibt, der Vorgang somit isotherm abläuft. Dann gewinnen wir eine Arbeit, die genau äquivalent ist der Wärmemenge, die aus dem Wasserbad in den Zylinder gewandert ist. Denn das Gas hat ja - da es ideal ist - von seinem Energie-Inhalt nichts verloren.

Wir fragen nun: wie können wir den Anfangszustand unserer Maschine wieder herstellen, ohne daß wir die ganze gewonnene Arbeit wieder verlieren? Offenbar dadurch, daß wir die Rückführung in die Anfangsstellung bei tieferer Temperatur vornehmen. Denn das Gasgesetz sagte ja aus,

<sup>1)</sup> Etwas Ähnliches macht der Tennisspieler, der seinen Schläger dem ankommenden Ball entgegenbewegt um den durch Luftreibung und unvollkommenen elastischen Stoß verursachten Geschwindigkeitsverlust des Balls wieder auszugleichen.

- 7 -

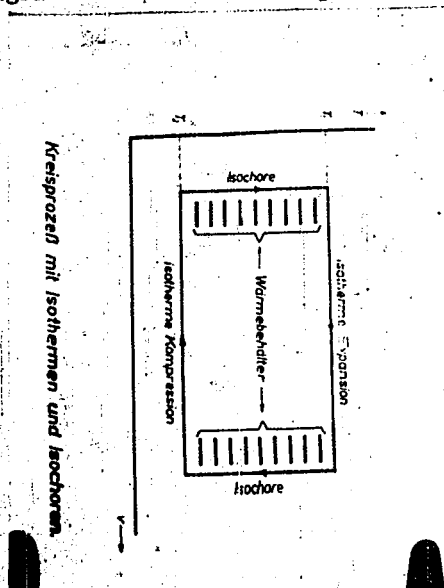
daß dort der Gasdruck im gleichen Verhältnis geringer ist wie die absolute Temperatur und man wird daraus schließen, daß auch die Arbeit im gleichen Verhältnis kleiner geworden ist. Die Rechnung zeigt, daß die isotherme Arbeit

$$(2) \quad A_T = T \cdot R \ln \frac{V_2}{V_1}$$

und damit proportional der absoluten Temperatur  $T$  ist, wenn die Anfangs- und die Endvolumen die gleichen sind.

Wir werden auf dem unteren Temperaturniveau  $T_2$  die Wärme, die bei der Kompression frei wird, unter den gleichen Vorsichtsmaßnahmen wie oben d.h. isotherm an ein zweites Wasserbad abgeben, das die Temperatur  $T_2$  besitzt.

Es fragt sich nun, wie wir auf umkehrbarem Wege vom oberen Temperaturniveau  $T_1$  zum unteren  $T_2$  hinunterkommen. Dies läßt sich - wenigstens im Gedankenexperiment - dadurch ausführen, daß wir die Abkühlung unter Einschaltung zahlreicher Wärmebehälter, die sich jeweils nur um sehr geringe Temperaturdifferenzen unterscheiden, vornehmen, so daß wir die Wärme praktisch ohne Temperaturgefälle, also reversibel zuführen, bzw. abführen. Bei der Rückkehr zu  $T_1$  machen wir das Umgekehrte und nehmen, da unser Gas ideal ist, gerade die vorhin abgegebenen Wärmemengen wieder auf. Abkühlung und Wiedererwärmung haben sich somit in ihrer Wirkung gegenseitig auf und scheiden in der Energiebilanz aus. Im  $T$ - $v$ -Diagramm sieht unser Kreisprozess folgendermaßen aus:



Figur 3

Haben wir mit unserer Maschine den Kreisprozess durchlaufen, so ist sie wieder in ihrem Anfangszustand; es hat sich an ihr nichts verändert.

Dagegen hat der Wärmeverratsbehälter von der Temperatur  $T_1$  die Wärmemenge  $Q_1$  abgegeben, der Behälter von der Temperatur  $T_2$  die Wärmemenge  $Q_2$  aufgenommen.

Wir haben nun bei der oberen Temperatur  $T_1$  die Arbeit gewonnen

$$A_1 = Q_1$$

und bei der unteren Temperatur  $T_2$  die Arbeit

$$A_2 = Q_2$$

wieder aufgewandt.

Nun verhält sich, wie wir oben [Gleichung (2)] sahen:

$$(3) \quad A_1 : A_2 = Q_1 : Q_2 = T_1 : T_2$$

Als nutzbare Arbeit verbleibt uns die Differenz  $A_1 - A_2 = A_n$ . Wir haben also  $Q_1$  bei  $T_1$  entnommen und davon den Betrag  $Q_2$  bei  $T_2$  wieder abgegeben, verblieben ist uns die Differenz  $Q_1 - Q_2 = A_1 - A_2$  als nutzbare Arbeit  $A_n$ .

$$(4) \quad \text{daher } A_n = Q_1 - Q_2$$

Nach elementaren mathematischen Regeln kann man Gleichung (4) auch folgendermaßen schreiben:

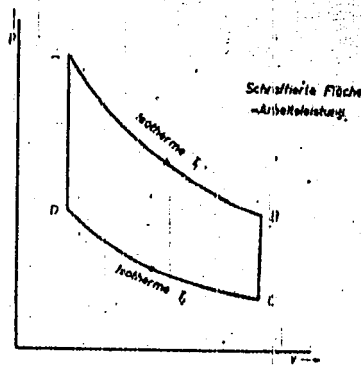
$$(Q_1 - Q_2) : Q_1 = (T_1 - T_2) : T_1$$

$$\text{oder } A_n : Q_1 = (T_1 - T_2) : T_1$$

$$(5) \quad \text{oder } \frac{A_n}{T_1 - T_2} = \frac{Q_1}{T_1}$$

d.h. im reversiblen Prozess verhält sich die gewonnene Arbeit zur Temperatursenkung wie die an die Maschine abgegebene Wärmemenge zu ihrer absoluten Temperatur, bei der sie abgegeben worden ist. Dies ist der Inhalt des 2. Hauptsatzes.

Im p-v-Diagramm stellt die umfahrene Fläche unmittelbar die gewonnene Arbeit dar.

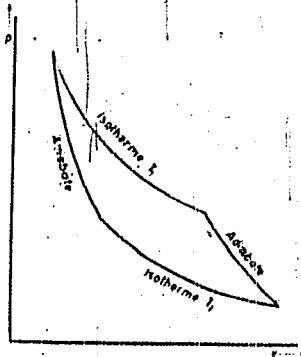


Arbeitsleistung des Kreisprozesses.

Figur 4

Die Fläche AB EF ist die bei der Expansion gewonnene Arbeit  
" " " " " " " " Kompression aufgewandte Arbeit  
" " " " " " " " verbliebene nutzbare Arbeit.

Sidi Carnot hat zum ersten Mal einen solchen Kreisprozess entwickelt, der sich jedoch zwischen Isothermen und Adiabaten abspielt.

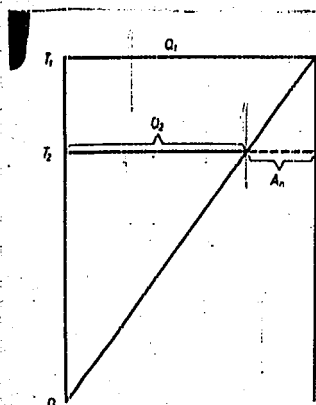


Kreisprozess mit Isothermen und Adiabaten.

Figur 5

Wie sich leicht zeigen lässt, ist die adiabatische Arbeit auf beiden Wegen gleich und, da dabei keinerlei Wärmetransport stattfindet, ist die Ableitung von  $A_n$  ganz ähnlich wie oben und führt zum gleichen Ergebnis wie dort.

Die Gleichung (5) läßt sich sehr anschaulich graphisch darstellen



Abhängigkeit der nutzbaren Arbeit  
 $A_n$  von der Temperatursenkung.

Figur 6

Man erkennt leicht, daß  $A_n$  umso größer wird, je größer die relative Temperatursenkung ist. Bei 10 % Temperatursenkung ist die gewinnbare nutzbare Arbeit gleich 10 % der herabgesenkten Wärmemenge.

Die Figur läßt auch folgendes erkennen: Wenn wir den Kreisprozeß im umgekehrten Sinne ausführen d.h. bei der unteren Temperatur  $T_2$  die Wärme entnehmen und bei der oberen  $T_1$  abgeben, so genügt bei einer kleinen Temperaturerhöhung schon eine kleine Arbeit um eine bedeutende Wärmemenge zu haben. Man nennt diese Vorrichtung, wenn es ihr Zweck ist, oben bei  $T_1$  "gehobene" Wärme frei zu machen, eine Wärmepumpe, wenn es aber ihr Zweck ist unten bei  $T_2$  Wärme zu entziehen, eine Kältemaschine.

Will man z.B. im Winter ein Gebäude erwärmen mit der Wärme von Flußwasser von  $T = 280^\circ$  ( $7^\circ\text{C}$ ), indem man die Wärme bei  $T = 320^\circ$  ( $47^\circ\text{C}$ ) wieder abgeben will, so muß man theoretisch nur  $\frac{40}{320} = 12,5\%$

der transportierten Wärmemenge in Form von mechanischer (oder elektrischer) Energie aufwenden. Die übrigen 87,5 % werden "gehoben". Bei elektrischer Widerstandsheizung, die ja irreversibel ist, mußte man theoretisch 100 % aufwenden.

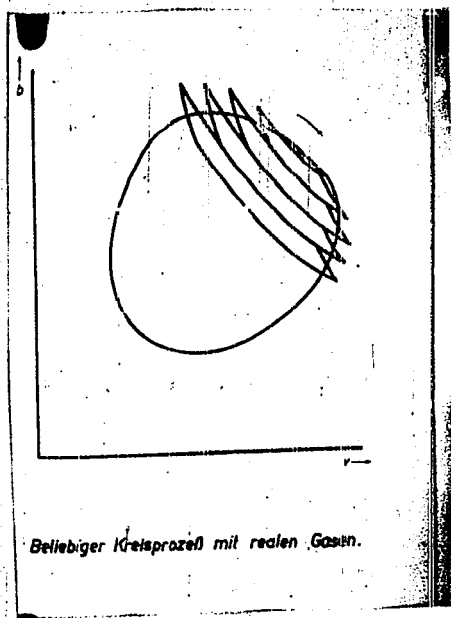
Wir wollen nun die bisherige Voraussetzung fallen lassen, daß wir mit idealen Gasen arbeiten, da ja in der Natur streng ideale Körper nicht vorkommen. Dann läßt sich unser Kreisprozeß (s. Abb. 1) in dieser

Form in Wirklichkeit nicht streng ausführen. Es ergeben sich Abweichungen, von denen eine markante diejenige ist, daß beim Hinabgehen und Hochgehen mit der Temperatur die abgegebenen und aufgenommenen Wärmemengen sich nicht vollständig ausgleichen. Die Fehler der Anwendung von Formel (5) werden aber umso kleiner, je geringer man die Temperaturdifferenz wählt. Sie verschwinden beim Differential und das ist die Form, in der man gewöhnlich den 2. Hauptsatz darstellt:

$$(6) \quad \frac{dA_n}{dT} = - \frac{Q}{T} \quad 1)$$

### Entropie.

Wenn man nun im p-v-Diagramm mit realen Gasen irgend einen Kreisprozeß mit beliebiger Linienführung ausführt, so kann man Gleichung (6) auf ihn anwenden, indem man ihn in unendlich viele differentielle Kreisprozesse unterteilt, wie die Fig. 7 zeigt.



Figur 7

1) Das Minuszeichen steht vor A, weil dA mit abnehmendem T wächst.

Diese Kreisprozesse sollen aus Isothermen und Adiabaten bestehen. Von diesen Linien bleibt nur die Zickzacklinie übrig, da die übrigen Linien hin und zurück durchfahren werden und somit sich aufheben. Beim Grenzübergang werden die Zickzacklinien so klein, daß sie in der Kurve des großen Kreisprozesses verschwinden. Wir benützen wieder eine Menge Wärmebehälter, die sich um ganz kleine Temperaturdifferenzen unterscheiden.

Die Arbeit, die bei dem Kreisprozeß geleistet wird, entspricht der umfahrenen Fläche. Bei jedem differentiellen Kreisprozeß wird eine bestimmte Wärmemenge  $dQ$  auf der einen Seite von dem dortigen Wärmebehälter abgegeben und eine etwas kleinere Wärmemenge, die sich aus dem 2. Hauptsatz errechnet, auf der anderen Seite von dem Wärmebehälter, dessen Temperatur um  $dT$  niedriger ist, aufgenommen. So werden auf der einen Seite der Figur unzählige kleine differentielle Wärmemengen  $dQ$  abgegeben, auf der anderen Seite aufgenommen.

Aus Gleichung (3) folgt für den dortigen Kreisprozeß:

$$(7) \quad \frac{Q_1}{T_1} = \frac{Q_2}{T_2}$$

oder

$$\frac{Q_2}{T_2} - \frac{Q_1}{T_1} = 0$$

d.h. die Differenz von aufgenommener und abgegebener Wärmemenge, jede dividiert durch ihre absolute Temperatur, ist beim reversiblen Kreisprozeß Null.

Das Gleiche gilt für unsere vielen differentiellen Kreisprozesse und damit auch für ihre Summe:

$$(8) \quad \sum \frac{dQ}{T} \text{ aufgenommen} - \sum \frac{dQ}{T} \text{ abgegeben} = 0$$

oder symbolisch kurz  $\sum \frac{dQ}{T} = 0$  (reversibel)

Dabei sind unter dem Summenzeichen die vom Wärmebehälter aufgenommenen Wärmemengen  $dQ$  positiv, die abgegebenen negativ eingesetzt.

Wenn nun aber der Kreisprozeß nicht reversibel ist - und das wird aus den obendargelegten Gründen in der Wirklichkeit fast immer der Fall sein - so wird die nutzbare Arbeit kleiner und dafür die vom unteren Wärmebehälter aufgenommene Wärme größer und die Gleichung (8) wird nicht/erfüllt sein, weil die Summe der positiven (aufgenommenen)  $\frac{dQ}{T}$  ebenfalls größer sein wird als die Summe der negativen (abgegebenen). Es wird dann sein

$$(8a) \quad \sum \frac{dQ}{T} > 0 \text{ (irreversibel)}$$

Das Gleichheitszeichen gibt also für den umkehrbaren und das Zeichen  $>$  für den nicht umkehrbaren Fall. Damit ist eine wichtiges Kriterium gegeben um in jedem einzelnen Falle Reversibilität bzw. Irreversibilität festzustellen.

Wegen der Bedeutung der Gleichung (8) bzw. (8a) hat man den Ausdruck  $\sum \frac{dQ}{T}$  bzw.  $\frac{dQ}{T}$  die Bezeichnung  $S$  bzw.  $dS$  gegeben und als Entropie bezeichnet.



Bei einem reversiblen Vorgang ist  $\sum dS = 0$ . Betrachten wir z.B. die isotherme Expansion. Der Arbeitszylinder nimmt die Wärmemenge  $Q$  auf. Seine Entropiezunahme ist  $Q = S$ . Der umgebende Wärmebehälter hat das gleiche  $Q$  ebenfalls bei  $T$  abgegeben. Seine Entropie hat demnach um  $-Q = -S$  abgenommen. Die gesamte Entropieänderung des Systems ist demnach 0.

Vergleichen wir nunmehr hiermit die irreversible Expansion eines idealen Gases ohne Arbeitsleistung, indem wir es aus einem Behälter in einem zweiten evakuierten Behälter einströmen lassen. Seine Entropieänderung ist die gleiche, als wenn der Vorgang reversibel ablaufen würde, weil er den gleichen Endzustand wie im reversiblen Fall einnimmt. Sie sei  $Q = S$ . Der umgebende Wärmebehälter hat aber tatsächlich keine Wärme abgegeben und sonst keine Änderung erfahren, mithin hat sich seine Entropie auch nicht geändert. Damit bleibt aber die Entropiezunahme des Gases unkompenziert, die Gesamtentropie des Systems ist  $S > 0$ , sie hat also zugenommen.

### Entropie als Zustandsfunktion.

Man kann nun von jedem Zustand eines Stoffes auf reversible Weise in einen beliebigen anderen gelangen; die dabei aufgenommene bzw. abgegebenen Wärmemengen, dividiert durch ihre Temperaturen, ergeben summiert die Entropieänderung. Es ist dabei gleichgültig, auf welchem Wege man die reversiblen Zustandsänderungen ausführt, man erhält immer die gleiche Entropieänderung. Somit unterscheiden sich alle Zustände um bestimmte Entropiebeträge und man kann nach Festlegung eines Nullwertes jedem Zustand eine bestimmte Entropie zuordnen.

Wie wir noch sehen werden, legt man einem Stoff beim absoluten Nullpunkt der Temperatur, wenn er in regulär kristallisierter Form vorliegt, den Entropiewert 0. Für irgend eine Temperatur  $T$  ergibt sich seine Entropie aus den zu seiner Erwärmung aufgenommenen differentiellen Wärmemengen, jede dividiert durch ihre absolute Temperatur, also aus den durch  $T$  dividierten spezifischen Wärmen:

$$(9a) \quad S = \int \frac{C_p}{T} dT$$

Schmilzt dann der Stoff, so nimmt er die Schmelzwärme  $Q_{Sm}$  auf. Seine Entropieänderung ist:

$$(9b) \quad \Delta S = \frac{Q_{Sm}}{T_{Sm}}$$

Bis zum Siedepunkt kommt dann die weitere Entropiezunahme

$$(9c) \quad \Delta S = \int_{T_{Sm}}^{T_K} \frac{C_{pfl.}}{T} dT$$

dann diejenige der Verdampfung

$$(9d) \quad \Delta S = \frac{Q_K}{T_K}$$

Betrachten wir den Dampf bei einer willkürlichen Temperatur  $T$  und unter einem willkürlichen Druck  $p$ , so kommt noch einmal ein Glied hinzu

$$(9f) \quad \Delta S = \int_{T_K}^T \frac{Cp dT}{T}$$

und schließlich noch

$$(9g) \quad \Delta S = \frac{RT \ln p}{T} = R \ln p,$$

weil die isotherme Arbeit  $RT \ln p = Q$  der aufgenommenen Wärmemenge ist. (eigentlich  $RT \ln \frac{p}{p_0}$ , da aber  $p_0 = 1$  (Verdampfung wurde bei Atmosphärendruck ausgeführt) bleibt  $RT \ln p$ ).

Die Entropie des Dampfes eines Moles eines Stoffes setzt sich aus diesen einzelnen Summanden zusammen. Man kann mit ihrer Hilfe leicht entscheiden, ob ein Vorgang von selbst stattfindet oder nicht. Wenn z.B. ein Stoff in eine andere sich umwandelt, so geschieht dies nur, wenn die Entropie des entstandenen Stoffes größer ist als die des verschwindenden.

Da allgemein die Tendenz herrscht geordnete Zustände in regellose Molekularbewegung, also in einen Zustand größter Unordnung zurückzuführen, so kann man das Anwachsen der Entropie auch als ein Maß der Unordnung bezeichnen.

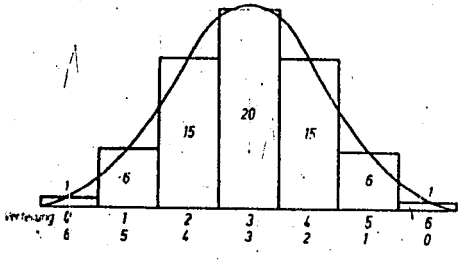
Entropie und Wahrscheinlichkeit.

Wir haben oben gesehen, daß ein gasgefüllter und ein evakuierter Behälter miteinander verbunden zu einem augenblicklichen Druckausgleich führt. Wir fragen nun nach der Wahrscheinlichkeit, mit der diese Gleichverteilung eintritt.

Wir denken uns zwei gleichgroße Räume und 6 Moleküle, die wir willkürlich darin verteilen und fragen, wie oft es vorkommt, daß im einen Raum 0, im andern 6, oder im ersten Raum 1, im zweiten 5 Moleküle sind u. s.w. Die Wahrscheinlichkeit, daß ein Molekül sich in dem einen oder anderen Raum befindet, ist gleich groß. Wir finden daher:

Zahl der Moleküle in Raum 1	0	1	2	3	4	5	6
" " " " " 2	6	5	4	3	2	1	0
Anzahl der Fälle	1	6	15	20	15	6	1

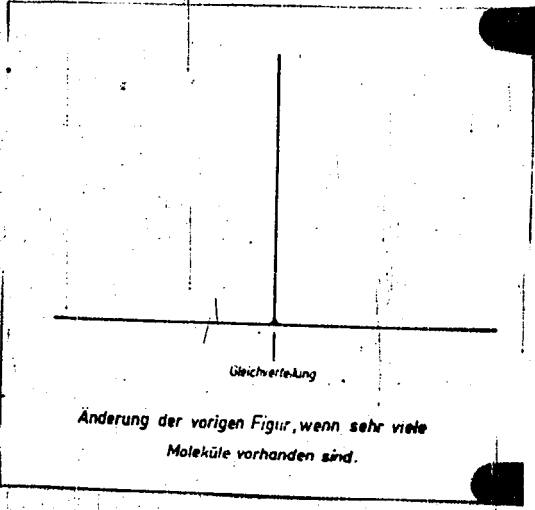
Von insgesamt  $2^6 = 64$  Möglichkeiten gibt es nur eine, daß Raum 1 leer bleibt, dagegen 20, daß in Raum 1 und 2 gleichviel Moleküle, nämlich drei, anzutreffen sind.



Wahrscheinlichkeit der Verteilung von sechs Molekülen auf zwei gleiche Räume.

Figur 8

Nehmen wir statt 6 mehr Moleküle, so finden wir, daß die Mitte immer mehr wächst und immer schmaler wird und für eine sehr große Zahl erhalten wir folgendes Bild:



Figur 9

d.h. bei Räumen mit sehr großen Molekülzahlen kommt nur noch Gleichverteilung vor, sodaß wir Unterschiede z.B. des Drucks auch mit unseren feinsten Instrumenten nicht messen können. Gehen wir dagegen ins Kleine

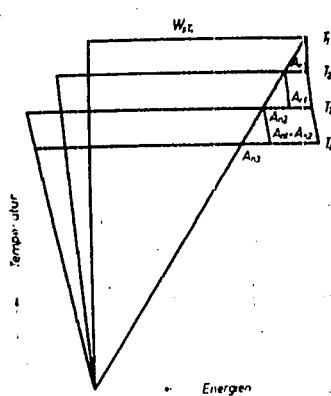
herunter, so können wir Unausgeglichheiten bemerken, wofür die Brownsche Bewegung ein schlagendes Beispiel liefert. Sie äußert sich bekanntlich darin, daß bei Teilchen, deren Dimensionen unter der mikroskopischen Sichtbarkeitsgrenze liegen, die Stöße der auftreffenden Moleküle sich keinesfalls vollständig kompensieren, so daß die Teilchen eine unregelmäßige Zickzackbewegung ausführen.

Man ersieht aus diesem Beispiel ein Parallelgehen des Übergangs in einen wahrscheinlicheren Zustand mit dem Anwachsen der Entropie. Tatsächlich läßt sich der 2. Hauptsatz lediglich auf Wahrscheinlichkeitsbetrachtungen zurückführen und Wahrscheinlichkeit eines Zustandes und seine Entropie sind nahe verwandte Funktionen.

Anwendung des 2. Hauptsatzes auf chemische Reaktionen.

Daß sich der 2. Hauptsatz auf die Chemie übertragen lassen muß, wird man schon deshalb erwarten, weil bei chemischen Reaktionen Wärme frei wird (oder verschwindet). Führt man z.B. eine Reaktion bei 100° aus<sup>1)</sup>, so wird eine Wärmemenge Q frei, senkt man die Wärmemenge in einer reversibelarbeitenden Maschine auf 80°, so wird eine gewisse Arbeit  $A_{n1}$  gewonnen werden, die sich aus Q mittels des Quotienten der Temperatur-senkung und der absoluten Temperatur leicht errechnen läßt. Dasselbe muß sich auch erreichen lassen, wenn wir die Reaktion statt bei 100° gleich bei 80° ausführen. Wir können den gleichen Vorgang bei 60° wiederholen, wobei wir die nicht in Arbeit umgewandelte Wärme reversibel senken. Wir erhalten eine neue Arbeit  $A_{n2}$ , die zu  $A_{n1}$  hinzuzuzählen ist.

Hierbei ist zu beachten, daß die Wärmetönung, wie wir oben gesehen haben, sich mit der Temperatur ändert. Es muß daher bei jedem neuen Temperaturschritt derjenige Betrag der Wärmetönung eingesetzt werden, der bei eben der Temperatur gilt. Es ergibt sich (in Anlehnung an Fig. 6) folgendes Bild:



Zusammenhang zwischen Wärmetönung und maximaler Nutzarbeit

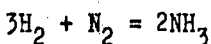
Figur 10

1) Alle thermodynamischen Betrachtungen beziehen sich auf isotherme und (in der Regel) bei konstantem Druck ausgeführte Reaktionen.

Diese Konstruktion ist unter der willkürlichen Annahme gemacht, daß bei  $T_2$  noch keine nutzbare Arbeit zu gewinnen sei. Nun wissen wir ja aber nicht, ob für  $T_2$  nicht schon etwa der Zustand gilt, wie wir ihn beispielsweise für  $T_1$  gezeichnet haben. Mit anderen Worten, wir können die Änderung von  $A_n$  erst angeben, wenn wir den Wert von  $A_n$  bei irgend einer Temperatur kennen. Dazu bedürfen wir offenbar noch zusätzlicher Angaben.

Nutzbare Arbeit einer chemischen Reaktion.

Wir wollen uns aber vorher erst einmal klar machen, was man unter nutzbarer Arbeit  $A_n$  bei einer chemischen Reaktion versteht. Nehmen wir eine Gasreaktion, beispielsweise die Ammoniaksynthese. Führen wir sie unter konstantem Druck aus, so findet eine Volumenkontraktion auf die Hälfte aus, gemäß der Gleichung:



Dabei findet eine Arbeitsleistung der äußeren Atmosphäre gegen das System statt, die gleich dem Vortragen des Atmosphärendrucks über den frei gewordenen Raum ist. Diese Arbeit kann nicht genutzt werden; sie muß aber auf alle Fälle geleistet werden, einerlei, ob der Prozeß reversibel oder irreversibel ausgeführt wird. Für diese Arbeit kommt deshalb die Anwendung des 2. Hauptsatzes nicht in Betracht.

Was unter nutzbarer Arbeit zu verstehen ist, hat van't Hoff mit seinem Gleichgewichtskasten gezeigt. In ihm sind die verschwindenden und entstehenden Stoffe im Gleichgewichtsverhältnis entsprechend dem Massenwirkungsgesetz

(10) 
$$K = \frac{[NH_3]^2}{[H_2]^3 \cdot [N_2]}$$

enthalten. Ist der Gesamtdruck im Kasten gleich einer Atmosphäre, so ist der Partialdruck einer jeden Komponenten kleiner als 1 at.

Wir entspannen nun den Wasserstoff von 1 at, von dem wir ausgehen, reversibel und isotherm auf den Partialdruck, den er im Kasten hat, und gewinnen dabei die Arbeit

$$A_{H_2} = RT \ln \frac{p_0}{p_{1,H_2}} \quad \left( \begin{array}{l} p_0 = \text{Druck von } H_2 \text{ außen} \\ p_1 = \text{ " " " " }^2 \text{ im Kasten} \end{array} \right)$$

die gemäß der Reaktionsgleichung dreimal zu nehmen ist. Das Gleiche machen wir mit N<sub>2</sub>.

Wir führen dann H<sub>2</sub> und N<sub>2</sub> durch halbdurchlässige Wände in den Kasten ein und auf der andern Seite die entsprechende Menge NH<sub>3</sub>, ebenfalls durch eine gerade für NH<sub>3</sub> durchlässige Wand heraus. Erst dann komprimieren wir NH<sub>3</sub> auf Atmosphärendruck und verlieren dabei die Arbeit

$$A_{NH_3} = RT \ln \frac{p_0}{p_{1,NH_3}}$$

Im Gleichgewichtskasten hat sich nichts geändert, als daß dort die eingeführten Gase im Gleichgewichtszustand in NH<sub>3</sub> verwandelt haben. Es ist lediglich das, was verschwunden ist, wieder ersetzt worden.

Die nutzbare Arbeit ist somit lediglich die Summe der Kompressionsarbeiten minus der der Expansionsarbeiten, also im vorliegenden Beispiel

oder 
$$\begin{aligned} A_n &= 3A_{H_2} + A_{N_2} - 2A_{NH_3} \\ A_n &= 3RT \ln \frac{p_0}{p_{1,H_2}} + RT \ln \frac{p_0}{p_{1,N_2}} - 2RT \ln \frac{p_0}{p_{1,NH_3}} \\ &= RT (3 \ln \frac{p_0}{p_{1,H_2}} + \ln \frac{p_0}{p_{1,N_2}} - 2 \ln \frac{p_0}{p_{1,NH_3}}) \\ &= RT \ln \left[ \left( \frac{p_0}{p_{1,H_2}} \right)^3 \cdot \left( \frac{p_0}{p_{1,N_2}} \right) \left( \frac{p_{1,NH_3}}{p_0} \right)^2 \right] \end{aligned}$$

da aber p<sub>0</sub> = 1 ist, folgt:

(11) 
$$A_n = RT \ln \frac{p_{1,NH_3}^2}{p_{1,H_2}^3 \cdot p_{1,N_2}} = RT \ln K$$

(K = Konstante des Massenwirkungsgesetzes).

Wenn wir für irgend eine Temperatur  $A_n$  kennen, so können wir mit unserer obigen Konstruktion  $A_n$  für jede andere Temperatur bestimmen, wenn uns die Wärmetönung und ihr Gang mit der Temperatur (d.h. die spez. Wärmen) bekannt sind.

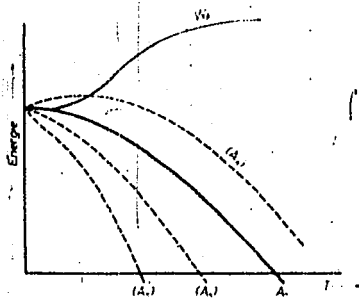
$A_n$  nennt man auch die "Affinität" einer Reaktion. Je größer sie ist, umso größer ist die Tendenz zum Ablauf.

Der 3. Hauptsatz.

Es ist aber nicht immer möglich  $A_n$  direkt zu ermitteln. Für diese Fälle gibt der 3. Hauptsatz, den Kernst aufgestellt hat, ein Mittel an die Hand  $A_n$  aus rein thermischen Daten zu bestimmen.

Die Konstruktion der Fig. 10 ergibt, einerlei wie groß der Betrag  $A_n$  ist, auf jeden Fall für  $T = 0$ ,  $A_n = Q$  d.h. an absoluten Nullpunkt muß die ganze freiwerdende Wärme in Arbeit umgewandelt werden können.

Je nachdem, wie groß  $A_n$  bei der endlichen Temperatur  $T$  ist, laufen die  $A_n$ -Kurven verschieden bei  $T = 0$  id  $W_p$  (Wärmetönung bei konstantem Druck) ein:



Festlegung von  $A_n$  bei  $T=0$  nach dem 3. Hauptsatz.

Figur 11

Die Wärmetönung  $W_p$  läuft bei  $T = 0$  horizontal ein, weil die spez. Wärmen gegen  $T = 0$  verschwinden. Von den vielen  $A_n$ -Kurven, die alle dem 2. Hauptsatz genügen, sondert nun Kernst eine  $A_n$  aus, nämlich diejenige, die ebenfalls horizontal in  $T = 0$  einläuft und damit dort  $W_p$  berührt. (Es ist die in der Fig. dick ausgezogene Linie).

Greifen wir nun auf Gleichung (6) zurück und ersetzen darin  $Q$ , die reversibel abgegebene Wärmemenge, die wir ja im Kalorimeter nicht messen, durch die im Kalorimeter meßbare auf irreversiblen Weg erhaltene Wärmetönung  $W_p$ , indem wir setzen:

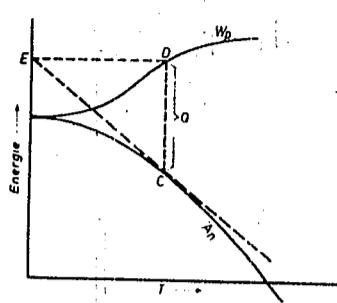
$$Q = W_p - A_n$$

so erhalten wir

$$(12) \quad \frac{dA_n}{dT} = \frac{A_n - W_p}{T}$$

- 21 -

Diese Gleichung läßt sich integrieren und die Integrationskonstante (die hier gleich 0 ist) mittels des 3. Hauptsatzes bestimmen. Wenn  $W_p$  in seinem Temperaturverlauf bekannt ist, kann man  $A_n$  für jedes T berechnen. Es ergibt sich folgende einfache zeichnerische Konstruktion:



Konstruktion von  $A_n$  mittels  $W_p$

Figur 12

$W_p$  sei gegeben,  $A_n$  sei bis C schon gezeichnet. Durch D (senkrecht über C) zieht man eine Horizontale DE, dann ist EC die Tangente an  $A_n$  im Punkt C. Nach Gleichung (6) ist nämlich

$$\frac{dA_n}{dT} = \frac{Q}{T}$$

$\frac{dA_n}{dT}$  ist die Tangente an  $A_n$ , Q ist oben = CD, T = DE.

Berechnung chemischer Gleichgewichte aus Wärmetönung und Entropie.

Da heutzutage die Entropien vieler Stoffe bestimmt sind, so lassen sie sich zu einer bequemen Berechnung von  $A_n$  verwerten:

Es gilt ja immer:

$$A_n + Q_{rev.} = W_p$$

oder

$$A_n = W_p - Q_{rev.}$$

Nun ist

$$S = \frac{Q_{rev.}}{T}$$

oder

$$Q_{rev.} = ST$$

(13)

$$A_n = W_p - ST$$

Hierbei ist für  $W_p$  die Wärmetönung bei dem T einzusetzen, für das man  $A_n$  bestimmen will. Den Temperaturverlauf von  $W_p$  braucht man sonst nicht zu kennen.

S setzt sich aus den Entropien der verschwindenden und der entstehenden Stoffe zusammen, wie sie für die Temperatur T und den Druck p gelten. Hierbei sind die Entropien der entstehenden Stoffe positiv die der verschwindenden negativ unter Berücksichtigung der Molzahl einzusetzen.

$$A_n = W_p - T (2S_{NH_3} - 3S_{H_2} - S_{N_2})$$

Aus dem so bestimmten  $A_n$  läßt sich gemäß der Gleichung

$$A_n = RT \ln K$$

die Gleichgewichtskonstante K errechnen.

Hat man statt der Gase Lösungen, so treten an Stelle der Partialdrucke die Konzentrationen der gelösten Stoffe.

$A_n$  wird häufig als "Abnahme der freien Energie" bezeichnet. Hierbei wird einem Zustand ein bestimmter Betrag an freier Energie zuerkannt, der beim freiwilligen Übergang in einen neuen Zustand, also beim Reaktionsverlauf, um einen gewissen Betrag abnimmt, während die Entropie zunimmt.

Bezüglich der äußeren Arbeit, die nicht zu  $A_n$  zählt, sei noch Folgendes bemerkt. Wenn Wasser bei 0° gefriert, so steht der Druck des sich bildenden Eises mit dem äußeren Atmosphärendruck im Gleichgewicht. Es kann keine nutzbare Arbeit geleistet werden.

Wenn beispielsweise aber unterkühltes Wasser bei -4° gefriert, so könnte nutzbare Arbeit geleistet werden, denn der Gefrierdruck beträgt mehrere tausend Atmosphären, während nur 1 at zu überwinden ist. Der den Druck der äußeren Atmosphäre übersteigende Teil des Gefrierdrucks kann genutzt werden. Diese Art des Gefrierens ist daher irreversibel und kann nur dadurch reversibel gemacht werden, daß man einen gleichgroßen äußeren Druck auf das Eis wirken läßt. Es wäre dann

$$A_n = V \cdot (p - 1)$$

wobei V die Volumenänderung beim Gefrieren bedeutet und p den Gefrierdruck, der aber um 1 at vermindert eingesetzt werden muß.

Rückschauend läßt sich Folgendes sagen:

Wenn wir alle Vorgänge reversibel ausführen könnten, so würde die freie verfügbare in Arbeit umwandelbare Energie stets in ihrem Gesamtbetrag erhalten bleiben. Wir bächten nicht immerzu neue Kohle zu verbrennen.

Tatsächlich nimmt überall die verwertbare Energie ab und verwandelt sich in Wärme. Wir sind daher dauernd gezwungen von außen aus irgendwelchen Quellen neue Energien zuzuführen. Die Gegensätze nehmen überall ab, allenthalben herrscht die Tendenz zum Ausgleich.

Man hat deshalb schon die Befürchtung geäußert, daß infolge des Wirkens des 2. Hauptsatzes allmählich ein allgemeiner Stillstand, der Wärmetod, eintritt.

Es ist aber zu beachten, daß der 2. Hauptsatz kein allgemeines Prinzip a priori darstellt, sondern daß er ein Erfahrungssatz ist, der in unserer beschränkten Erfahrungswelt, die sich auf einen winzigen Teil des Universums und auf einen verhältnismäßig kleinen Temperaturbereich, nämlich bis  $6000^{\circ}$  beschränkt, gewonnen ist.

Andrerseits müssen wir feststellen, daß die ganze treibende Kraft im Naturgeschehen eben die Nichtumkehrbarkeit ist und daß ein Vorgang umso intensiver abläuft, je mehr nutzbare Arbeit dabei verloren geht.

*Michaël*



TITLE PAGE

6. Kolloquium - Programm - Vorschläge.  
Colloquium program - suggestions.

Frame Nos. 83 - 84

⑦ Kolloquium - Programm - Vorschläge.

Voraus- sichtl. Termin 1944	Referent	Thema
18.2. ✓	Dr. Schneider	Struktur fester Körper in Abhängigkeit von der Entstehungsweise
25.2.	Dr. Reitz	Fehlorderungen und Gitterstörungen in Kristallen
3.3.	Dr. Nonnenmacher	Die Struktur von Flüssigkeiten
10.3.	Dr. Bueren	Möglichkeiten zur Herstellung von Triptan und Neohexan (Eigene Versuche)
10.3.	Dr. Bueren	Chlorierungsprodukte von Propan und Butan
17.3.	D. Ing. Schappert	Aufheizprobleme in der Sumpffphase unter Berücksichtigung der Wärmepumpe
24.3.	Dr. Peters	Das Arbeiten mit stabilen und radioaktiven Atomarten
31.3.	Dr. Free	Verwendung von Fluorwasserstoff für organisch chemische Reaktionen
14.4.	Dr. Dinkler	Über Hochdruckstähle
21.4.	Frl. Dr. Henkels	Über neuere Literatur auf dem Gebiet der Kraft- und Schmierstoffe
21.4.	Dr. Hölscher	Über neuere Literatur auf dem Gebiet der organischen Chemie
28.4.	Dr. Lemme D. Ch. Trofimow	) Fortschritte auf dem Gebiete der Flotation
5.5.	Prof. Dr. Zedlitz	
12.5.	Dr. Michael	Die Oktett-Theorie in ihrer Anwendung auf die organische Chemie
19.5.	Dr. Boente	Über hochkondensierte Aromaten und ihre Beziehungen zur Chemie der Steinkohlehydrierung
26.5.	O. Ing. Raohle	Etwas über den Aufenthalt in Italien (Thema noch unbestimmt)

Voraus- sichtl. Termin 1944	Referat	Thema
2.6.	Dr. Montfort	Ein Thema aus der organischen Chemie noch unbestimmt
9.6.	Dr. Wittmann	Die Brönsted'sche Basen- und Säure-Theorie
16.6.	Dr. Hellmann	Ein Thema aus der organischen Chemie noch unbestimmt
23.6.	Dr. Göhre	Über neuere Patentliteratur.

00

*P. J. J.*

00

TITLE PAGE

7. Der feste Aggregatzustand in Abhängigkeit von der Entstehungsweise.  
The solid state as a function of its history of formation.

Frame Nos. 85 - 88

*Collage*

⑦ ~~10~~ Der feste Aggregatzustand  
in Abhängigkeit von der Entstehungsweise.

85

(Vorläufige Inhaltsangabe zum Kolloquium)

In der chemischen Technik spielt der feste Zustand eine dreifache Rolle 1) als Werkstoff, 2) als Weg zur Abtrennung von Substanzen, 3) als fester Katalysator.

Im festen Zustand nehmen die Teilchen bestimmte Lagen ein. Daher können die Elementarteilchen geordnet sein, dann ist der Stoff kristallisiert. Die Erfassung der Gesetze des festen Zustandes geht vom kristallinen Zustand, genauer vom Einkristall aus.

Die Untersuchung eines Kristalles betrifft einerseits den geometrischen Aufbau, andererseits die wirksamen Kräfte. Während der geometrische Aufbau in allen nicht zu komplizierten Fällen durch Röntgenmethoden ermittelt werden kann, steht es mit der Ermittlung der Kräfte weit ungünstiger. Auf diese kann aus der geometrischen Anordnung nur indirekt und zusammen mit den anderen Eigenschaften des Kristalls geschlossen werden.

Folgende Arten von Kräften beherrschen den festen Zustand:

- 1) die metallische Bindung, 2) die el. statische Ionenanziehung, 3) die homöopolare Valenzbindung, 4) Restkräfte.

Die metallische Bindung.

Der metallischen Bindung ist der feste Zustand in besonderem Maße eigentümlich, Metallverbindungen kommen nur im festen Zustand vor. Die metallische Bindung wird nicht abgesättigt (Dehlinger), daher strebt sie nach möglichst hoher Koordinationszahl, und bei Verbindungen entfallen die normalen Valenzregeln, sowie auch das Gesetz der konstanten und multiplen Proportionen. Eine Verbindung wird charakterisiert durch ihre Struktur. Aus den Strukturen der Metalle und der Metallverbindungen können „Atomradien“ abgeleitet werden. Eine häufig vorkommende Struktur ist die (kubische oder hexagonale) „dichteste Kugelpackung“ mit der Koordinationszahl 12. Danach kommt die „kubisch innenzentrierte“ Struktur mit der Koordinationszahl 8.

Unter den Metallverbindungen ergeben sich folgende Gruppen:

Die Metalle I Art (Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Pd; Os, Ir, Pt; Cu, Ag, Au) sind bei passenden Atomradien leicht mischbar. Sie neigen dazu, „Überstrukturen“ zu bilden.

Für eine andere Gruppe ist das Cu-Zn-System typisch:

Während man ausgehend von reinem Kupfer anfangs Mischbarkeit findet, treten mit steigendem Zinkgehalt drei Phasen von eigentümlicher Struktur auf ( $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$ ), die auch in anderen Systemen

*222582*

z.B. Cu-Al oder Cu-Sn gefunden wurden. Dabei verschiebt sich die Zusammensetzung bei der die Phasen auftreten zu immer höheren Cu-Gehalten. Hume-Rothery fand die Regel, daß für das Auftreten dieser Phasen die "Valenzelektrokonzentration" maßgebend ist.

Einer dritten Gruppe gehört die Verbindung  $MgZn$  an. Für diese Struktur ist Bedingung, daß das Radienverhältnis nahe an 1,3 ist. Es durchdringen sich ein Mg-Gitter und ein Zn-Gitter gegenseitig derart, daß die Koordinationszahl des Mg = 16, die des Zn = 12 ist. Daß hier im Mittel eine über 12 liegende Koordinationszahl erreicht wird, ist nach Dehlinger das Motiv dieser Verbindungen. Eine vierte Gruppe, die hauptsächlich von Zintl untersucht wurde, sind Verbindungen, an denen Alkalimetalle teilnehmen, oder von Erdalkalimetallen mit Metallen der vierten Gruppe bzw. mit Halbmetallen. In diesen Verbindungen liegen die unedlen Metalle als Kat-Ionen vor, was sich auch darin äußert, daß diese nicht ihre gewöhnlichen Atomradien haben. Diese Verbindungen sind valenzrichtig:  $Mg_2$ , Pb;  $Mg_3$  As<sub>2</sub>, NaCl.

#### Die el. statische Ionenanziehung.

Da man hier mit einem bekannten Kraftgesetz zu tun hat, bietet sich die Möglichkeit einer theoretischen Berechnung. Bei den Alkalihalogeniden wurde Übereinstimmung zwischen den gemessenen und berechneten "Gitterenergien" erzielt.

Eine andere Gesetzmäßigkeit sind die Ionenradien; für den Strukturtyp ist maßgebend, wieviel Anionen um das Kation Platz finden (4er, 6er oder 8er Koordination). Als Ionengitter sind viele Oxyde, Oxydverbindungen und auch die Silikate anzusehen.

In den Oxyden und Oxydverbindungen ordnen sich oft die  $O^{2-}$ -Ionen infolge ihrer überwiegenden Größe annähernd nach einer dichten Kugelpackung, während die Kationen in den oktaedrischen (K.Z.6) oder tetraedrischen (K.Z.4) Lücken aufgenommen werden.

#### Die homöopolare Valenzbindung.

Vertreter eines reinen Valenzgitters sind Diamant und Karborund. Für das Valenzgitter gelten Bindungsradien. Die Bindungsradien sind u.U. bedeutend kleiner als die Wirkungsradien. (Beispiel: C). Für die Koordination des Valenzgitters sind die Elektronenbahnen des Zentralatoms maßgebend. Neben einer tetraedrischen oder oktaedrischen Anordnung kann auch eine quadratische Anordnung (4 Valenzen in einer Ebene) auftreten. Auch Stoffe, wie Pyrit sind typische Valenzgitter; ein S-Atom ist tetraedrisch von 3 Fe + 1 S umgeben. Der S-S-Abstand ist derselbe wie im elementaren Schwefel.

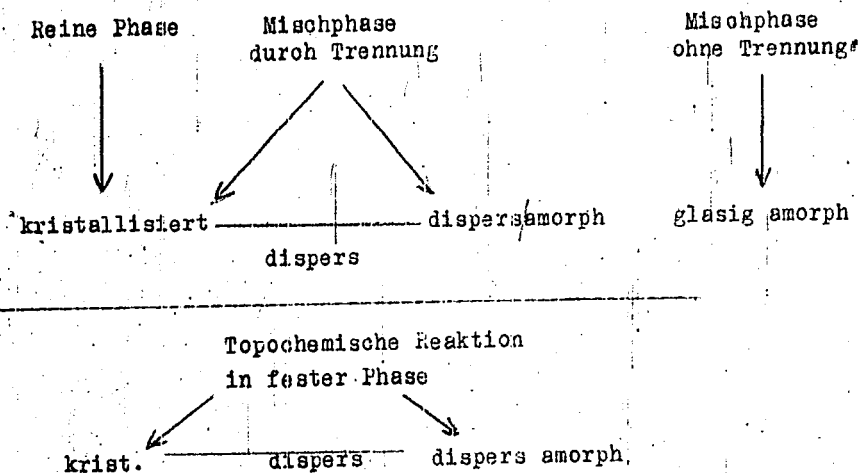
Restkräfte.

Molekülgitter, die nur durch sog. von der Waals'sche Kräfte zusammengehalten werden, verraten sich schon durch ihre Weichheit. Härtere Substanzen findet man dann, wenn besondere Kräfte, z.B. H-Brücken, vorhanden sind (Kohrzucker, Weinsäure).

Der feste Zustand im allgemeinen Fall.

Im allgemeinen liegt der feste Stoff nicht als Einkristall vor. Man hat entweder ein Haufwerk von Kristalliten oder kann überhaupt keine Kristallisation feststellen, der Stoff ist „amorph“. Amorphe Stoffe haben entweder eine glasige oder eine oberflächenreiche hochdisperse Struktur. Durch die Röntgen-Methode wurden viele sonst als amorph anzusehende Zustände als mikrokristallin nachgewiesen, wodurch ein kontinuierlicher Übergang von Haufwerk von Kristalliten zum dispers amorphem Zustand gebildet wird. Dagegen ist der glasige Zustand eine besondere Art. Diese Verhältnisse sind in der Entstehungsweise begründet:

Entstehungsweisen von Feststoffen.



Eine andere Art sind die organisch gewachsenen Feststoffe, denen eine Textur eigen ist. Hierzu ist auch Kieselgur und aktive Kohle zu rechnen.

### Der disperse Zustand.

Als disperser Zustand soll der Übergang zu immer kleineren Kristalliten behandelt werden, wobei sich als Grenzfall der dispers amorphe Zustand ergibt. Die Oberflächenenergie spielt dabei eine zunehmende Rolle. Für einfache Gitter kann die Oberflächenenergie berechnet werden. Sie ist auch abhängig von der Art der Begrenzungsfläche. Der disperse Zustand kann um 5-10 cal/Mol energiereicher sein als der kompakte Zustand. Dadurch verschiebt sich ein Reaktionsgleichgewicht, an dem der Stoff teilnimmt. Beispiele: Reduktion von Ni aus  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ ; Wasserabspaltung aus Hydroxyden. Katalysatoren befinden sich im dispersen Zustand, nicht nur deshalb, weil dadurch die Oberfläche vergrößert wird, sondern auch, weil die Häufigkeit der aktiven Stellen mit der Zerteilung zunimmt; die aktiven Stellen sind an Korngrenzen ev. an Kanten anzunehmen. Kanten sind im atomaren Bereich abgerundet, also eher „hochindizierte Flächen“.

### Der glasige Zustand.

Der glasige Zustand geht durch kontinuierliches Erstarren aus dem flüssigen Zustand hervor. Er tritt dann leicht ein, wenn die Flüssigkeit verschieden assoziierte Moleküle enthält. Beispielsweise kristallisiert wasserfreier Alkohol, während wasserhaltiger Alkohol nicht kristallisiert, sondern glasig erstarrt, da das Wasser verzweigte Assoziationen bewirkt. Auch in Silikatglasschmelzen liegen verzweigte assoziierte Moleküle vor. Die Sprödigkeit der Gläser ist auf molekulare Zug- und Druckspannungen zurückzuführen, die bei der Erstarrung und thermischen Schrumpfung einer inhomogenen Molekularanordnung auftreten müssen (Smekal ).

Die Kunststoffe wie Polystyrol sind Gläser, deren Eigenschaften von denen der Silikatgläser abweichen. Während die eine Gruppe von Gläsern bei der Transformationstemperatur viskose Flüssigkeiten ergibt, geht die andere beim Umwandlungspunkt in einen kautschukelastischen Zustand über. Im ersten Falle sind die Atome oder Gruppen in drei Dimensionen durch annähernd gleichartige Bindungen gebunden (Si-O), bei der zweiten Klasse haben wir in einer Richtung sehr feste Bindungen, in den beiden anderen Richtungen dagegen geringere Festigkeit.

Die elastischen Eigenschaften der Gläser und der kautschukelastischen Stoffe kann man nach W. Kuhn durch eine gleichzeitige Angabe von Elastizitätsmodul und Relaxationszeit beschreiben. Bei kautschukelastischen Stoffen braucht man mehrere zusammengehörige Werte von Elastizitätsmodul und Relaxationszeit, deshalb sind bei diesen Stoffen mehrere Zusammenhaltmechanismen vorhanden.

*L. Kuhn*



TITLE PAGE

8. / Katalytische Untersuchungen an  
Legierungen.  
Catalytic studies of alloys.

Frame Nos. 89 - 94

Hochdruckversuche

Lu 1

4. Febr. 1944 Schm/Eb

Colloquiumreferat vom 4. Febr. 1944.

⑧ Katalytische Untersuchungen an Legierungen.

Nach Arbeiten von G. Rienäcker und Mitarbeitern und von Arnim Schneider.

Literatur:

- G. Rienäcker: I. Zerfall des Ameisensäuredampfes an Cu-Au und Ag-Au Legierungen. Z.f.anorg.u.allg. Chem. 227, 353.  
II. Zerfall des Ameisensäuredampfes an Cu-Ag Legg. Z.f.anorg. u. allg. Chem. 228, 65.  
III. Zerfall des Ameisensäuredampfes an CuPd-Legierungen Z.f.anorg. u. allg. Chem. 236, 252.  
IV. Katalyt. Aethylenhydrierung an Cu-Ag Legierungen. Z.f.anorg. u. allg. Chem. 236, 263.  
V. Katalyt. Aethylenhydrierung an Cu-Ni Legierungen. Z.f.anorg. u. allg. Chem. 242, 302.  
VI. Über eine Methode zur Prüfung der Zusammensetzung der Oberfläche metallischer Mischkristalle. Z.f.Metall-Ch. 32, 242 (1940)  
VII. Die Hydrierungsaktivität von Ni-Cu Mischkatalysatoren Journ.prakt.Chem. 158, 95 (1941)  
VIII. Die Eigenschaften von Cu-Ni Legierungen bei der Katalyse von Ameisensäuredampfzerfall. Z.f.anorg. u. allg. Chem. 248, 45.  
IX. Der Zerfall des Ameisensäuredampfes an Cu-Pt Mischkristallen in Abhängigkeit von der Zusammensetzung und Atomanordnung der Legierungen. Z.f.anorg. u. allg. Chem. 248, 52.  
X. Die katalytische Wirkung der Legierungen des Cu mit Ni, Pt, Pt.  
Z.f.Elektrochem. 47, 805 (1941)  
Über die Aktivierungsenergie in der heterogenen Katalyse.  
a) Oberfläche und Vorbehandlung. Z.f.Elektrochem. 46, 369.  
Ar.Schneider: Die Änderung der Aktivierungsenergie der Mischphase AuCu beim Übergang vom geordneten zum ungeordneten Zustand Z.f.Elektrochem. 45, 727 (1939)  
Der Einfluß von Ordnungsvorgängen auf die Aktivierungsenergie von Legierungskatalysatoren. Z.f. Elektrochem. 46, 321 (1940).  
G.M.Schwab: Über Legierungen als Katalysatoren. Berichte 76, 1228 (Jan. 1944)

22928

Das Gebiet der Mischkatalysatoren ist seit den ersten Versuchen von Mittasch und der von ihm gegebenen Charakterisierung dieser technisch überaus wichtigen Stoffe ausserordentlich umfangreich geworden. Zur Charakterisierung der Wirksamkeit eines Katalysators benutzt man meist seine Beeinflussung der Umsätze als Maß, die Aktivität. Aus der Temperaturabhängigkeit der Aktivität läßt sich nach der Arrhenius'schen Gleichung

$$q = RT^2 \frac{d \ln K}{dT} \quad \text{die Aktivierungsenergie er-}$$

rechnen, die bei homogenen Reaktionen angibt, mit welcher Mindestenergie ein Zusammenstoß der Reaktionstemperatur erfolgen muß, damit dieser Zusammenstoß zum Umsatz führt. Je geringer die Aktivierungsenergie ist, desto grösser ist die Zahl der erfolgreichen Zusammenstöße. Obwohl die Aktivierungsenergie eine Größe ist, die nur schwer einer Deutung zugänglich ist, so spiegelt sich doch in ihr die Beeinflussung wieder, die ein Substratmolekül an der Oberfläche des Katalysators erfährt.

G.M. Schwab hat die Aktivität und die Aktivierungsenergie benutzt, um die beiden Arten der katalytischen Wirkung zu unterscheiden, die er mit struktureller (Träger-) Wirkung und synergetischer Verstärkerwirkung bezeichnet hat.

Da an den technisch wertvollen Mehrstoffkatalysatoren die Verhältnisse äußerst kompliziert und unübersichtlich sind, und es bisher kaum möglich war, Beziehungen zwischen der katalyt. Wirkung und dem inneren Aufbau des Katalysators aufzufinden, war es ein sehr fruchtbarer Gedanke von G. Rienäcker, einfach aufgebaute Mischkontakte in Form von Legierungen zu untersuchen, und an diesen einfachste und eindeutige Reaktionen vorzunehmen, wie den Ameisensäurezerfall  $\text{HCOOH} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$  als Dehydrierungsreaktion und die Aethylenhydrierung als einfache Hydrierungsreaktion.

Er verwendete die Legierungen zumeist in kompakter Form als Folie und stellte jeweils die Aktivierungsenergie fest, die weitgehend unabhängig von zufälligen Oberflächenverschiedenheiten und gut reproduzierbar ist.

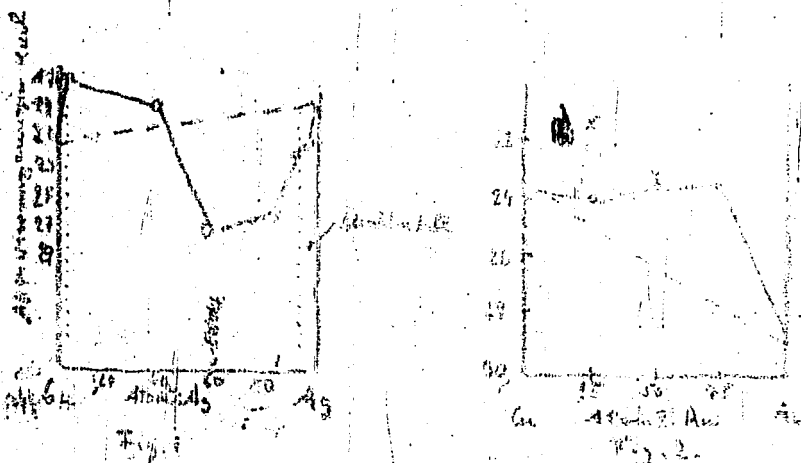
Diese verwendete er als eine Art Materialkonstante und setzte sie in Beziehung zur Zusammensetzung, Gitterkonstanten und Ordnungszuständen.

Rienäcker untersuchte bis jetzt folgende Legierungsreihen:

Kupfer-Gold	Silber-Gold	
Kupfer-Silber	Kupfer-Nickel	Kupfer-Palladium
Kupfer-Platin		

Dabei stellte er fest:

1. dass bei einphasigen Mischkristallen, wie z.B. bei Cu-Au (lückenlose Mischkristallreihe) CuPd (abgeschreckt lückenlos) und CuAg u.a.m. eine Änderung der Aktivierungsenergien über eine gradlinige Verbindung der Komponenten hinaus zu beobachten ist, die nichts mit Ausscheidungen an den Grenzflächen zu tun hat, und auch nicht der Gitterkonstanten im Mischkristall gleichläufig ist. Fig. 1,2,3.



Aktivierungsenergien des Systems Cu-Ag u. Cu-Au beim Ameisensäuredampfzerfall.

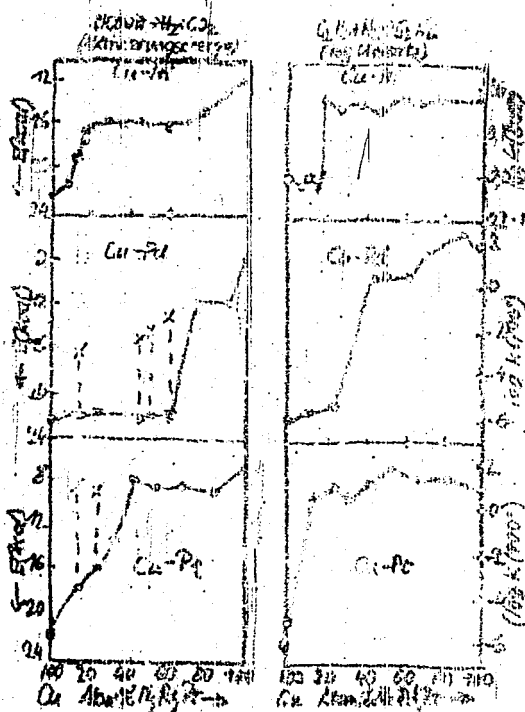


Fig. 9.

2. dass der geordnete Zustand gegenüber dem ungeordneten Zustand (statistischer Atomverteilung) die Katalyse begünstigt, siehe Tab.1
3. dass die Aktivität der Dehydrierung und Hydrierung nicht kurvenparallel ist. Wie aus den Fig. 3 und 4 hervorgeht, ist z.B. die Legierung CuPd mit 60 % Pd für die Hydrierung aktiv und für die Dehydrierung nicht, ebenso die Legierung CuPt mit 20 % Pt. Daraus ergibt sich eine spezifische katalytische Wirkung.
4. eine Parallelität von anderen physikalischen Eigenschaften wie Farbe, magnetische Suszeptibilität, u.a.m.

Er diskutiert die entscheidende Bedeutung des Bindungszustandes und der Elektronenkonfiguration für die katalytische Wirksamkeit.

Arnim Schneider ergänzte diese Arbeiten durch seine Untersuchung der Übergänge vom ungeordneten zum geordneten Zustand, wobei er sehr auffallende Änderungen der Aktivierungsenergie in dem Übergangszustand gegenüber dem geordneten wie auch dem ungeordneten Zustand fand. Fig. 5,6,7.

Mit einer Ausnahme (nämlich des AuCu), die auch in anderen physikalischen Eigenschaften ein Gegenstück findet, wurde in allen Fällen bei dem Übergang von geordnet zu ungeordnet eine starke Senkung der Aktivierungsenergie festgestellt.

Auch hiermit läuft die magnetische Suszeptibilität, die Überstrukturlinien, elektr. Widerstand und Elastizität parallel.

G.M. Schwab untersuchte den katalytischen Einfluß der Ausscheidungshärten bei dem System Al-Ag, und diskutierte einige Unterschiede seiner Werte zu denen Rienäckers.

Vorerst sind diese Arbeiten als eine Sammlung von wertvollen exaktem Material aufzufassen; es werden Beziehungen aufgezeigt, ohne dass es allerdings bisher möglich war, diese Beziehungen theoretisch zu begründen. Es dürfte von Interesse sein, weitere Arbeiten in dieser Richtung zu verfolgen.

*Schmidt*

100	1000	10000	100000
1000	10000	100000	1000000
10000	100000	1000000	10000000
100000	1000000	10000000	100000000
1000000	10000000	100000000	1000000000
10000000	100000000	1000000000	10000000000
100000000	1000000000	10000000000	100000000000
1000000000	10000000000	100000000000	1000000000000
10000000000	100000000000	1000000000000	10000000000000
100000000000	1000000000000	10000000000000	100000000000000
1000000000000	10000000000000	100000000000000	1000000000000000
10000000000000	100000000000000	1000000000000000	10000000000000000
100000000000000	1000000000000000	10000000000000000	100000000000000000
1000000000000000	10000000000000000	100000000000000000	1000000000000000000

(1000) 10000 100000 1000000 10000000 100000000 1000000000 10000000000 100000000000 1000000000000 10000000000000 100000000000000 1000000000000000

Fig. 4

Vergleich der Hydrierung mit der Dehydrierungsreaktion.

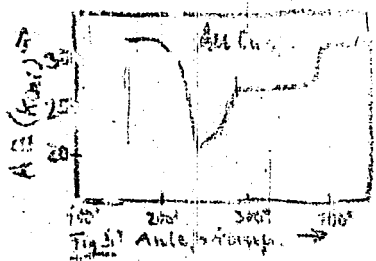


Fig. 5. Anlagtemperatur

Aktivierungsenergie und Ordnungszustand

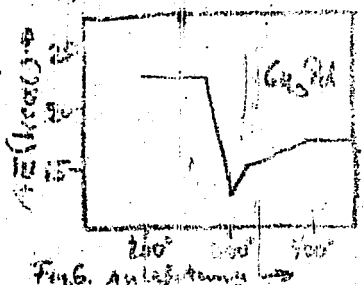


Fig. 6. Anlagtemperatur

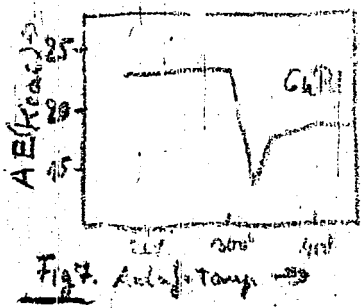


Fig. 7. Anlagtemperatur

Tabella 1

Atomanordnung und Aktivierungsenergie.

Legierungstyp	Cu <sub>3</sub> Au-CuAu		Cu <sub>3</sub> Pd		CuPd		Cu <sub>3</sub> Pt		CuPt	
	25%Au	50%Au	16,7% Pd	47,2% Pd	51,2% Pd	62% Pd	16,5% Pt	26% Pt	44% Pt	
Zusammensetzung der katalyt. unters. LeSS. Atom %	K.fl.	K.fl.	K.fl.	K.fl.	K.fl.	K.fl.	K.fl.	K.fl.	K.fl.	K.fl.
Gittertyp ungeordnet	k.fl.	tetr.	K.fl.	K.rzt.	K.rzt.+ K.fl.	K.fl.	K.fl.	K.fl.	K.fl.	trigon
" geordnet										
Aktivierungsenergie Kcal ungeordnet	24,5	24,0	23	23	22	23-21	17,4	16,1	7,6	
" geordnet	21,5	24,0	15	15	14,2	13	8,5	9,5	7,5	
Differenz d. Akt.energ.	3,2	0	8	8	7,8	8-10	9,1	6,8	0	
Richtung d. Änderung der magnet. Suszeptibilität	dia	para	dia	dia	dia	dia	dia	dia	dia	dia

TITLE PAGE

9. Neuere Ergebnisse auf dem Gebiet der  
Sulfide und Oxyde.  
Latest results in the field of  
sulfides and oxides.

Frame Nos. 95 - 104



3. Dezember 1943 Wtm. Gae

Zurück an  
Vorsitzer Dir. Dr. Pier

Colloquium - Referat am 3.12.43:

⑨ Neuere Ergebnisse auf dem Gebiet der Sulfide und Oxyde.

Die Arbeiten der letzten Jahrzehnte in der anorganischen Chemie waren dadurch gekennzeichnet, daß man sich mehr und mehr mit der Erforschung des festen Zustandes befaßt hat. Insbesondere ist die Neudurchforschung der verschiedenen Zwei- und Mehrstoffsysteme durch die Anwendung neuer physikalischer Methoden stark befruchtet worden. Früher war die Festlegung von Zustandsdiagrammen verhältnismäßig unsicher, da nur die präparative Methode einen Einblick gewährte. Seit mehreren Jahren sind vor allem vier physikalische Methoden, die Tensionsanalyse, die thermische Analyse, die röntgenographischen Untersuchungen und kalorimetrische Messungen, mit großem Erfolg zur Entscheidung der Existenzgebiete der Zwei- und Mehrphasensysteme herangezogen worden. Die vier Methoden seien daher kurz skizziert:

Bei der Tensionsanalyse, deren Ausbau wir vor allem W. Biltz und seiner Schule verdanken, mißt man über einer Phase den koexistenten Dampfdruck des einen Reaktionspartners in Abhängigkeit von der Temperatur.

Mit der thermischen Analyse gewinnt man Zeit-Schmelzkurven, die mit ihren Haltepunkten die Existenz der jeweiligen Phase kennzeichnen.

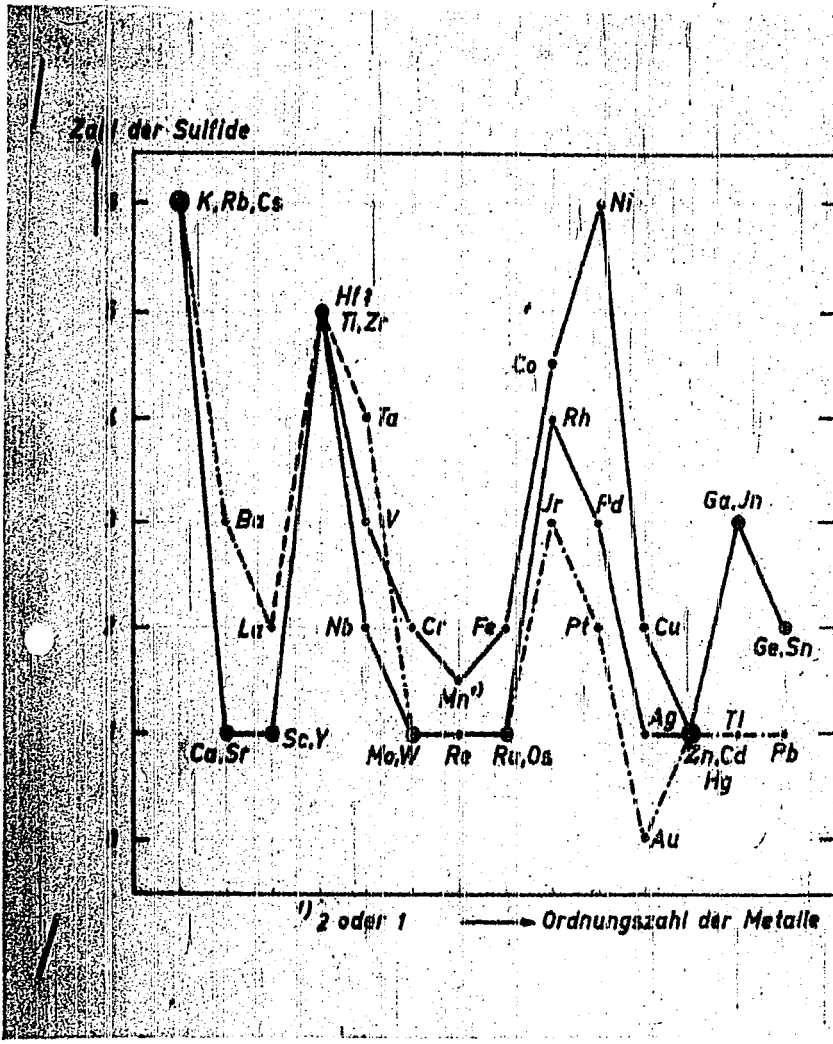
Die röntgenographischen Untersuchungen gestatten mit den verschiedenen Aufnahmemethoden zweierlei. Man kann einmal anhand von mehreren Aufnahmen das Existenzgebiet einer Phase eingrenzen und zum andern die Strukturauflösung, also die Bauprinzipien des festen Körpers erforschen.

Die kalorimetrischen Messungen erlauben die Affinitätsverhältnisse in homologen Reihen zu vergleichen und damit Anhaltspunkte für die Stabilität der fraglichen Verbindungen zu gewinnen.

Wir wollen uns hier vor allem mit den Arbeiten auf dem Sulfid- und Oxydgebiet befassen, bei denen die Verhältnisse allerdings wesentlich verwickelter sind, als wir sie etwa von den Salzen her, z.B. den Halogeniden, gewöhnt sind. Für die Zusammenhänge hat Biltz folgende Darstellung gegeben: (siehe Seite 2, oben).

In diesem Diagramm ist angegeben, wieviel Schwefelverbindungen von jedem Element existieren. Man erhält so eine Kurve bestimmter Periodizität. Es sind jeweils die langen Perioden des K, Rb, Cs aufgetragen. Man sieht, daß die Anzahl der Verbindungen in dem hier betrachteten Bereich eine periodische Funktion der Gruppennummer des Systems ist, derart, daß jede lange Periode des Systems noch einmal periodisch unterteilt wird. Die Maxima liegen in der Gruppe I (Alkali), in Gruppe IV (C-Homologe) und in der Gruppe VIII. Bei der Gruppe I bedeuten die höchsten Werte, daß zahlreiche Verbindungen die Maximal-Elektrovalenzzahl überschreiten; es bilden sich Poly-Anionen-Verbindungen. Die Maxima in der Gruppe IV und VIII bedeuten, daß viele Verbindungen die Maximal-Elektrovalenzzahl unterschreiten; es entstehen Subverbindungen (Poly-Kationen-Verbindungen). Die Einzelheiten sind in der nächsten Tabelle der stabilen Sulfide zusammengetragen.

221422



TiS <sub>3</sub>	VS <sub>4</sub>						
TiS <sub>2</sub>			(MnS <sub>2</sub> )	FeS <sub>2</sub>	CoS <sub>2</sub>	NiS <sub>2</sub>	
Ti <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	V <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	Cr <sub>2</sub> S <sub>3</sub>		FeS <sub>1.1</sub>	Co <sub>3</sub> S <sub>4</sub>	(Ni) <sub>3</sub> S <sub>4</sub>	
TiS	VS	CrS	MnS	FeS	CoS	(Ni) <sub>9</sub> S <sub>8</sub>	
					Co <sub>9</sub> S <sub>8</sub>	NiS	
Subsulfid					Co <sub>4</sub> S <sub>3</sub>	Ni <sub>6</sub> S <sub>5</sub>	
						Ni <sub>4</sub> S <sub>3</sub>	
						Ni <sub>3</sub> S <sub>2</sub>	
ZrS <sub>3</sub>							
ZrS <sub>2</sub>		MoS <sub>2</sub>		RuS <sub>2</sub>	Rh <sub>2</sub> S <sub>5</sub>	PdS <sub>2</sub>	
Zr <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	Nb <sub>2</sub> S <sub>3</sub>				Rh <sub>2</sub> S <sub>3</sub>		
					Rh <sub>3</sub> S <sub>4</sub>		
Zr <sub>4</sub> S <sub>3</sub>	NbS				Rh <sub>9</sub> S <sub>8</sub>	PdS	
Zr <sub>3</sub> S						Pd <sub>4</sub> S	
	Ta <sub>3</sub> S <sub>3</sub>		(R <sub>2</sub> S <sub>7</sub> )		Ir <sub>3</sub> S <sub>8</sub>		
	Ta <sub>2</sub> S <sub>2</sub>	WS <sub>2</sub>	ReS <sub>2</sub>	OsS <sub>2</sub>	IrS <sub>2</sub>	PtS <sub>2</sub>	
	Zwei Sub- sulfide				Ir <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	PtS	

Von besonderem Interesse ist für uns, daß in der Tabelle vor allem MoS<sub>3</sub> und WS<sub>3</sub> fehlen. Das hat aber seinen Grund darin, daß man MoS<sub>3</sub> und WS<sub>3</sub> als thermolabile Verbindungen auffassen muß. Sie gehören beide in die Klasse der Stoffe, die ihre Existenz lediglich dem Aufbau von Verbindungen höherer Ordnung verdanken. Denn beim Zersetzen von (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>MoS<sub>4</sub> im Vakuum bei 180° entsteht ein amorphes Gebilde, das zwar die stöchiometrische Zusammensetzung von MoS<sub>3</sub> hat, während eine Synthese dieser beiden Verbindungen bisher noch nicht gelungen ist.

Die Plätze für schwefelarme Verbindungen bleiben bei V, Nb, Cr, Mo, W, Mn und Re frei, aber sie sind bei Ti, Zr einerseits und bei Co, Ni, Rh und Pd andererseits besetzt.

Die Zahl der beständigen Polysulfide nimmt in der linken Hälfte des periodischen Systems mit steigender Periodennummer zu, ist also in der Cs-Periode am größten.

Ganz allgemein ergibt sich; Von den homologen Elementen der Hauptgruppen und Übergangsreihen sind die leichteren durch die Beständigkeit x) höherer Verbindungen ausgezeichnet. Bei den Elementen der ersten Nebengruppen ist es vielfach umgekehrt. Einige Beispiele mögen dies erläutern:

-	Cr <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	CrS
MoS <sub>2</sub>	-	-
WS <sub>2</sub>	-	-

x) niederer, die schwersten durch die Beständigkeit.

-	-	CoS <sub>2</sub>	-	CoS	Co <sub>9</sub> S <sub>8</sub>	Co <sub>4</sub> S <sub>3</sub>
-	Rh <sub>2</sub> S <sub>5</sub>	-	Rh <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	+	Rh <sub>9</sub> S <sub>8</sub>	-
Ir <sub>3</sub> S <sub>8</sub>	-	IrS <sub>2</sub>	Ir <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	+	-	-

Es sei daran erinnert, daß wir bei den Salzen das gleiche Gesetz beobachten können. Bei den Fluoriden der Eisenhomologe existieren:

-	-	-	-	FeF <sub>3</sub>	FeF <sub>2</sub>
-	-	RuF <sub>5</sub>	-	-	-
OsF <sub>8</sub>	OsF <sub>6</sub>	-	OsF <sub>4</sub>	-	-

Die Annahme wird manchmal durchbrochen. Die Individualität eines Elementes äußert sich bisweilen auch entgegen der Regel wie in dem niedersten Pd<sub>4</sub>S und wie beim Vanadin, wo man höhere Sulfide nicht erwarten sollte, in Wirklichkeit aber das seltene VS<sub>4</sub>, das auch als Mineral (Patronit) vorkommt, auftritt.

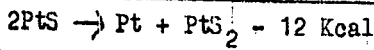
Es drängt sich die Frage auf: Warum treten so viele Schwefelverbindungen auf? Aus kalorimetrischen Messungen, die wir vor allem Weibke verdanken, ergibt sich für das stabile Bestehen von niederen Verbindungen der Unterschied der Bildungswärmen der niederen Verbindungen und der höheren Verbindungen. Es sei:

$$2M + S_2 \text{ gasf.} = 2MS + Q_1$$

$$M + S_2 \text{ " } = MS_2 + Q_2$$

$$2MS = M + MS_2 + Q_2 - Q_1$$

Für  $Q_2 > Q_1$  ist die Reaktionswärme einer Disproportionierung von Monosulfid in Metall und Disulfid positiv, der Vorgang wird demnach beim Einstellen eines tensionsanalytischen Gleichgewichtes erfolgen, ein Monosulfid wird nicht auftreten. Diese energetische Betrachtung würde das Fehlen einer stabilen OsS- oder RuS-Phase erklären. Für Platin gelten dagegen:



Eine Aufspaltung von PtS in Metall und Disulfid erfolgt demnach nicht. PtS tritt daher als stabiler Stoff im Zustandsdiagramm Platin-Sauerstoff auf.

Derartige Messungen sind aber bis heute nur an ganz wenigen Elementen durchgeführt.

Bezüglich der Kristallstruktur der Sulfide gibt die nächste Tabelle Auskunft.

In den Vertikalen:

CaS } NaCl-Typ	TiS <sub>2</sub> } CdJ <sub>2</sub> -Typ	MoS <sub>2</sub> } hexagonales Schichtengitter	FeS <sub>2</sub> } Pyrit-Typ	CoS <sub>2</sub> } Pyrit- oder Pseudopyrit-Typ
SrS } NaCl-Typ	ZrS <sub>2</sub> } CdJ <sub>2</sub> -Typ	WS <sub>2</sub> } hexagonales Schichtengitter	RuS <sub>2</sub> } Pyrit-Typ	Rh <sub>2</sub> S <sub>5</sub> } Pyrit- oder Pseudopyrit-Typ
BaS } NaCl-Typ		ReS <sub>2</sub> } hexagonales Schichtengitter	OsS <sub>2</sub> } Pyrit-Typ	Ir <sub>3</sub> S <sub>8</sub> } Pyrit- oder Pseudopyrit-Typ
	PdS } Tetragonal	ZnS } Zinkblende-Typ	GeS } NaCl-Typ	
	PtS } Tetragonal	CdS } Zinkblende-Typ	SnS } NaCl-Typ	
		HgS } Zinkblende-Typ	PbS } NaCl-Typ	

In den Horizontalen:

	VS	CrS		FeS		CoS	NiS	CuS (NiAs-Typ)
				FeS <sub>2</sub>		CoS <sub>2</sub>	NiS <sub>2</sub> (Pyrit-Typ)	
				RuS <sub>2</sub>		Rh <sub>2</sub> S <sub>5</sub>	(Pyrit- bzw. Pseudopyrit-Typ)	
ZrS <sub>2</sub>		MoS <sub>2</sub>		SnS <sub>2</sub>	PtS <sub>2</sub> } (Hexagonales Schichtengitter, meist CdJ <sub>2</sub> -Typ)			
TaS <sub>2</sub>		WS <sub>2</sub>		ReS <sub>2</sub>				
ThS		U <sub>4</sub> S <sub>3</sub>		EuS (NaCl-Typ)				
PtS		HgS (Zinkblende-Typ)						
ThS <sub>2</sub>		US <sub>2</sub> (Eigener Typ)						

Bei den Strukturen finden sich zunächst die für Salze kennzeichnenden Gittertypen beim CaS, ZnS und GeS und in ihren Homologen. Bei den halbmolekularen Sulfiden herrschen die Schichtengitter- und die Pyrit-Typen vor.

Aus der nächsten Tabelle können wir bezgl. der Gesamtbildungswärmen folgendes entnehmen:

Gesamtbildungswärmen einiger Sulfide, bezogen auf 1 g-Atom festen Schwefels in Kal:

Nach $\frac{1}{2}M + 2/2S \text{ fest} = \frac{1}{2}MS_2 + Q_1$ bzw. : $M+S \text{ fest} \rightarrow MS+Q_2$							
	-	MnS <sub>2</sub> 23	FeS <sub>2</sub> 22		-	NiS <sub>2</sub> 13	
	MoS <sub>2</sub> 23	-	RuS <sub>2</sub> 21		-	-	
	WS <sub>2</sub> 23	ReS <sub>2</sub> 20	OsS <sub>2</sub> 15		IrS <sub>2</sub> 15	PtS <sub>2</sub> 11	
Hochschmelz- bare Sulfide ←		MnS 45	FeS 23	CoS 20	NiS 17	CuS 12	ZnS 43 CdS 35 HgS 11 PbS 23

Bei den Doppelsulfiden und den Monosulfiden findet sich überall ein Absinken der Wärmebeträge bis zu den Nickel- und den Kupfergruppen. Die rechts von der Kupfergruppe stehenden Metalle vereinigen sich aber im allgemeinen unter beträchtlicher Wärmeentwicklung mit Schwefel.

Der Unterschied zwischen salzartiger Bindung (MnS, ZnS) und halbmetallischer Bindung (FeS, CuS) wird hier sehr schroff. Außerlich fällt ja auch das Aussehen der Farbe nach auf; die salzartigen Sulfide sind durchweg hell gefärbt. Die Bildungswärmen der Monosulfide links von MnS sind nicht bekannt, wohl aber ihre Schmelzgebiete. Wie die nächste Zusammenstellung zeigt, geht aber die Schmelzbarkeit der Bildungswärmen symbat. Man darf also vielleicht aus den z.T. sehr hohen Schmelzpunkten von TiS, VS und CrS auf eine hohe Bildungswärme dieser Stoffe schließen:

Schmelzpunkte.

<u>TiS</u>	<u>VS</u>	<u>CrS</u>	<u>MnS</u>	<u>FeS</u>	<u>CoS</u>	<u>NiS</u>	<u>ZnS</u>
2 000°	1 900°	1 560°	1 600°	1 200°	1 135°	810°	1800°

Nach dieser summarischen Betrachtung der Sulfide erscheint die Frage der Elektronenbindung von besonderem Interesse. Damit komme ich aber in das Gebiet der Oxyde, da der einzige Fall, in dem man wirklich Beschwid weiß, der der Polyoxyde ist. Bei den Alkalioxyden sind die Verbindungen

K <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O <sub>2</sub>		KO <sub>2</sub>
Rb <sub>2</sub> O	Rb <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Rb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	RbO <sub>2</sub>
Cs <sub>2</sub> O	Cs <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Cs <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CsO <sub>2</sub>

bekannt.

Bei den Polyoxyden  $MO_2$  lassen sich sowohl  $O_4^{-2}$ -Ionen als auch  $O_2^{-1}$ -Ionen annehmen. Eine Entscheidung über die Wertigkeitsverhältnisse konnte magnetochemisch nicht herbeigeführt werden. Dafür gab aber die Strukturaufklärung ein eindeutiges Bild. Die Verbindungen  $KO_2$  und Homologe (früher als  $K_2O_4$  bezeichnet) kristallisieren im  $CaC_2$ -Typ. Die Maße der Elementarzellen sind folgende:

	a	c	O-O Abstand
$KO_2$	5,70 Å	6,72 Å	$1,28 \pm 0,007$ Å
$RbO_2$	6,00 Å	7,03 Å	
$CsO_2$	6,28 Å	7,27 Å	

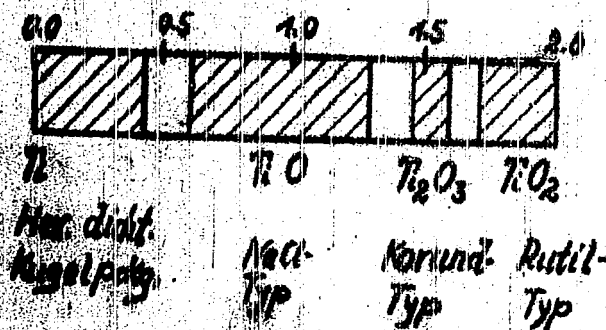
Damit ist die Frage bei den Polyoxyden entschieden: Es treten  $O_2^{-1}$ -Ionen auf. Bei den mittleren Oxyden werden neben  $O_2^{-2}$ -Ionen auch

$O_2^{-1}$ -Ionen gefunden. Die mittleren Oxyde bilden ein innenzentriertes, kubisches Gitter.

Die bei den Polyoxyden dargelegten Verhältnisse lassen sich auf die Verhältnisse bei den Polysulfiden nicht übertragen.

Bei den Oxyden fehlt bisher eine derartige Systematik, wie sie bei den Sulfiden gegeben war.

Wir sind von den Salzen her gewöhnt, bei den einzelnen Elementen in bestimmten Wertigkeiten zu denken. Dies trifft im allgemeinen auch für die Oxyde zu. Doch finden sich hier Beispiele, vor allem bei den Übergangselementen, die von den gewohnten Vorstellungen über den Aufbau salzartiger Verbindungen stark abweichen.



In der Abbildung sind die Phasenverhältnisse im System Ti-O<sub>2</sub> dargestellt, wie sie Paul Ehrlich gefunden hat. Charakteristisch sind die breiten Homogenitätsgebiete, besonders bei der TiO-Phase. Daneben fällt die hohe Löslichkeit des Sauerstoffs im metallischen Titan auf. Auch bei den anderen verwandten Metallen (Zr und Hf) wird eine ähnlich große Löslichkeit beobachtet und Klemm sieht darin den Grund,

warum gerade bei diesen Elementen die physikalischen Daten verschiedener Autoren sehr schlecht übereinstimmen.

Bei der TiO-Phase fällt weiter noch besonders auf: das Gitter, NaCl-Typ, ist außerordentlich lückenhaft besetzt, und es sind etwa 1/6 Fehlstellen statistisch über das Gitter verteilt. Beim NbO geht die lückenhafte Besetzung sogar bis 25 % unter Ausbildung einer neuen Gitterstruktur. Die Gitterplätze sind nur zu 75 % besetzt. Brauer hat auch die übrigen Oxyde des Niobs untersucht; Es treten 3 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Modifikationen auf, die verschiedene bisher noch nicht bekannte Kristallgitter besitzen. Sie werden als Tief- (T), Mittel- (M) und Hoch- (H) Temperaturform bezeichnet. Die Umwandlung ist einsinnig. Außerdem läßt sich ein NbO<sub>2</sub> nachweisen, das im Rutiltyp kristallisiert. Dann existiert noch ein Nb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Korundtyp), und das schon erwähnte NbO. Die Nb-Oxyde sind alle voneinander durch heterogene Zustandsgebiete getrennt.

Beim Vanadin sind ähnlich interessante Verhältnisse. Das System V-O<sub>2</sub> geht vom kubisch raumzentrierten Vanadiummetall über die NaCl-Struktur des VO<sub>0,9-1,3</sub> zum V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Korundtyp) zum VO<sub>2</sub>- (Rutiltyp) bis zum V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, dessen Struktur noch fraglich ist. Bemerkenswert ist bei den Vanadinoxyden, daß kaum eine Abhängigkeit des Atomabstandes bei den jeweiligen Gittertypen vom Sauerstoffgehalt zu beobachten ist, Mit einer Ausnahme, nämlich beim Vanadinmetall selbst.

Vanadinmetall löst Sauerstoff leicht bis zum VO<sub>0,4</sub>. Dabei erleidet das kubisch raumzentrierte Gitter des Vandins eine tetragonale Deformation, wobei keine Volumenkontraktion stattfindet, wie einige amerikanische Forscher früher behaupteten, sondern eine Volumenvergrößerung.

Beim VO<sub>0,2</sub> ist eine starke Flüchtigkeit besonders bemerkenswert.

Für die weitere Erforschung auf dem Oxydgebiet verspricht sich Klemm durch systematische Versuche über Mischkristallbildung bei Oxyden besondere Fortschritte. Es hat sich überraschenderweise gezeigt, daß die Oxydgitter z.T. eine starke Indifferenz gegen die Ladung der Ionen besitzen. So fand Zintl bei den Doppeloxyden Li<sub>2</sub>TiO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>CeO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>PrO<sub>3</sub> NaCl-Struktur. Dabei bleiben die Kationengitter im allgemeinen bestehen, während die Anionengitter eine lückenhafte Besetzung aufweisen.

Glemser hat in neuerer Zeit die Verhältnisse bei Wolfram untersucht. Danach treten beim Wolfram die Oxyde WO<sub>2</sub>, WO<sub>11</sub> und WO<sub>3</sub> auf. WO<sub>2</sub> kristallisiert tetragonal, WO<sub>3</sub> triklin, während beim WO<sub>11</sub> die Struktur noch nicht festgelegt werden konnte. Ich möchte an dieser Stelle auf diese Arbeit nicht näher eingehen, da ich darüber erst kürzlich ein ausführliches Referat niedergelegt habe (Zf. 21 6401 vom 26. 6. 43).

Bei der thermischen Untersuchung von hochschmelzenden Stoffen sind interessante Befunde bezüglich der Flüchtigkeit der niederen Oxyde bekannt geworden.

So konnten Zintl und W. Biltz SiO, AlO und GeO nachweisen. Es sind noch eine Reihe weiterer solcher flüchtiger Subverbindungen gefunden worden. Paul Ehrlich fand ein TiS von großer Flüchtigkeit, und auch bei Titan sowie beim Vanadin wird große Flüchtigkeit beim Sauerstoffindex 0,2 beobachtet.

Das Wesentliche zur Klärung der Flüchtigkeit hat Biltz hervorgehoben: Durch Anlagerung der Nichtmetallatome werden die Gitterkräfte der Metalle gelockert und die Flüchtigkeit steigt, vorausgesetzt, daß nur wenig Nichtmetall eingelagert wird. Bei weiterer Einlagerung treten

dann die elektrostatischen Ionenkräfte in den Vordergrund und die Flüchtigkeit sinkt wieder ab.

Auf das Verhalten dieser interessanten leichtflüchtigen Stoffe sei beim SiO näher eingegangen, da hier das meiste Material vorliegt.

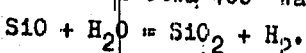
Bei der technischen Destillation von Al-Si-Legierungen wurde die Flüchtigkeit von Si beobachtet. Später konnten Gramont und Wateville die Existenz von SiO aus Bandenspektren wahrscheinlich machen. Bonnhöfer hat dann 1928 im Absorptionsspektrum SiO-Dampf bei der Reduktion von SiO<sub>2</sub> mit Kohle oberhalb 1 500° nachgewiesen. Im übrigen hat schon Potter behauptet, daß das SiO vorteilhaft für Mal- und Anstrichfarben verwendet werden soll, während Flusin SiO als Isoliermaterial empfiehlt. W. Biltz betätigte die Flüchtigkeit des Siliciumdioxids unter reduzierenden Bedingungen bei hoher Temperatur.

Zintl hat dann bei langsamer Reduktion im Hochvakuum die Reaktion geklärt: SiO<sub>2</sub> + Si = 2SiO bei 1 450°.

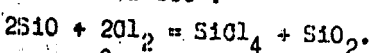
Die Beschaffenheit des SiO ist von der Art der Kondensation abhängig. Bei rascher Kühlung erhält man ein feines, hellbraunes Pulver, bei langsamer Kühlung an warmen Flächen bekommt man braunschwarzes, sprödes, hartes Glas bzw. Häute. Das Pulver zeigt röntgenographisch keine Interferenzen, hat aber die genaue Zusammensetzung SiO<sub>2</sub>. Das Glas gibt Andeutungen vom Si-Gitter, sodaß die Verbindung thermolabil erscheint und eine Disproportionierung nach der Gleichung 2SiO = SiO<sub>2</sub> + Si bei gewöhnlicher Temperatur anzunehmen ist, Als besondere Eigenschaft ist die leichte Brennbarkeit zu erwähnen (Pyrophor).

Der Vollständigkeit halber seien einige Reaktionen des SiO erwähnt:

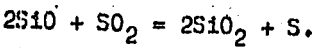
Aus Wasser macht SiO bei etwa 400° Wasserstoff frei nach der Gleichung



Mit Chlor reagiert es bei 800°:

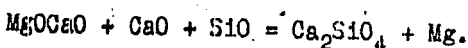


Ebenfalls bei über 800° findet Reduktion von Schwefeldioxyd statt:



Bemerkenswert ist das starke Reduktionsvermögen bei hoher Temperatur.

Man kann es zur Magnesiumdarstellung aus Dolomit benützen: der gebrannte Dolomit reagiert unter Zuschlag von gebranntem Kalk nach der Gleichung



Die Ausbeute beträgt 99 % der Theorie. Auf die gleiche Weise läßt sich Zink darstellen.

Bisher waren die Elemente Bor und Niob sowie Vanadin nur sehr schwer sauerstofffrei darzustellen. Dies gelingt jetzt glatt dadurch, daß man im Hochvakuum die sauerstoffhaltigen Elemente auf 1 400 bis 1 500° erhitzt, wobei dann die leichtflüchtigen Suboxyde weggehen. So hat Zintl zum ersten Mal 99,1 %iges Bor dargestellt.

*Witt*

Berücksichtigte Literatur:

Neuere Erkenntnisse auf dem Gebiet der Sulfide und Oxide:

Abbildung 2 in Chemie, 4, 1947.

Z. physik. Chemie, Abt. A, 189, 10 (1941) (W. Biltz) (Sulfide und ihre Häufigkeit)

Z. Elektrochem. angew. phys. Chemie, 45, 362 (1939) (P. Ehrlich) Naturwiss., 26, 188 (1938) (W. Biltz) (SiO<sub>2</sub>)

Die Chemie, 54, 320 (1941) (W. Biltz: Sulfide und ihre Häufigkeit)

<u>Z. anorg. Chemie,</u>	250,	42	(1942),	(Klemm)	(VO)
	234,	97	(1937),	(Biltz)	(Flüchtigkeit)
	247,	53	(1941),	(Ehrlich)	(O <sub>2</sub> im Ti)
	245,	8	(1940),	(Zintl)	(BeO)
	245,	1	(1940),	(Zintl)	(SiO)
	234,	97	(1937),	(Biltz)	(TiS <sub>3</sub> )
	241,	324	(1939),	(Biltz)	(VS <sub>4</sub> )
	226,	362	(1936),	(Klemm)	(VS <sub>4</sub> )
	225,	273	(1935),	(Klemm)	(Polyoxyde)
	241,	97	(1939),	(Klemm)	"
	242,	201	(1939),	(Klemm)	(Rb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )
	241,	280	(1939),	(Klemm)	(Polysulfide)
	248,	1	(1941),	(Brauer)	(NbO)
	245,	26	(1940),	(Zintl)	(Na <sub>2</sub> GeO <sub>3</sub> )
	242,	78	(1939),	(Zintl)	(Anionengitter)
	248,	167	(1941),	(Klemm)	(LaOF-
	226,	362	(1936),	(Klemm)	(VS <sub>3,78</sub> )
	190,	130		(Biltz)	

Z. kristallogr. Min. Petrog., Abt. A, 92, 139 (1935), (Kordes,) (Li<sub>2</sub>TiO<sub>2</sub>)



TITLE PAGE

10. Molekularphysikalische Probleme der  
Schmierung.  
Molecular-physical problems in  
lubrication.

Frame No. 105

10.) Molekularphysikalische Probleme der Schmierung

nach Arbeiten von K.L. Wolf und seiner Schüler. 105

Zu dem Vortragsreferat hierüber von Frl. Dr. Hänkels  
(25. Aug. 1942) ist noch folgendes ergänzend zu bemerken:

Die Tatsache, dass bei Flüssigkeitsgemischen sowohl Assoziation wie Solvatation, die beide viskositätserhöhend wirken, zu berücksichtigen ist, kann durch Kompensation der beiden Effekte dazu benutzt werden, die Viskosität konzentrations- und temperaturunabhängig zu machen. So nimmt im allgemeinen beim Verdünnen die Assoziation ab, die Solvatation zu, die beiden Erscheinungen sind also hier gegenläufig und wirken kompensierend. Desgleichen können sich aus der verschiedenen Temperaturabhängigkeit von Assoziation und Solvatation Kompensationseffekte ergeben.

Während z.B. aliphatische Kohlenwasserstoffe im Bereich von 0 - 70° C in ihrer Viskosität von 120 auf 30 Einheiten (c Poise) abfallen, findet man innerhalb des gleichen Temperaturbereichs bei Alkylphenylpolyglykoläther  $R - C_6H_4 - (CH_2 CH_2)_n - OH$  eine fast völlige Konstanz der Viskosität (innerhalb 10 Einheiten) in 5% wässriger Lösung. Dies ist nach Wolf und ~~Dücker~~ darauf zurückzuführen, daß an der Polyglykolgruppe eine gewisse Solvatation vorhanden ist, mit steigender Temperatur geht die Solvatation zurück, das würde ein Sinken der Viskosität zur Folge haben; aber die Freilegung der Moleküle durch den Rückgang der Solvatation führt zur Assoziation der Moleküle (wegen der OH-Gruppen) und damit zu einer Erhöhung der Viskosität, so daß sich die Effekte kompensieren.

Generell ist zu diesem Arbeitsgebiet von K.L. Wolf zu sagen, daß seine Vorstellungen keine geschlossene Theorie der Schmierung darstellen. Er stellt sich vielmehr das vorläufige Ziel in die komplexe Erscheinung der Schmierung dadurch Klarheit zu bringen, dass er klare Begriffe schafft und für die einzelnen Erscheinungen die Frage stellt: Worauf kommt es an und was hat man bisher nicht berücksichtigt? Seine Untersuchungen befassen sich daher mit einzelnen Ausschnitten des Schmierungsproblems, die nur lose zusammenhängen.

TITLE PAGE

11. Beurteilung der Schmierung mit  
Hilfe von Prüfmaschinen.  
Judging lubrication with the  
aid of testing machines.

Frame Nos. 106 - 113

Brake

II

Beurteilung der Schmierung mit Hilfe von Prüfmaschinen.

Die Bewertung von Schmiermitteln beruht heute ausschließlich auf Messungen der Reibungszahl  $\mu$  und des Verschleißes. Für die trockenere Reibung gilt dabei das Coulombsche Gesetz:

Reibungskraft = Reibungszahl  $\cdot$  Normalkraft

$$R = \mu \cdot N$$

und für die Flüssigkeitsreibung:

Reibungsmoment = Reibungszahl  $\cdot$  Zapfenradius  $\cdot$  Zapfenbelastung

$$M = \mu \cdot r \cdot P$$

Daneben wurde auch versucht, die Schmierfähigkeit durch indirekte Verfahren zu bestimmen, z.B. durch Messung der Oberflächenspannung, der Adsorptionswärme, der Benetzungs- bzw. Haftfestigkeit, das doch ließen sich die gefundenen Werte in keinen Zusammenhang bringen mit den praktischen Erfahrungen.

Auch die Reibungsmessungen mit den verschiedenen Prüfmaschinen leiden darunter, daß die Ergebnisse meist nicht wiederholbar sind. Absolute Bestimmungen der Schmierfähigkeit sind überhaupt unmöglich, es können höchstens vergleichende Messungen durchgeführt werden.

Nach Hersey sollen gute Prüfmaschinen folgende Forderungen erfüllen:

- 1.) Messung der Reibung entsprechend der Definition der Schmierfähigkeit.
- 2.) Vermeidung von großer Abnutzung und von Pressen.
- 3.) Ausschaltung des Zähigkeitseinflusses durch hohen Druck und kleine Geschwindigkeit.
- 4.) Untersuchung der Schmierfähigkeit in Abhängigkeit von Temperatur, Druck und Geschwindigkeit.
- 5.) Wiederholbarkeit der Messungen.
- 6.) Die Vergleichsöle sollen beständig sein und den Prüfstoffen in ihrer Zähigkeit und Schmierfähigkeit ähneln.

Bei den Prüfmaschinen, die auf Reibungsmessungen beruhen, lassen sich mehrere Grundanordnungen unterscheiden:

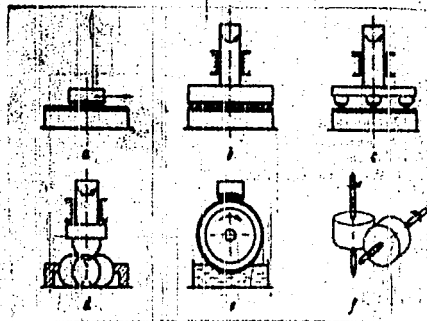


Abb. 1

Verschiedene Grundanordnungen für Reibungs-  
messungen

- a.) Für statische Messungen ebene oder gekrümmte Gleitflächen, die durch Zug oder durch Neigung in Bewegung gesetzt werden (Hardy).
- b.) Ebene Flächen oder Ringe.
- c.) Dreipunktauflage mit Stiften, Kugeln oder Rollen (Dealey, Herschel).
- d.) Vierkugelanordnung zur Untersuchung von Höchstdruckschmiermitteln (Boerlage).
- e.) Umlaufende Scheiben oder Ringe mit Prüfklötzen (Timken, MAN).
- f.) Gekreuzte Walzen (Thoma).

Statische Messungen.

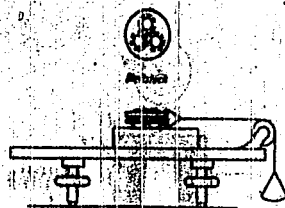


Abb. 2

Anordnung zur Messung der statischen Reibung

Die Haftreibung kann mit der Prüfmaschine von Hardy ermittelt werden. Sie nimmt zwischen geschmierten Flächen von einem anfänglichen Höchstwert auf einen Endwert ab. Diese Zeit, als "latente Periode" bezeichnet, ist die Orientierungsdauer der polaren Moleküle in der Adsorptionsschicht. Sie ist vorhanden bei Flüssigkeiten mit Carboxyl- oder Hydroxylgruppen, während sie bei Paraffinen gleich null ist.

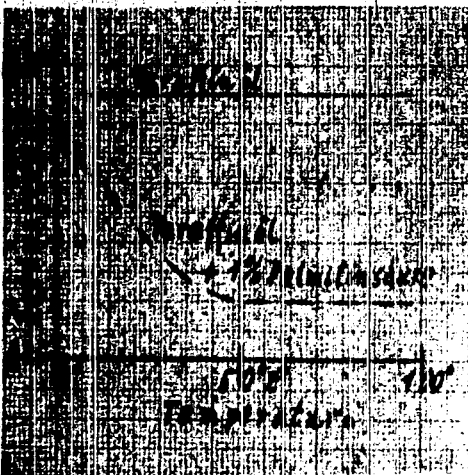


Abb. 3

Statische Reibung und Adsorption nach Hardy

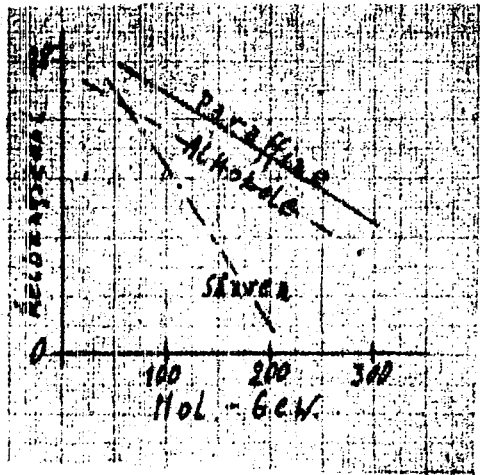


Abb. 4

Abhängigkeit der statischen Reibung vom Mol. Gewicht

Abb. 3 zeigt den Reibungsverlauf in Abhängigkeit von der Temperatur. Bei Säurezusatz nimmt die Reibungszahl mit steigender Temperatur ab, bis die Adsorptionsschicht bei etwa 50°C konstant und temperaturabhängig ist. Abb. 4 zeigt die Abhängigkeit der Reibungszahl von Molekulargewicht einiger homologer Reihen.

Dynamische Messungen.

Für dynamische Messungen kann die Thurston-Maschine verwendet werden, bei der ein umlaufender Zapfen in einer Lagerschale läuft, das auftretende Reibungsmoment wird durch Pendelausschlag aufgemessen. Es konnte mit dieser Maschine gezeigt werden, daß ein Zusatz von 2 % Fettsäure zu einem Maschinenöl die Reibungszahl von 0,0084 auf 0,0052 herabdrückte, während 20 % neutrales Olivenöl wirkungslos blieben.

Bei der Prüfmaschine von Dettmar-Lahmeyer erfährt der Prüfpfropfen Schmierung in einem Ringschmierlager. Der Antrieb erfolgt durch einen Elektromotor, der bei Höchstdrehzahl ausgekuppelt wird. Die Auslaufzeit bis zum Stillstand ist dann ein Maß für die Reibung.

Stanton verwendet in seinem Pendelgerät ein in Öl schwingendes Pendel und bestimmt aus dessen Dämpfung die Reibung. Zapfen und Lagerschale tragen entgegengesetzt gerichtete Flachgewinde, wodurch viele kleine konforme Berührungsflächen gegeben sind.

Bei allen diesen Maschinen können aber nur Öle mit gleicher Zähigkeit verglichen werden. Dies kann oft durch entsprechende Temperaturgestaltung erreicht werden. Aber selbst dann sind die Ergebnisse nicht wiederholbar, da der mechanische Aufbau der erwähnten Maschinen unszulänglich ist (Kantenpressung, Durchbiegung, Wärmeausdehnung).

Bei der Deeley-Maschine wird mit einem Handrad eine in Öl laufende horizontale Scheibe angetrieben, wodurch der auf ihr liegende Ring durch Reibung mitgenommen wird und eine Spiralfeder spannt, die zur Messung der Reibungskraft dient. Der Druck kann verändert werden.

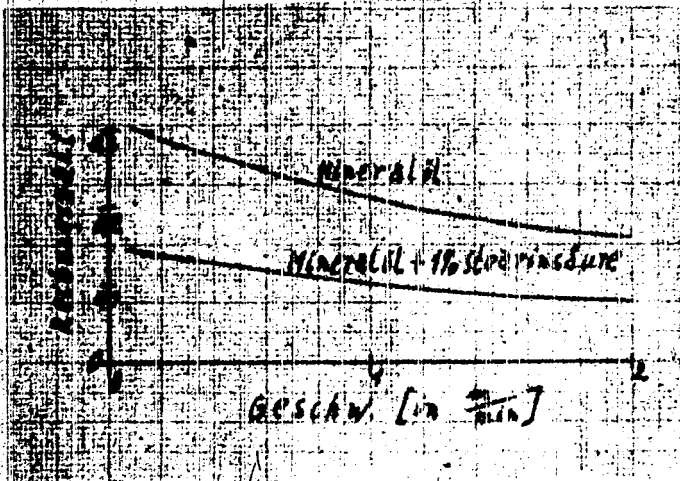


Abb. 5

Einfluß von Stearinsäurezusatz auf die Reibungszahl, gemessen auf der Deeley-Maschine.

Die Herschel-Maschine ist im wesentlichen eine verbesserte Deeley-Maschine. Sie arbeitet mit konstantem Druck, der mittels dreier feststehender Stahlkugeln auf die auswechselbare umlaufende Metallplatte übertragen wird.

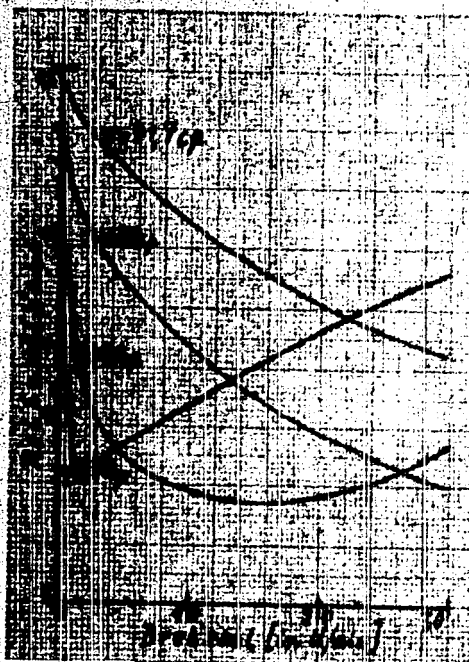


Abb. 6

Reibungszahl für 4 Mineralöle verschiedener Zähigkeit in Abhängigkeit von der Geschwindigkeit

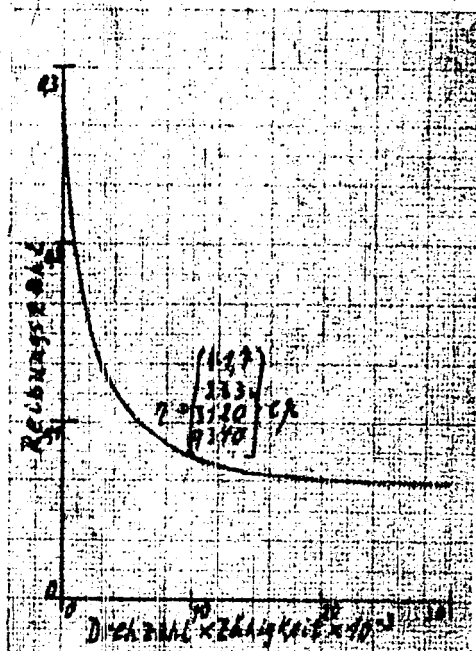


Abb. 7

Reibungszahl aus Abb. 6 in Abhängigkeit von Zähigkeit x Drehzahl.

Mit der Herschel-Maschine wurden Mineralöle verschiedener Zähigkeit untersucht. Trägt man die gefundenen Reibungszahlen gegen die Drehzahl auf, erhält man durcheinander laufende Kurven, trägt man sie aber gegen das Produkt Zähigkeit x Drehzahl auf, liegen alle Werte auf einer einzigen Kurve. Durch eine derartige Darstellung kann also der Einfluß der Zähigkeit teilweise herausgeschafft werden.

Bei der Thoma-Maschine werden zwei sich senkrecht kreuzende Zylinderrollen aus Stahl verwendet, wodurch eine punktförmige Reibungsfläche erreicht werden soll



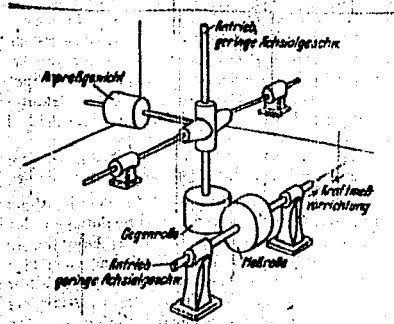


Abb. 8

Schema der Ölprüfmaschine nach Thoma

Die mit verschiedener konstanter Geschwindigkeit umlaufenden Rollen werden langsam in axialer Richtung verschoben, so daß sich die Berührungsfläche ständig ändert und die Flächen gleichmäßig abgenutzt werden. Die Reibung wird in Abhängigkeit von der Belastung mit einer Verdrehungswaage gemessen. Die Rollen tauchen in ein Ölbad, dessen Temperatur so eingestellt wird, daß die verschiedenen Öle bei gleicher Zähigkeit untersucht werden können.

Die Entwicklung der Höchstdruckschmiermittel hatte den Bau von Prüfmaschinen zur Folge, bei denen alle Bedingungen von den Grenz- zur Trockenschmierung durchlaufen werden. Bei diesen "EPL-Testern" kann die chemische Wirkung von Mineralölzusätzen auf die Oberfläche studiert werden.

Bei der Timken-Maschine wird ein Prüfklotzchen gegen einen rotierenden Zylinder gepreßt, der in das zu untersuchende Öl taucht. Die Gleitstücke werden vor und nach dem Versuch gewogen und der Verschleiß festgestellt. Die Abriebstellen werden mikroskopisch beurteilt. Mit den EPL-Testern werden vor allem Grenslastkurven aufgenommen, d.h. man bestimmt die Belastung, bei der die Gleitflächen fressen. Diesen Punkt erkennt man am jähen Anstieg der Reibungszahl.

Die Prüfmaschine nach Almen-Wieland benutzt eine aus zwei Hälften bestehende Lagerschale, die gegen den sich drehenden Zapfen gepreßt werden. Die Belastung erfolgt hydraulisch. Die Reibung wird mit einem Pendelmotor gemessen.

Bei der Vierkugelprüfmaschine von Boerlage dienen als Reibungselement vier pyramidenartig angeordnete Stahlkugeln, die in Richtung der senkrechten Antriebswelle aufeinander gepreßt werden.

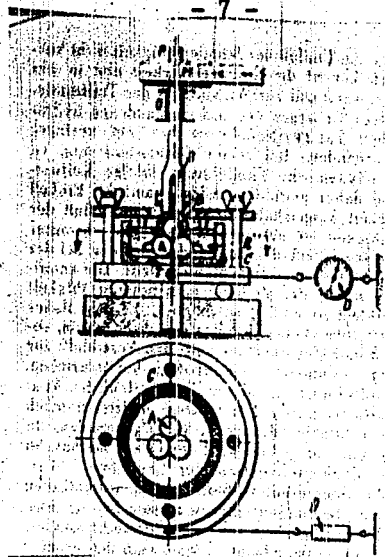


Abb. 9

Aufbau der Vierkugel-Prüfmaschine nach  
Boerlage

A und B Kugeln	O Lager für die Belastungswelle S
C Ölbad	P Belastung
D Reibungsanzeige	T Grundplatte
M Antrieb	

Auch hier wird die Belastung in gleichen Zeitabständen bis zum Beginn des Pressens gesteigert. Mit dieser Maschine ausgeführte Messungen stimmen gut überein mit den praktischen Ergebnissen über den Verschleiß in Zahnradgetrieben, aber nicht mit Ergebnissen auf der Timken-Maschine.

Es wird auch versucht, die Schmierfähigkeit und den Verschleiß in Getriebe-Prüfständen zu ermitteln. Als dritter Faktor kommt hier die Alterung hinzu, neben guter Schmierfähigkeit wird hohe Alterungsbeständigkeit gefordert. Aber auch in diesen Prüfständen ist die Schmierfähigkeit schwer zu erfassen, da sich das Öl leicht mit dem Treibstoff mischt und die Kolbenringe abgeschliffen werden.

Derartige Messungen hat Philippovich am Einzylinder von Siemens ausgeführt, Soden-Frauenhofen benutzt eine Zahnradprüfmaschine, auf der er die Zahnradflankenabnutzung mißt. Er definiert die Schmierfähigkeit als den reziproken Wert der Abnutzung.

Bei der Ölprüfmaschine MAN, Bauart Spindel wird ein Schleifstück, das aus den verschiedensten Metallen bestehen kann, unter regelbarem Druck gegen eine, im Öl laufende Stahltrommel gepreßt.

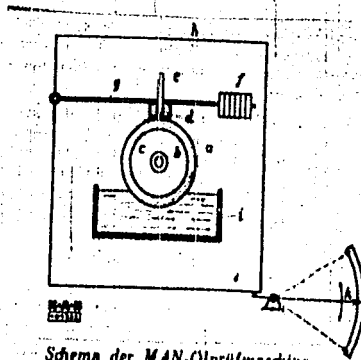


Abb. 10

Schema der MAN-Oilprüfmaschine  
Dauart Spindel

- a umlaufende hohle Scheibe
- b Drehachse für Scheibe und Rahmen
- c Heizraum
- d Versuchsstück
- e Thermometer
- f Belastung
- g Hebel
- h Rahmen
- i Ölbad
- k Reibungsanzeige

Das Schleifstück ist mit dem drehbaren Rahmen fest verbunden, der Rahmen drückt auf die Reibungswaage. Die Messungen können ausgeführt werden in Abhängigkeit von Temperatur, Geschwindigkeit und Belastung.

Zusammenfassung.

Eine einwandfrei arbeitende Prüfmaschine muß folgende Bedingungen erfüllen: Grenzschnierung ohne hydrodynamische Filmbildung und ohne Zähigkeitseinfluß, Temperaturmessung unmittelbar in der Grenzfläche, Kenntnis der Oberflächenbeschaffenheit und Druckverteilung, und Messung des Verschleißes.

*Luera*

TITLE PAGE

12. Röntgen-Erkundung dünner Schichten.  
X-ray investigation of thin  
layers.

Frame Nos. 114 - 117

*Admiral*

111

(12) Röntgen-Erkundung dünner Schichten.

Nach Arbeiten von Bragg und von Trillet ergibt sich eine Orientierung der Kristallite, wenn man einheitliche Paraffinkohlenwasserstoffe oder Fettsäuren in dünner Schicht erstarren läßt.

Bragg untersuchte die Schichten in der Weise, daß er einen Röntgenstrahl in flachem Winkel auf die Schicht fallen ließ, und die Schicht zur Veränderung des Einfallswinkels schwenkte. Damit konnte er nachweisen, daß die Schichtebene zugleich strukturell ausgezeichnete Netzebene ist. Er erhielt ein Diagramm folgender Art

Fig. 1)

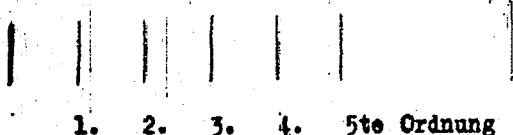


Diagramm einer orientierten Paraffin-KW-Schicht.

Das Diagramm zeigt in mehreren Ordnungen die Interferenz der Schichtebene. Der aus dem Abstand der Linien errechnete Netzebenenabstand ergibt sich beispielsweise zu

15,9 Å	für C <sub>11</sub> H <sub>24</sub>	} Längenänderung pro C-Atom 1,26 Å
23,6 Å	" C <sub>17</sub> H <sub>36</sub>	
31,6 Å	" C <sub>23</sub> H <sub>48</sub>	

Das bedeutet, daß der Paraffin-KW. in ... Schichten erstarrt ist, die aus parallel nebeneinanderliegenden Kettenmolekülen bestehen.

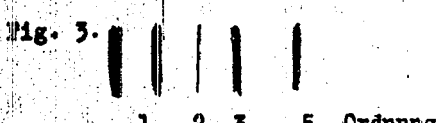
Fig. 2



Aufbau der Paraffinschichten aus den einzelnen Ketten.

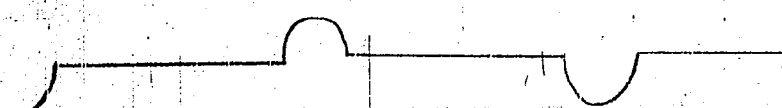
In dünner Schicht erstarrte Fettsäure zeigt ebenfalls die Schichtbildung, aber die aus dem Diagramm berechneten Netzebenenabstände sind fast doppelt so groß als die der Paraffine mit gleicher C-Atomzahl.

Daraus folgt, daß die Fettsäuren Doppelschichten bilden. Diese Forderung wird noch durch den charakteristischen Intensitätsverlauf der Fettsäurediagramme bestätigt.



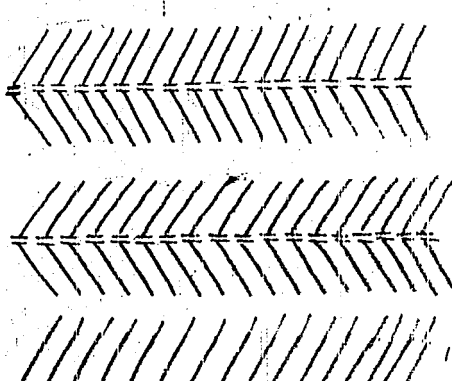
Charakteristischer Intensitätsverlauf im Diagramm einer Fettsäureschicht.

Die ungeraden Ordnungen sind intensiv, die geraden sehr schwach, das bedeutet folgende Verteilung der streuenden Materie in Richtung der Schichttiefe



Also bildet die Fettsäure Doppelschichtenebenen etwa folgender Art

Fig. 4



Aufbau der Fettsäuresichten aus Doppelmolekülen.

Paraffinalkohole hingegen bilden nur einfache Schichten, offenbar ist die Doppelschichtbildung durch das Assoziationsbestreben der polaren COOH-Gruppen verursacht.

Die Arbeit von Clark geht von der Wirkung von Fettsäurezusatz zu Schmiermitteln aus. Die für den Eintritt der Grenzreibung wichtige Filmfestigkeit wird durch solchen Zusatz oft wesentlich erhöht. Anstelle von Fettsäure, deren korrosive Eigenschaft unerwünscht ist, hat sich auch Zusatz anderer Stoffe z.B. von Methylster der dichlorierten Fettsäure als geeignet erwiesen.

In der Timken-Maschine ergab sich folgende Erhöhung der Filmfestigkeit

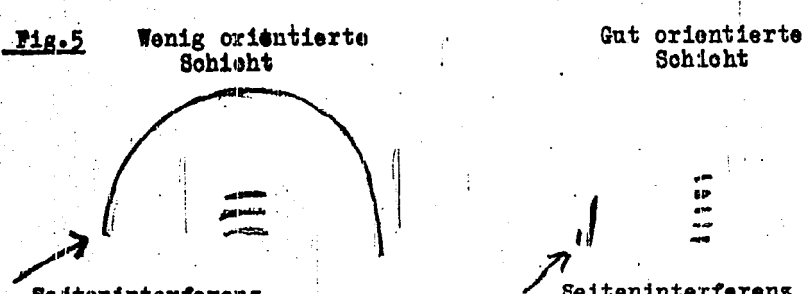
Schmiermittel	Filmfestigkeit
Mineralöl ohne Zusatz	8,5
" + 1% Methylsterat	14,
" + 1% Methylchlorsterat	28

Clark untersuchte diese Stoffe röntgenographisch, wobei er die Bragg'sche Methode derart abwandelte, daß er die Schicht sich auf zylindrischen Stäbchen von einigen mm Durchmesser bilden ließ. Der Röntgenstrahl wurde dann streifend einfallen gelassen und Schwenken war nicht nötig.

Clark fand, daß Methylsterat nur einfache Schichten bildet, während das Methylchlorsterat wieder Doppelschichten bildet.

In der Doppelschichtenbildung äußert sich die durch die benachbarte Cl - Substitution verstärkte Polpolarität der Estergruppe - COOR.

Auch von Paraffinkohlenwasserstoff-Gemischen, wie sie im technischen Paraffin vorkommen, erhielt Clark Schichtbildung. Aber es bestehen bedeutende Unterschiede in Grad der Orientierung. Der Orientierungsgrad kann aus der Röntgenaufnahme erkannt werden, insbesondere, wenn man auch die Seiteninterferenz beachtet.



Die wenig orientierte Probe zeigt die Interferenz der Schichtebene zu einem flachen Bogen verlängert, während die gut orientierte Probe kurze Seriche und mehr Ordnungen zeigt. Noch größere Unterschiede bestehen bei den Seiteninterferenzen. Bei der wenig orientierten Probe bildet diese einen halben Debye-Scherrer-Kreis, während sie sich bei gut orientierten Proben auf faserdiagramm-ähnliche Bogenstücke verkürzt.

Clark fand, dass der Orientierungsgrad von der Unterlage abhängt und auch bei verschiedenen Metallen verschieden ist.

Orientierung auf verschiedenen Metallen.

	Cu	Fe	Zn
Stearinsäure	gut	nicht	mittel
Methyldichlorstereat	nicht	sehr gut	gut.

Eine Paraffin-Öl-Mischung zeigte für sich geringe Orientierung, aber mit Zusatz von 5 % Methyldichlorstereat oder 5 % Stearinsäure gute Orientierung, d.h. die leicht sich orientierende Komponente prägt ihre Orientierung der übrigen Masse auf.

*Gleicher*

TITLE PAGE

13. Referat Nr. 4: Die Ansichten von Hugel  
über die Temperatur-Viskositäts-Kurve  
von Schmierölen.  
Hugel's views on the temperature-  
viscosity curve of lube oils.

Frame Nos. 118 - 121



*Donath*

Hochdruckversuche  
Lu 558

16. Juni 1943 Do/Fu

113

Kolloquium am 12. Juni 1943.

13) Referat Nr. 4: Die Ansichten von Hugel über die Temperatur-Viskositäts-Kurve von Schmierölen.

In seiner Arbeit in Öl und Kohle, 1939, Seite 27, weist H. auf die Unterschiede zwischen chemischen Reaktionen und dem Fließen einer Flüssigkeit hin. Während bei chemischen Reaktionen, die die Konstitution einer Substanz kennzeichnen, nur energiereiche Stöße bemerkbar werden, muß man beim Fließen einer Flüssigkeit sämtliche Stöße in Rechnung setzen.

Es ist daher zu erwarten, daß manche chemische Eigenschaft, die für die Konstitution von Bedeutung ist, ohne Einfluß auf die Viskosität bleibt. Dies wird klar gemacht an dem Beispiel folgender drei Flüssigkeiten:

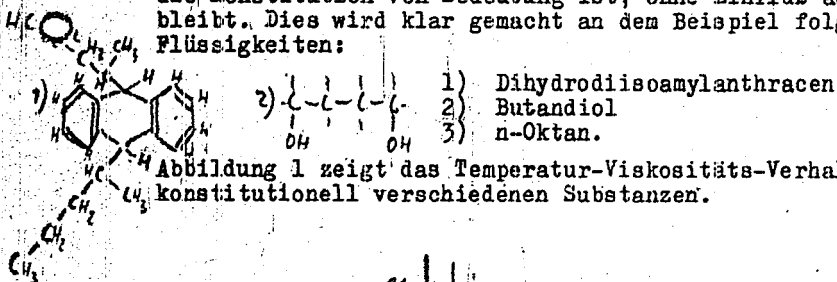
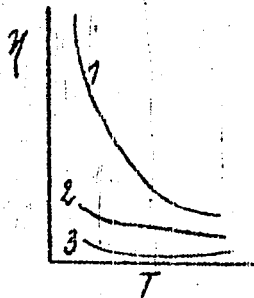


Abbildung 1 zeigt das Temperatur-Viskositäts-Verhalten dieser drei konstitutionell verschiedenen Substanzen.

Abb. 1



Das Dihydrodiisoamylanthracen hat das höchste Molekulargewicht, ist kompliziert gebaut und wahrscheinlich assoziiert.

Das Butandiol hat zwei OH-Gruppen, das kleinste Molekulargewicht und ist stark assoziiert.

n-Oktan ist eine normale Flüssigkeit.

Auffällig in dieser Abbildung 1 ist der steile Abfall der Viskosität mit der Temperatur beim Dihydrodiisoamylanthracen. Trotzdem sind, mathematisch gesprochen, diese drei Viskositäts-Temperatur-Kurven identisch.

H. beweist dies mit der von Guzman abgeleiteten Formel

$$\log \eta = a + \frac{c}{T - b}$$

In dieser Formel sind

- $\eta$  = Viskosität
- T = absolute Temperatur
- a, b, c = Konstanten.

H. schreibt diese Gleichung

$$(\log \eta - a) (T - b) = c$$

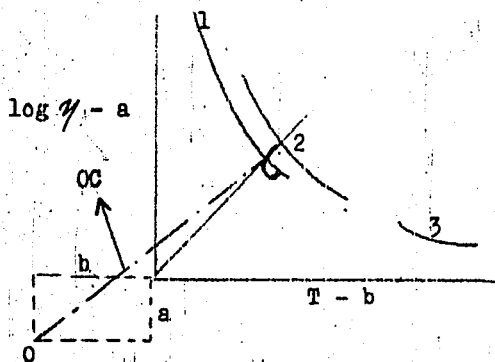


Abb. 2

Man hat damit die Gleichung einer Hyperbel mit rechtwinkligen Asymptoten, wenn man die Viskosität in Einheiten  $\log \eta - a$  und die Temperatur in Einheiten  $T - b$  aufträgt. In Abbildung 2 ist dies getan und man sieht, daß Normal-Oktan in der Verlängerung der Temperatur-Viskositäts-Kurve des Dihydrodiisocamylanthracen nach hohen Temperaturen zu liegt.

Logarithmierung und Durchveine Koordinatenverschiebung gelingt es also nach H. zu beweisen, daß das Temperatur-Viskositäts-Verhalten dieser drei außerordentlich verschiedenen Substanzen praktisch das gleiche ist.

Um festzustellen, ob dieses Verhalten für viele andere Flüssigkeiten auch gilt, trägt H. die Konstante c über der Konstanten a für verschiedene Stoffe auf.

Erfindet, daß viele Stoffe auf einer Geraden liegen, z.B. Aliphaten, monocyklische Kohlenwasserstoffe, Alkohole bis  $C_6$ , niedermolekulare Säuren, Ester und Halogenderivate. Diese Stoffe nennt er vom viskosimetrischen Standpunkt aus verwandt.

Nicht auf dieser Geraden liegen polycyclische Kohlenwasserstoffe, höhere Alkohole, Säuren und Ester, Poly-Alkohole und Poly-Ester.

In einem später vor der Faraday Society (Transactions Farad. Soc. Band XXXV, August 1939, Seite 1054 ff.) gehaltenen Vortrag kommt H. auf die Guzman-Andrade'sche Formel zurück und betrachtet den Punkt C, der auf der Hyperbel an der Mittellinie zwischen den Koordinaten liegt. Verschiebt er nun die Hyperbel in der Weise, daß sie nicht mehr in dem Koordinaten  $\log \eta - a$  und  $T - b$ , sondern in dem Koordinaten  $\log \eta$  und  $T$  aufgetragen ist, so erhält man einen neuen Nullpunkt O (vergl. Abb. 2).

Die Entfernung OC ist nun nach H. ein Mittel, um Form und Lage der Temperatur-Viskositäts-Kurve zu definieren. Sie ist also etwas wie ein absoluter Viskositäts-Index.

Bei der Untersuchung von homologen Reihen bewegt sich der Punkt C auf einer geraden Linie, sodaß die Entfernung OC mit der Temperatur bis zu einem bestimmten Wert zunimmt und dann abfällt.

Da die Temperatur-Viskositäts-Kurve umso steiler ist, je größer b in der obigen Gleichung ist, muß man nach Substanzen suchen, bei denen b möglichst klein ist. Dies sind die Aliphaten. Sie haben für die gleiche Viskosität das höchste Molekulargewicht, den höchsten Flammpunkt, den niedrigsten Dampfdruck und Kokstest. Sie sind aber thermisch am wenigsten stabil. Dagegen sind polycyclische Öle zwar thermisch sehr stabil, haben aber große Neigung zu Umwandlungen, steile Temperatur-Viskositäts-Kurve und hohen Dampfdruck.

Für Temperaturen unter 300° empfiehlt H. aliphatische Öle mit hohem Viskositätsindex, Flammpunkt und kleinem Kokstest.

Wenn das Öl beim Gebrauch ohne Rückstand verdampfen soll, so ist ein Öl von gemischtem Charakter vorteilhafter.

Für hohe Temperaturen schließlich sind polycyclische Öle brauchbar.

H. gibt in Tabellen die Werte für  $\eta$ ,  $T - b$ , Logarithmus  $\eta - a$  und c für drei paraffinische und drei hydro-aromatische Öle verschiedener Viskosität an. Die paraffinischen Öle sind durch Hydrierung von Kautschuk mit Natrium gewonnen worden.

Aus den Daten, die H. nicht näher kommentiert, berechnen sich (mit einer Schätzung des spezifischen Gewichts) folgende Werte:

	Paraff. Öl			Hydro-arom. Öl		
	1	2	3	1	2	3
Visk. C St/20°	70	630	18 200	22	62	630 000
O C	193	197	183	200	265	211
V.J. geschätzt	45	120	-	-	-50	-

Demnach dürfte die Entfernung OC für die praktische Beurteilung von Ölen weniger brauchbar sein als der Viskositäts-Index.

Zusammenfassend wäre zu sagen, daß die Hugel'schen Arbeiten einen interessanten Ausblick über den Zusammenhang von Konstitution und Temperatur-Viskositäts-Verhalten verschiedener Verbindungen gaben, daß diese Daten bis jetzt aber wohl für die praktische Beurteilung von Schmierölen noch nicht direkt anwendbar sind. Dagegen dürften die präparativen Arbeiten von H., auf die hier nicht näher eingegangen wurde, nach Ansicht des Referenten zu weitergehenden Resultaten geführt haben.

*Amath*

TITLE PAGE

14. Begriffe und Definitionen zur Theorie  
der Schmierung.  
Terms and definitions in the  
theory of lubrication.

Frame Nos. 122 - 124

*Wölscher*

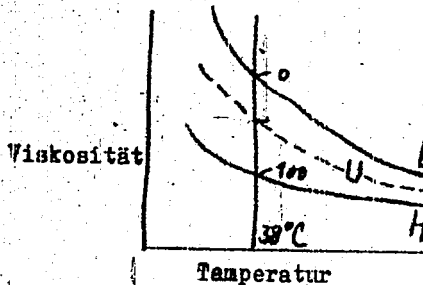
(14) Begriffe und Definitionen zur Theorie der Schmierung.

Eine wichtige Eigenschaft der Schmiermittel ist die Viskosität in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur; zur Kennzeichnung dieser Beziehung sind derzeit 3 Kennziffern im Gebrauch: der Viskositätsindex V.I., der Richtungsbeiwert  $m$  und die Polhöhe  $W_p$ .

Der V.I. wurde von Dean und Davies empirisch festgelegt. Wenn man im Viskositäts-Temperatur-Diagramm die beiden Kurven je eines Öls mit möglichst geringer bzw. möglichst großer Zähigkeitsänderung einträgt, bei  $38^\circ\text{C}$  ( $= 100^\circ\text{F}$ ) einen Schnitt parallel zur Ordinate (Viskosität) legt und den oberen Schnittpunkt mit O, den unteren mit 100 bezeichnet, so kann man ein zu untersuchendes Öl zwischen diese beiden Kurven eingabeln und es durch die Ziffer des Schnittpunktes mit der Skala bei  $38^\circ\text{C}$  kennzeichnen. Rechnerisch ergibt sich der Viskositätsindex als

$$\text{V.I.} = 100 \cdot \frac{L - U}{L - H}, \text{ wo } L \text{ die Viskosität des schlechteren}$$

(low grade), H die des besseren (high grade) und U die des zu untersuchenden Öls bezeichnet. In der Abbildung sei das veranschaulicht:



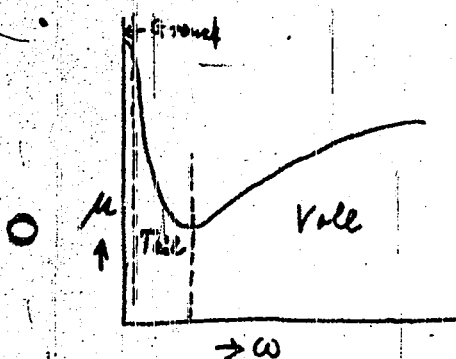
Demnach sind Öle mit hohem V.I. gut, solche mit niederen V.I. schlecht zu bewerten und der V.I. gibt so ein anschauliches Maß der Ölqualität.

Walther fand, daß die Viskositäts-Temperatur-Abhängigkeit sich als gerade Linie darstellen läßt, wenn man den Doppellogarithmus der Zähigkeit gegen den Logarithmus der Temperatur aufträgt; die Steilheit dieser Geraden, gemessen durch den  $\text{tg}$  des Winkels mit der Abszisse, nennt er den Richtungsbeiwert  $m$ . Gute Öle sind durch kleines  $m$ , schlechte durch größeres charakterisiert.

Ubbelohde zeigte, daß Öle gleicher Herkunft, jedoch verschiedener Zähigkeit, im Walther-Diagramm gerade Linien ergeben, die sich bei Extrapolation zu niederen Temperaturen in einem Punkte schneiden, der von ihm Viskositätspol genannt wurde. Sein Abstand von der X-Achse heißt Polhöhe und dient zusammen mit  $m$  zur Kennzeichnung der Ölqualität.

Diese drei Größen (V.I.,  $m$ ,  $W_p$ ) geben jedoch keine Auskunft über das Verhältnis der kinematischen Zähigkeiten bei verschiedenen Temperaturen; auch wurde gezeigt, daß keineswegs immer für Öle gleicher Herkunft ein Viskositätspol existiert.

An Schmierstellen entsteht stets ein gewisser Energieverlust durch Reibung und Abrieb; der ihm entsprechende Betrag an Arbeit ist gegeben durch  $A = P \cdot v \cdot \mu$ , wo  $P$  die Belastung,  $v$  die Geschwindigkeit und  $\mu$  einen Proportionalitätsfaktor, genannt Reibungszahl, bedeutet. Trägt man  $\mu$  in einem Diagramm gegen die Drehgeschwindigkeit  $\omega$  auf (genauer gegen  $\omega \eta / P$ , doch wird in der Praxis bei der Messung die Temperatur, also auch die Viskosität  $\eta$  und die Last  $P$  konstant gehalten), so erhält man die sogenannte Striebeck-Kurve:



Der rechte Teil der Kurve im Bereich hoher Drehzahlen wird das Gebiet der Vollschrnerung genannt, in dem  $\mu$  durch die hydrodynamische Theorie erfassbar und nur von der Zähigkeit abhängig ist. Links vom Minimum tritt neben der reinen Flüssigkeitsschrnerung auch direkte Reibung bzw. Kraftwirkung monomolekularer Schichten auf; man nennt dieses Gebiet die Teil- oder Misch-Schrnerung. Bei sehr kleinen Drehzahlen, (bzw. Schergeschwindigkeiten) endlich wird die Flüssigkeitsschrnerung ganz ausgeschaltet, wir sind im Bereich der Grenzreibung.

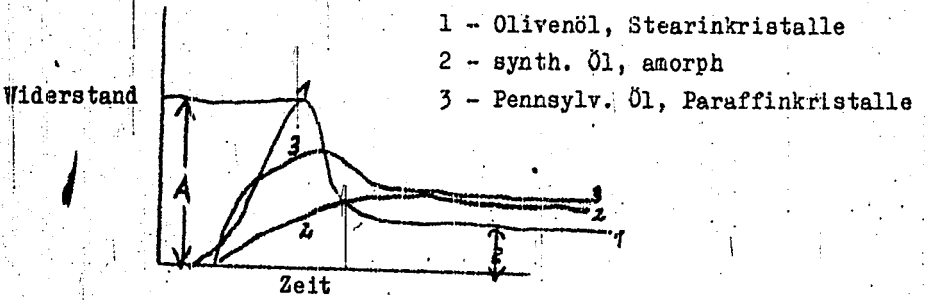
Messungen sind reproduzierbar nur hier möglich. Es wurde gezeigt, daß  $\mu$  bei sehr kleinem  $\omega$  unabhängig von  $P$  und  $\omega$  wird, d.h. die Kurve verläuft wagrecht. In unmittelbarer Nähe von  $\omega = 0$  findet man jedoch einen kleinen Anstieg oder Abfall von  $\mu$ ; gute Öle (und fette Öle) zeigen hierbei eine steigende, schlechte (und Mineralöle) eine fallende Charakteristik.

$\mu$  dient zur Kennzeichnung der "Schmierfähigkeit" (oiliness, onctuosité); man definiert heute diesen Begriff in folgender Weise: Von 2 Ölen gleicher Zähigkeit besitzt dasjenige die bessere Schmierfähigkeit, das bei steigender Belastung später den Übergang von Voll- zu Teil- und von Teil- zu Grenzschmrnerung zeigt als das andere.

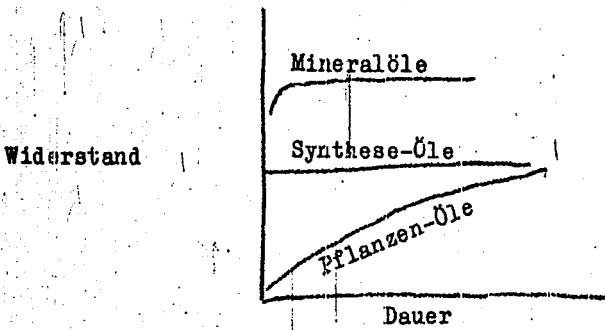
Zum Kälteverhalten der Schmieröle.

Nach Penzig (t. Pr. Op) muß man unterscheiden zwischen kristallinisch und amorph erstarrenden Ölen; jene haben echte, diese nur scheinbare Stockpunkte: d.h., daß bei jenen der Stockpunkt durch Zusatz von Kristallisationsverhinderern wie Parafflow erheblich gesenkt werden kann, bei diesen aber nicht.

In erstarrten Ölen bildet sich eine mehr oder weniger ausgeprägte Struktur aus, am wenigsten bei amorph erstarrenden (synthetischen) Ölen. Daraus resultiert ein besonders hoher anfänglicher Startwiderstand, der als Losbrechwiderstand bezeichnet wird. Maßgebend ist also nicht die Zähigkeit des Öles B, sondern die zum Losbrechen nötige Kraft  $A$ , wie die Abbildung zeigt:



erner ist der Startwiderstand abhängig von der Dauer der Kälte-  
einwirkung auf das Öl; besonders in Pflanzenölen vollzieht sich  
die Struktur-Ausbildung langsam:



*G. Müller*



TITLE PAGE

15. Beziehungen zwischen Konstitution  
reiner Kohlenwasserstoffe und ihren  
Schmiereigenschaften.  
Relations between constitution  
of hydrocarbons and their  
lubricating properties.

Frame Nos. 125 - 128

(15) Beziehungen zwischen Konstitution reiner Kohlenwasserstoffe  
und ihren Schmiereigenschaften.

Von den Arbeiten Hügels interessieren hier zwei, von denen leider die eine nicht zugänglich war. Beide Arbeiten sind 1931 veröffentlicht worden.

Hügel stellt eine Reihe von aromatischen und aliphatischen Kohlenwasserstoffen dar und zwar:

- 1.) Substituierte Benzole und Naphthalinderivate nach Friedel-Crafts.
- 2.) Stark verzweigte aliphatische Kohlenwasserstoffe durch intermolekulare Wasserabspaltung aus Alkoholen. Die Konstitution dieser Kohlenwasserstoffe ist jedoch nicht sichergestellt.

Bei den hier interessierenden Fragen kommt Hügel zu folgenden Ergebnissen:

Die Viskosität wird bei höheren Aliphaten durch Verzweigung wenig beeinflusst, bei cyclischen Kohlenwasserstoffen wird sie erhöht, besonders durch seitenständige Methylgruppen. Ebenso hat die Einführung von Doppelbindungen bei aliphatischen Verbindungen nur geringen Einfluß auf die Viskosität, während diese beim Übergang von Hydroaromaten zu Aromaten stark abfällt. Cyclisierung hat enorme Wirkung auf die Viskosität im Sinne einer Erhöhung.

Mikeska hat 1936 in einer umfangreichen Arbeit die Untersuchung des Problems an 52 neuen synthetischen Kohlenwasserstoffen weitergeführt. Der Forscher hat sich auf die Untersuchung cyclischer Kohlenwasserstoffe beschränkt, da in den Schmierölen aus Erdölen die paraffinischen Kohlenwasserstoffe nur einen sehr geringen Anteil haben. Er stellte nach Friedel-Crafts (aus Säurechlorid und aromatischen Kohlenwasserstoffen) dar: ein-, zwei- und dreifach alkylierte Derivate von Benzol und Naphthalin sowie deren Hydrierungsprodukte, Biphenyl- und Diphenylmethanderivate und schließlich 3 Kohlenwasserstoffe mit 2 Ringen, die durch 8 C-Atome voneinander getrennt sind.

Über den Einfluß der Konstitution auf die Viskosität fand Mikeska:

- 1.) Bei gleichem Mol.Gewicht nimmt die Viskosität mit der Ringstruktur zu. (Zahl der Ringe)
- 2.) Bei der Hydrierung aromatischer zu naphthenischen Kohlenwasserstoffen nimmt die Viskosität zu, während der Viskositäts-Index etwa unverändert bleibt.
- 3.) Bei cyclischen Kohlenwasserstoffen gleichen Mol.Gewichts steigt der Viskositäts-Index mit der Länge der paraffinischen Seitenketten. Die Natur der Ringe beeinflusst den Grad der Viskositäts-Index-Verbesserung. Die Viskosität steigt mit der Anzahl der Seitenketten.

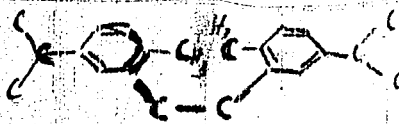
- 4.) Die relative Stellung der Seitenketten beeinflusst die Viskosität zum Teil stark, hingegen wenig den Viskositäts-Index.
- 5.) Verzweigte Seitenketten vermindern den Viskositäts-Index, verändern die Viskosität wenig und uneinheitlich.
- 6.) Olefinische Bindung in der Seitenkette verringert die Viskosität, hat kleinen, uneinheitlichen Einfluß auf Viskositäts-Index.
- 7.) Die Stellung der Ringe zueinander hat geringen Einfluß auf die Viskosität und den Viskositäts-Index.

Nienburg und Zorn veröffentlichten 1938 eine große Arbeit des Oppauer Ammoniaklabors, die vor allem aliphatischen Kohlenwasserstoffen gewidmet war. Ausgehend vom Octylaldehyd wurden durch Aldolkondensation, wiederholte Malonestersynthese und die Wurtz'sche Reaktion stark verzweigte paraffinische Kohlenwasserstoffe mit bis 6 Hexyl- oder Decylseitenketten und 64 C-Atomen dargestellt. Diese Kohlenwasserstoffe zeichnen sich durch eine genau bekannte Konstitution vor denen Hügels und Mikeska aus.

Es standen weiter eine größere Anzahl von Kohlenwasserstoffen mit aromatischen Ringen, die in mehr oder weniger verzweigte paraffinische Ketten eingebaut waren, von Prof. v. Braun zur Verfügung. Die Schlußfolgerungen der beiden Forscher können etwa formuliert werden:

- 1.) In homologen Reihen steigt die Viskosität mit dem Mol.Gewicht, bei höheren Gliedern ist Viskositäts-Index konstant (C<sub>32</sub> bis C<sub>64</sub>), was auch Koch an Kogasinschmierölen gefunden hat.
- 2.) Ganz allgemein fällt durch die Einführung von Doppelbindungen die Viskosität, steigt der Viskositäts-Index.
- 3.) Bei Aliphaten erniedrigen Verzweigungen, besonders CH<sub>3</sub>-Gruppen, die Viskosität, bei den höheren Gliedern auch den Viskositäts-Index. Doch sind die Isoparaffine (C<sub>48</sub>) mit 4 längeren Seitenketten (z.B. Hexyl) noch sehr gut: Viskositäts-Index = 120 bis 150, was für synthetische Schmieröle von Wichtigkeit ist.
- 4.) Der Übergang von geraden Ketten zum naphthenischen 6-Ring gibt Erhöhung der Viskosität und Abnahme des Viskositäts-Index; letztere verschieden stark, je nach Stellung der Ringe zueinander.
- 5.) Die Viskosität steigt und der Viskositäts-Index fällt fortschreitend beim Übergang von Naphten- zu Biphenyl- zu Biphenylen- und Diphenylderivaten (= mit 2 Phenylgruppen substituierte Paraffine).
- 6.) Wie bei der olefinischen Bindung fällt die Viskosität und steigt der Viskositäts-Index beim Übergang von Naphtenen zu Aromaten.

In einer 4. Arbeit von Neymann und Pilat, die 1941 erschienen ist, wird das Problem an einer kleineren Zahl cyclischer Kohlenwasserstoffe, alle mit 22 C-Atomen nochmals aufgegriffen. Die untersuchten Verbindungen kann man alle als  $\alpha$ ,  $\beta$ -disubstituierte Athane auffassen, wobei p-Cymol-, p-Menthyl-, Isoamyl-, Decahydronaphtyl- u.a. Reste die Substituenten sind.



$\alpha, \beta$ -Di-p-Cymol-athan

Die Autoren fassen ihre Ergebnisse zusammen in den Sätzen:

- 1.) Hydrierung erhöht die Viskosität, verändert Viskositäts-Index wenig.
- 2.) Verzweigungen erhöhen meist die Viskosität, erniedrigen Viskositäts-Index.
- 3.) Cyclisierung erhöht die Viskosität, vermindert Viskositäts-Index stark.
- 4.) Beim Übergang von isolierten zu kondensierten Ringen wird die Viskosität nur wenig verändert, während der Viskositäts-Index stark erniedrigt wird.
- 5.) Auch bei gleicher Zusammensetzung im bezug auf %-Anteil an paraffinischen, naphthenisch- und aromatisch gebundenen C-Atomen kann der Viskositäts-Index sehr verschieden sein.

Die wichtigsten Ergebnisse der 4 Arbeiten seien in beiliegender Tabelle kurz einander gegenübergestellt.

Nun sei noch auf einige Gesichtspunkte hingewiesen, auf die Zorn aufmerksam macht: Die Viskosität vieler der synthetischen Kohlenwasserstoffe ist bei 99 bzw. 100° noch sehr niedrig, unter 1,2<sup>oE</sup>, daß den sich daraus errechnenden Viskositätspolhöhen bzw. Viskositäts-Indizes eine rein theoretische Bedeutung zukommt. So hat Ubbelohde selbst seine Ableitung auf Öle mit Viskosität von über 20 cSt das sind 2,9<sup>oE</sup> bei 50°C beschränkt. einer

Erwünscht wäre ferner eine Untersuchung über das Verhalten von Gemischen synthetischer Kohlenwasserstoffe, denn bei Gemischen zeigen sich Einflüsse nach ungeklärter Art, es sei nur an Paraffin oder Paratow erinnert. Schließlich aber ist die Schmieröleignung auch noch von anderen Eigenschaften als Viskosität und ihrem Temperaturverhalten abhängig, wie Stockpunkt, Alterungsbeständigkeit, Reibungskoeffizient, Tragfähigkeit und Druckbeständigkeit des Schmierfilms und die Schmierigkeit (oilness). Über all diese Probleme liegen noch fast gar keine Arbeiten an synthetischen Kohlenwasserstoffen vor.

PK

Tabelle

*deutscher Begriff*

	Hügel	Wieska	Zorn	Heymann
Paraffine → Isoparaffinen	Viskos.wenig verändert	-	Visk. sinkt (CH <sub>3</sub> ) V.I. sinkt	-
Paraffine → Olefinen	Visk.wenig verändert	-	Visk. sinkt V.I. steigt	-
Verzweigung der Seitenketten von cyclischen Kohlenwasserstoffen	Visk. steigt (CH <sub>3</sub> )	Visk.wenig verändert V.I. sinkt	-	Visk. steigt meist V.I. sinkt
Paraffin → Olefin in der Seitenkette cyclischer Kohlenwasserstoffe	-	Visk.sinkt V.I.wenig verändert	Visk. sinkt V.I. steigt	Visk. sinkt V.I. wenig verändert
Hydroaromaten → Aromaten	Visk. sinkt stark	Visk.sinkt stark V.I.wenig verändert	Visk. sinkt V.I. steigt	Visk. sinkt V.I. steigt wenig
Cyclisierung	Visk. steigt stark	Visk.steigt stark	Visk. steigt V.I. sinkt	Visk. steigt V.I. sinkt stark
Viele kurze Seitenketten → wenig lange Seitenketten	-	Visk. sinkt V.I. steigt	-	-
Relative Stellung der Ringe	-	Visk. und V.I. wenig verändert	Visk. steigt V.I. sinkt Naphten → Biphenyl → Biphenylen → Diphenyl- derivate	Visk. unverändert V.I. sinkt stark beim Übergang von isolierten → kondensierten Ringen

16) Synthetische Schmieröle aus reinen Kohlenwasserstoffen.

Labor-Bericht Dr. Zorn/Dr. Haag Nr. 1543 v. 3.10.38

Haben die Eigenschaften synthetischer Schmieröle mit ihrer Konstitution in Beziehung gebracht, indem sie Öle aus reinen Ausgangsmaterialien durch Polymerisation bzw. Kondensation mit  $AlCl_3$  herstellten um festzustellen, welchen Einfluss die Länge der C-Kette und der Grad der Verzweigung auf die Haupteigenschaften der Öle, Viskositätsindex und Oxydationsbeständigkeit, haben. Als Ausgangsmaterialien wurden Olefine mit 3, 4, 5, 7, 8, 15, 18 C-Atomen ausgewählt. Diese Olefine wurden einmal für sich polymerisiert, ferner auch zusammen mit Naphthalin und Tetralin kondensiert. Für alle zu vergleichenden Öle wurden bei der Herstellung möglichst die gleichen Versuchsbedingungen eingehalten, wobei übrigens festgestellt wurde, dass der Einfluss der Temperatur von keiner entscheidenden Bedeutung ist.

Die Neigung der verschiedenen Olefine, unter dem Einfluss von  $AlCl_3$  hochpolymere Verbindungen von Schmierölcharakter zu bilden, ist ausserordentlich verschieden und hängt von ihrer Konstitution ab. Vor allem ist die Lage der Doppelbindung und der Grad und die Art der Verzweigung der C-Kette für die Ausbeute und die Qualität der Schmierölfraction verantwortlich. Am leichtesten polymerisieren geradkettige Olefine mit endständiger Doppelbindung, sie ergeben zugleich die höchste Ausbeute und die höchsten V.I.-Werte. Innerhalb dieser Reihe steigen die V.I.-Werte ungefähr mit der Kettenlänge des Ausgangsolefins an.

Verzweigungen der Olefin-Kette machen sich durch Absinken der V.I.-Werte bemerkbar und zwar umso stärker je näher die Verzweigung der endständigen Doppelbindung liegt.

Tritt eine Verzweigung an einem der endständigen Doppelbindung benachbarten C-Atom auf, so tritt eine deutliche Störung der Polymerisation auf, was sich durch schlechte Ausbeute und sehr schlechten V.I. bemerkbar macht.

Die Verlagerung der Doppelbindung nach der Mitte des Moleküls zu hemmt ebenfalls die Polymerisation und verschlechtert die Ausbeute und V.I., insbesondere wenn noch Verzweigungen der Doppelbindung auftreten.

Ferner hängt auch die Höhe der Viskosität von der Konstitution des angewandten Olefins ab. Die Viskositätshöhe ist proportional dem Verzweigungsgrad der C-Kette des Ausgangsmaterials; aber auch die Lage der Seitenkette im Verhältnis zur Lage der Doppelbindung ist für die Viskositätshöhe des Polymerisates von grosser Bedeutung. So erhält man Produkte mit sehr hoher Viskosität und sehr gutem V.I. wenn sowohl die Verzweigung als auch die Doppelbindung/endständig angeordnet sind. Befindet sich die Seitenkette am doppelgebundenen C-Atom, so ist die Viskosität des Polymerisates sehr niedrig und der V.I. sehr schlecht.

Die Oxydationsbeständigkeit ist, unabhängig von der Konstitution der polymerisierten Olefine, sehr gut. Alle Werte des shligh-oxydation-Testes liegen unter 0, d.h. es werden unter den Bedingungen dieser künstlichen Alterung keine Asphalte gebildet.

- 2 -

- 2 -

130

Bemerkenswert sind die niedrigen spezifischen Gewichte der Polymerisate. Bei den aus Di-Isobutylen und Octadecylen erhaltenen Ölen ist das spezifische Gewicht völlig gleich, obwohl sich der V.I. um ca. 180 Einheiten unterscheidet. Das spezifische Gewicht ist also kein Maß für die Qualität eines synthetischen Schmieröles.

Der V.I. der Öle ist also eine Konstitutionsmäßig bedingte Eigenschaft. Eine gewisse Verzweigung der Kohlenwasserstoffe ist für den Ölcharakter der Schmieröle notwendig. Völlig geradkettige Paraffin Kohlenwasserstoffe haben in der hohen Fraktion einen zu hohen Stockpunkt bzw. Schmelzpunkt und sind daher unbrauchbar. Die durch Polymerisation von aliphatischen Olefinen hergestellten hochviskosen Kohlenwasserstoffe sind stets verzweigt. Es kommt jedoch auf den Grad und die Art der Verzweigung an. Es kann angenommen werden, dass sich bei der Polymerisation eine Hauptkette bildet mit Nebenketten. Die Länge dieser Nebenketten und ihr Verzweigungsgrad hängt von der Konstitution der Ausgangsolefine ab. Unverzweigte Olefine mit endständiger Vinylgruppe werden unverzweigte Kettenketten liefern; verzweigte Olefine mit endständiger Doppelbindung werden verzweigte Seitenketten liefern und endlich Olefine mit nicht endständiger Doppelbindung werden sehr stark verzweigte Seitenketten entstehen lassen. Je länger und geradkettiger diese Seitenketten sind, desto höher wird der V.I. der Öle sein. Eine Verkürzung oder Verzweigung der Ketten führt zu Sinken des V.I. und zwar um so mehr, je stärker die Verzweigungen sind.

Die durch Cracken von Paraffin hergestellten Olefine bestehen zum weitaus grössten Teil aus geradkettigen aliphatischen Olefinen mit endständiger Doppelbindung. Die Ergebnisse der Versuche mit den entsprechenden reinen Olefinen können sowohl auf die einzelnen Fraktionen als auch auf die gesamten Krackolefine übertragen werden.

Bücher

Hochdruckversuche  
Lu 558

12. Juni 1943 Bus/Pr.

131

Über die Polymerisation chemisch reiner, ungesättigter Kohlenwasserstoffe zu schmieröartigen Stoffen.

A.W.Schmidt u. Schöeller, Brennst.Chemie 23 (1942) 235  
Technische Hochschule München.

Die wesentlichen Ergebnisse der Arbeit von A.W.Schmidt sind folgende:

Bei der Polymerisation von Benzol-Derivaten mit ungesättigten Seitenketten kommt man zu Polymerisaten mit sehr hoher Eigenviskosität, sofern die Seitenkette kurzgliedrig ist. Dagegen zeichnen sich diese Polymerisate durch entsprechend schlechte Polhöhe aus. Verlängert man die Seitenkette, so verbessert man das V.T.-Verhalten und erniedrigt die Eigenviskosität. Allerdings ist diese Eigenviskosität immer noch beachtlich hoch, z.B. bei Butenylbenzol 37,5 E<sup>0</sup>/80<sup>0</sup>. Durch Verlängerung der Seitenkette um ein C-Atom senkt man die Polhöhe von 6,2 auf 3,1. Bei einer weiteren Verlängerung der Seitenkette ist eine entsprechende Verbesserung der Polhöhe zu erwarten.

Das Kälteverhalten der Polymerisate aus Benzol-Derivaten mit ungesättigten Seitenketten ist sehr ungünstig. Das niedrigste Glied, das Polymerisat aus Allylbenzol, zeigt einen Stockpunkt von + 51<sup>0</sup>C. Beim nächsthöheren Homologen sinkt er auf + 15<sup>0</sup>C. Es ist also denkbar, dass mit steigender C-Zahl eine Verbesserung eintreten könnte.

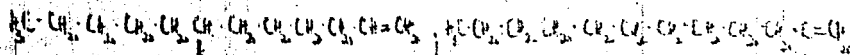
Allylcyclohexan als Beispiel einer Verbindung mit hydriertem 6-Ring und ungesättigter Seitenkette liefert ein derartig hochpolymerisiertes Produkt, dass Viskositätsmessungen nicht mehr durchführbar sind. Wie hier die Länge der Seitenkette sich auswirkt muss noch untersucht werden.

Wählt man als Ring-Struktur Cyclohexen und gesättigte Seitenketten als Substituenten, dann bekommt man Polymerisate, deren Eigenviskosität weitaus nicht so hoch liegt wie bei den vorhergegangenen Beispielen. Das V.T.-Verhalten ist als ungünstig zu bezeichnen. Der prozentuale Anteil des Vorlaufes ist verhältnismässig hoch. Das Kälteverhalten dieser Polymerisate ist im Bereich der niederen Kettenlänge nicht sehr günstig, wird jedoch durch Verlängerung der Seitenkette günstig beeinflusst. Eine Verlängerung von 4 auf 8 C-Atome bringt eine Senkung der Polhöhe von 4,1 auf 3,2, ob die weitere Verlängerung der Seitenkette die Güte der Polhöhe noch weiter in diesem Sinne beeinflusst, bedarf noch der Klärung.

Die Polymerisate aus Verbindungen mit ungesättigten 5-Ringen und gesättigten Seitenketten zeigen im Bereich der kleinen Seitenketten ein schlechtes V.T.-Verhalten. Die Eigenviskosität dieser Produkte ist nicht sehr hoch, das Kälteverhalten dagegen befriedigend. Steigert man die Kettenlänge, wird eine derartige Verbesserung der Polhöhe bzw. des V.T.-Verhaltens erreicht, dass es dem des Polymerisats aus reinen 1-Olefinen gleichkommt. Das Kälteverhalten wird ungünstig

verändert. Auch hierin ähneln die Produkte in ihrem Verhalten den Olefin-Polymerisaten. Allerdings wird durch die Verlängerung der Kettenkette die Eigenviskosität dieser Produkte nicht wesentlich beeinflusst.

Die Verschiebung des Phenylkernes an einer C<sub>12</sub>-Kette hat in Bezug auf das V.T.-Verhalten der Polymerisate aus solchen Verbindungen einen relativ geringen Einfluss, dagegen werden Kälteverhalten und Eigenviskosität stark beeinflusst dergestalt, dass mit Verschiebung des Phenylkernes nach der Mitte Eigenviskosität und Stockpunkt sinken. Während 2-Phenyl-dodecen rund 7,4 E<sup>0</sup>/5000 hat, weist 6-Phenyl-dodecen 2,5 E<sup>0</sup>/5000 auf.



6-Phenyl-dodecen-1  
(Stockpunkt - 4,2)



2-Phenyl-dodecen-1  
(Stockpunkt - 7,4)



*offizin*  
Schmieröle durch Molekülverkettung von Paraffin.

Schliesslich sei noch ein Wort über die Eigenschaften solcher Schmieröle gesagt, die durch Chlorieren von Paraffin und die Verkettung mehrerer Chlorparaffin-Moleküle zu einem hochmolekularen Schmieröl in Gegenwart von Stoffen mit grosser Oberfläche und Kondensationsmitteln hergestellt werden. Eingehende Kenntnisse über die Konstitution dieser Art von Schmierölen liegen allerdings bisher nicht vor, doch darf man annehmen, dass die Bildung dieser Öle sehr einfach verläuft und im wesentlichen darin besteht, dass durch die Salzsäureabspaltung zwischen zwei oder vielleicht auch mehr Chlorparaffinmolekülen im Wege einer Abspaltung eines H-Atoms des einen Chlorparaffin-Moleküls und eines Cl-Atoms eines anderen eine Vernetzung zweier oder mehrerer Paraffin-Moleküle untereinander zu grossen Molekülen cyclischen Charakters eintritt, sodass das Vorwiegen einer langgestreckten Molekülform gewahrt bleibt. Dieser Vorgang ist in geringen Umfange von einer Krackung begleitet. Im wesentlichen dürften sich wohl zwei Chlorparaffin-Moleküle mit 1,5 - 3 Atomen Cl<sub>2</sub> pro Paraffin-Molekül durch Abspaltung der Chlor- bzw. H-Atome des einen mit den H- bzw. Cl-Atomen des anderen Moleküls zu einem Schmieröl-Molekül vereinigen. Es wäre auch denkbar, dass eine HCl-Abspaltung von einem Cl-Atom mit einem benachbarten H-Atom des gleichen Moleküls vorausgeht, der die Polymerisation der so entstandenen mehrfach ungesättigten Moleküle untereinander folgt. Dem widerspricht jedoch, was über den Einfluss der Doppelbindung ~~bezüglich des~~ und seiner Lage im Molekül ausgeführt wurde, und die Tatsache, dass stets Schmieröle vom Molekulargewicht in der Grössenordnung der Summe von zwei Paraffin-Molekülen erhalten wurden. Dagegen spricht auch die Tatsache, dass durch Polymerisation von Olefinen Heissdampfzylinderöle, auf die diese Art der Schmierölsynthese im wesentlichen beschränkt ist, nur in sehr geringer Ausbeute hergestellt werden können. Die Verwendung von paraffinischen Kohlenwasserstoffen geringeren Durchschnitts-Molekulargewichtes als Paraffin hat sich als unzweckmässig erwiesen, da nur äusserst geringe Ausbeuten bei grosser Verharzung und durchaus unbefriedigenden Eigenschaften der anfallenden Öle erzielt wurden. Daher wird diese Art der Schmierölsynthese wohl auf Paraffin als Ausgangsmaterial und die Herstellung von Heissdampfzylinderöl beschränkt bleiben.

Grosse Anforderungen werden neuerdings an das Kälteverhalten der Heissdampfzylinderöle gestellt. Der Stockpunkt von natürlichen wie synthetischen Ölen dieser Art ist eine Funktion des Paraffin-Gehaltes im Öl bzw. der Kondensation zu unterwerfenden Chlorparaffin. Bei den letzteren lässt er sich durch Entparaffinieren mit Propag oder Dichloräthan auf die geforderten Stockpunkt von -18 bis -20 senken. Das wesentlich einfachere Verfahren einer Anpassung der Bedingungen der Synthese an diese Forderungen ist jetzt als gelöst zu betrachten. Die Verfahrensänderung besteht darin, den Restparaffin-Gehalt im Chlorparaffin durch Höher-Chlorieren auf ein Mindestmass zu senken und dieses Chlorparaffin mit dem erhöhten Chlorgehalt unter im wesentlichen gleichbleibenden Bedingungen in Zylinderöl überzuführen. Das wird durch folgende Tabelle erläutert:

Maximus der HCl- Abspaltung und Höchsttemperatur bei der Kondens- ation	Spez. Gewicht d. Chlorparaffins bei 60°	Chlor- gehalt %	ZnCl <sub>2</sub> %	Viskosi- tät bei E/99°	Stock- punkt °C
150-250°	0,940	24	2	8	-7
180-280°	0,980	28	2	20	-14
180-290°	0,980	28	0,5	10	-18

Die Ausbeute an niedrig stockenden Ölen beträgt 60 %. Das gleiche Öl kann durch Kondensation mit AlCl<sub>3</sub> und Terrana oder auch Terrana allein, jedoch nur mit 45 % Ausbeute hergestellt werden. Somit ist mit einfachsten Mitteln nicht nur eine Verbesserung der Ausbeuten, sondern auch die Herstellung eines Zylinderöles mit besseren Eigenschaften und verbilligten Gesteungskosten erzielt worden.

BE > 150 / 1 mm Hg

Art	Strukturformel	Prozent	$\epsilon_{330}$	$\epsilon_{99}$	$\eta_{sp}$
Propylen	$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_3$	71,5%	1,46	4,34	+44
Butylen	$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	43%	74,6	5,34	+44
2-Butylen	$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$	27%	33,4	1,76	-83
2-Butylen	$\text{H}_3\text{C}-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$	2,5%	15,1	1,77	-107
1-Penten	$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	74%	43,8	4,84	+73
2-Penten	$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	63%	170	4,47	+6
2-Penten	$\text{H}_3\text{C}-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}-\text{CH}_3$	1,3%	6,32	1,39	-25
1,3-Hepten	$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	25%	34,4	2,91	+99
2,4-Hepten	$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	45%	5,6	1,42	+24
1-Octen	$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	70%	38,7	3,56	+114
2-Octen	$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	23%	21,7	1,76	-60
1,7-Nonaden		73%	8,27	1,65	+98
1,7-Nonaden					
1-Octaden		64%	16,78	1,94	+125

Struktur	Anteil → 100/1000 H <sub>2</sub>	Y <sub>D</sub>
C=C-C-C-C=C	70%	114
C=C-C=C-C	85%	98
C-C-C=C	74%	73
C=C-C	80%	6

Struktur	Anteil → 100/1000 H <sub>2</sub>	Y <sub>D</sub>	Σ H <sub>2</sub>
C=C=C	43%	+44	4,34
C-C=C	47%	-83	1,76
C-C-C=C=C	85%	+99	2,91
C-C-C=C-C	45%	+24	1,46
C <sub>16</sub> -C=C	64%	+125	1,84
C <sub>6</sub> -C=C-C	73%	+98	1,65

TITLE PAGE

17. Physikalische Theorien des Schmier-  
vorganges.  
Physical theories of the lubricat-  
ing process.

Frame No. 137

(17) Physikalische Theorien des Schmiervorganges.

(Referat im Kolloquium am 12.6.1943)

Wie im vorangehenden Referat von Dr. Hölscher bereits an Hand der Striebeck-Kurve für die Abhängigkeit der Reibung von der Drehzahl bereits besprochen wurde, teilt man das Gebiet der Gesamtschmierung ein in das Gebiet der Grenzschmierung, Teilschmierung und Vollschrnerung.

Eine einheitliche physikalische Theorie besteht bis jetzt nur für die Vollschrnerung. Im Gegensatz zu den älteren Theorien, die das Problem der Flüssigkeitsschrnerung in Analogie zu den bei Trockenreibung auftretenden Verhältnissen behandelten, wurde etwa von 1870 an und in neuerer Zeit besonders von A. Sommerfeld das Problem der Flüssigkeitsschrnerung als hydrodynamisches Problem im Anschluss an die hydrodynamische Theorie zäher Flüssigkeiten mit größtem Erfolg behandelt. Voraussetzung dafür, dass diese Theorie anwendbar ist, ist die Ausbildung eines kontinuierlichen Schmierfilms, der den Zapfen in der Lagerschale vollständig umgibt. Betrachtet man die Verhältnisse beim Anlaufen des Zapfens, der in Ruhe am tiefsten Punkt in der Lagerschale liegt, so wird bei einer bestimmten Drehzahl das bei der Drehung mitgerissene Schmieröl zwischen Lagerschale und Zapfen hindurchgepresst werden. Es bildet sich der Schmierpalt aus, in dem das Öl nun laminar zwischen Zapfen und Lagerschale hindurchströmt. Voraussetzung für diese Strömung sind natürlich in dem Öl auftretende Druckkräfte, die ihrerseits auch dem Zapfen entsprechenden Auftrieb geben, dass er sich entgegen den durch die Belastung gegebenen Druckkräften in dem Öl schwimmend erhalten kann. Eine mathematische Analyse zeigt nun die Verteilung des Druckes im Öl, die in Bezug auf den Schmierpalt natürlich unsymmetrisch ist; der Druck erreicht an der Stelle das Maximum, an der die Drehbewegung auf den Schmierpalt zuge richtet ist. Hierdurch wird der Zapfen von der Mittelpunktlage in der Richtung weggedrängt, in der die Drehrichtung von dem Schmierpalt wegzeigt. Wie aus der Theorie der laminaren Strömung zäher Flüssigkeiten hervorgeht, ist die Reibung unter den geschilderten Verhältnissen der Viskosität der Flüssigkeit und der Geschwindigkeit (also der Drehzahl) proportional.

Während in diesem Gebiet der Schrnerung die Schmiereigenschaften von speziellen Molekulareigenschaften des Schmiermittels unabhängig sind, ist das für die stark verschiedene Güte der Schmiermittel ausschlaggebende Gebiet der Grenzschmrnerung in starkem Masse hiervon abhängig. Hier kommt es darauf an, dass auch im Gebiet kleiner Drehzahlen, beim Anlaufen und Abstellen usw., wenn sich noch kein kontinuierlicher Schmierfilm in dem oben geschilderten Sinne gebildet hat, eine Trockenreibung (verbunden mit Fressen des Lagers usw.) durch adsorbierte Schichten verhindert wird, wobei die Molekularkräfte des Schmiermittels und Lagermaterials die Hauptrolle spielen.

v. Mülling

TITLE PAGE

18. Über die Grenzen von Festen und Asphalt bei geringem Wasserstoffangebot in der Sumpphase.  
The limits of solids and asphalts formed in the sumpphase with low hydrogen consumption.

Frame Nos. 138 - 141

138

Handdruckversuchs  
In 508

12. Oktober 1942 Hs/K1

Zurück an  
Vorzimmer Dir. Dr. Pier

(18) Über die Grenzen von Festen und Asphalt  
bei geringem Wasserstoffangebot in der Sumpfphase

(Berat gehalten im Kolloquium am 12. X. 1942)

Die Berechnung des Abbaus und der Bilanz in der Sumpfphase erfolgt auf Grund von Festbestimmungen in den Hydrisprodukten. Zur Festbestimmung können verschiedene Lösungsmittel herangezogen werden, welche im allgemeinen verschiedene Werte geben. Es ergibt sich damit die Frage, welchen Lösungsmittel für Festbestimmungen gewählt werden muß.

Tabella I

Unlöslich in Festen	Benzol	Py	Py CS <sub>2</sub>	Anreibe- Mittelöl
Abblamm Gelsenberg	21,5	18,2	19,5	-
Abblamm Scholven	30,0	21,2	18,5	-
Abblamm Extraktion Lu 200 atn	9,8	-	-	6,9
Abblamm Extraktion Lu 300 atn	21,3	-	-	11,8

Von dem zu wählenden Lösungsmittel müssen folgende Eigenschaften verlangt werden:

- 1) Das Lösungsmittel muß sich bezüglich seines Lösungsvermögens möglichst ebenso verhalten wie das Anreibeöl, in dem die Kohle angemischt bzw. in dem die Hydrisrückstände z.B. durch Schmelzen oder Filtrieren aufgearbeitet werden.
- 2) Das Lösungsmittel darf unter den Bedingungen der Analyse von der Kohle selbst nichts oder nur sehr wenig lösen.
- 3) Das Lösungsmittel muß die bei der Hydrisierung entstehenden Asphalte und Harze gut lösen und darf auf keinen Fall Asphalte oder Harze ausfällen und dadurch zu hohen Festwerten verhelfen.

Alle diese Bedingungen werden natürlich von dem in Kreislauf gehenden Anreibeöl selbst am besten erfüllt. Dieses Öl kommt jedoch in den meisten Fällen wegen seiner hohen Siedekurve für Analysen nicht in Frage. Man hat deshalb für die Laboratoriumsanalysen Lösungsmittel vorgeschlagen, welche leicht verdampfbar sind und bezüglich Lösungsvermögen dem Anreibeöl möglichst gleichkommen.



Das am häufigsten verwendete Lösungsmittel ist das Benzol.

Wie die Beobachtung der Tabelle I zeigt, ist für gute Hydrirbedingungen, wie wohl dem Fahren auf Benzol und Mittelöl bei 300 atm ein nur geringer Unterschied zwischen den verschiedenen Lösungsmitteln, es ist daraus zu schließen, das das Benzol hier den Lösungsergebnissen des Anreibeöls selber sehr nahe kommt und also richtige Abbauwerte gibt.

Die Sachlage wird sofort anders, wenn schlechtere Hydrirbedingungen angewendet werden. Z.B. bei der 300 atm-Fahrweise auf Benzol und Mittelöl gehen verschiedene Lösungsmittel wesentlich verschiedene Festwerte und damit verschiedene Abbauten. Benzol gibt beim Abschleimen einen verhältnismäßig hohen Festwert gegenüber dem besseren Asphalt und Harzlöser Pyridin. Deshalb ist hier bereits zu überlegen, ob mit Benzol nicht zu schlechte Abbauwerte verglichen werden als das artelgene Anreibeöl ergeben würde.

Bei noch ungünstigeren Hydrirbedingungen wie bei der Extraktion unter Wasserstoffzugabe muß nach unseren Ergebnissen mit Sicherheit das Benzol für die Festbestimmung abgelehnt werden. Hier wird als Anreibeöl und Verdünnungsöl bei der Abschleamfiltration Rückführmittelöl aus dem Prozeß selbst genommen. Wie die Tabelle zeigt, ist ein wesentlich höherer Teil des anfallenden Abschlammes in Mittelöl löslich als in Benzol und zwar tritt dies besonders bei der 300 atm Extraktion, also bei den schlechtesten Hydrirbedingungen hervor. Würde hier der Abbau auf Grund des Benzol-unlöslichen errechnet, so würde ein Abbauwert erhalten, der viel schlechter wäre, als die praktische Aufarbeitung durch Filtration in Rückführmittelöl ergeben würde.

Es muß daraus geschlossen werden, daß bei schlechten Hydrirbedingungen Stoffe entstehen, welche durch Benzol gefällt werden. Bei guten Hydrirbedingungen entstehen solche Stoffe nicht bzw. sie entstehen anfangs als erste Stufe und werden anschließend durch weitere Hydrirung so verändert, daß sie ihre Benzolunlöslichkeit verlieren.

Für den Fall der Extraktion unter Wasserstoffzugabe bei 300 atm von Oberschlesischer Kohle liegen einige Zahlen vor, welche über die Schlüsse auf die Eigenschaften dieser benzolunlöslichen Stoffe lassen.

In Tabelle II ist die Elementaranalyse von Benzolfestem und Mittelölfestem enthalten.

Tabelle II

Beispiel	Benzolfestem	Mittelölfestem	in Mittelöl löslicher und im Benzol unlöslicher Differenzkörper (geschätzt)
C	88,75	91,29	86,30
H	3,70	3,77	3,83
O	4,26	1,26	7,12
N	1,52	1,59	1,45
S fl.	1,79	3,09	1,50

Der in Benzol unlösliche und in Mittelöl lösliche Körper weist bemerkenswert hohen Sauerstoffgehalt auf. Eine mit diesem Körper nach Suida- und Motz durchgeführte Asphaltzerlegung ergab folgendes Resultat:

24,7 % Hartasphalt + Carbone  
23,8 % Asphaltharz  
35,6 % Ölharz  
16,0 % Öl.

Es handelt sich bei diesem Mittelöl-löslichen und mit Benzol-fällbaren Körper also im Wesentlichen um Harze.

Die bei den einzelnen Extraktionsverfahren auftretenden Bitumina enthalten diese Harze nun in mehr oder minder größerer Menge. Unter Bitumen wird dabei das vom Mittelöl befreite Filtrat aus dem Extraktionsanfall verstanden. Diese Bitumina sind Mittelöl-löslich und haben also als abgebaut zu gelten.

Tabelle III zeigt nun Analysen verschiedener Bitumina, bei denen einerseits eine Zerlegung mit Benzol und Normalbenzin (Benzol-festes und s-Asphalt) und andererseits Asphaltzerlegungen nach Suida-Motz-Lenne (Hartasphalte, Asphaltharze, Ölharze und Öl) durchgeführt wurden.

Tabelle III

Art des Bitumens	Welheim Bitumen	Bitumen Ex-traktion Lu 300 atm	Bitumen Ex-traktion Lu 500 atm	Bitumen Ex-traktion Lu 700 atm
* 1. Benzol-unlöslich (Benzolfestes)	62,0	28,5	21,2	9,2
* 1. Benzol löslich (s-As- Benzin unlöslich phalt)	18,4	24,1	24,8	26,0
* Benzol und Benzin-lösliches (Öl)	19,6	47,4	54,0	64,8
* Hartasphalt und Carbone	60,5	26,1	13,7	7,2
* Asphaltharz	5,5	11,1	3,0	6,1
* Ölharz	23,0	26,3	34,0	67,2
* Öl	10,5	36,5	49,2	19,5

In der Tabelle sind die Produkte so angeordnet, daß von links nach rechts die Hydrierbedingungen verbessert werden. Welheim arbeitet bei 100-150 atm ohne gasförmigen Wasserstoff allein mit wasserstoffabgebenden Mittelölen. Bei den Extraktionsversuchen in Ludwigshafen weist der 300 atm-Versuch mit Zugabe von Wasserstoff gegen Welheim bereits wesentlich bessere Hydrier- und Spaltbedingungen auf; bei den Drucken 500 und 700 atm ist dies in noch höherem Maße der Fall.

Die Tabelle zeigt sowohl hinsichtlich der Zerlegung mit Benzol und Benzin, wie auch nach Suida-Motz-Lenne eine Abhängigkeit der Bitumenbestandteile vom Grade der Aufhydrierungsbedingungen. In den am wenigsten hydrierten und gespaltenen Welheimbitumen sind 62 % Benzol-unlösliche Stoffe, bei 700 atm Extraktion nur mehr 9 %. Der s-Asphalt nimmt gegen schärfere Hydrierung hier etwas zu.

Nach Guida und Mots-Lomme werden in Helheim Bitumen große Mengen Hartasphalte gefunden, die in Richtung zur 700 atm-Extraktion immer mehr abnehmen, während die Asphaltharze kaum eine Mengenverschiebung zeigen.

Die Charakterisierung der Bitumina wie auch der angewendeten Hydrierbedingungen kann also sehr wohl über die Asphaltzerlegungsmethode Guida und Mots, wie auch über die Trennung mit Anreibeöl, Benzol und Benzin vorgenommen werden. Das angeführte Beispiel gibt einen Hinweis dafür, daß ein Vergleich der Festbestimmung mit Anreibeöl (z.B. Sumpfmittelöl) mit der Benzolfestbestimmung eventuell als Merkmal für die gut oder schlecht gewählten Hydrierbedingungen verwendet werden könnte.

Denn es ist sehr wohl möglich, daß das Auftreten benzolunlöslicher Ölfanteile bei der Kohlehydrierung immer dann erfolgt, wenn unvollständig oder schlecht hydriert wird.

Eine Parallele zur Steinkohlshydrierung bietet in dieser Beziehung auch die Verkokung und Verschwelung der Kohle. Kochtemperaturpeche und Hydrierprodukte daraus enthalten ebenfalls benzolunlösliche Körper, ebenso Schwelteere aus Steinkohlen. In den Spülgasteeren z.B. sind die sogenannten roten Harze benzolunlöslich. Diese Harze werden bei der Heizflächenverschwelung weitgehend durch Krackung zerstört. Man weiß von diesen Harzen, daß sie zum größten Teil aus ungesättigten Kohlenwasserstoffen bestehen, instabil und sehr temperaturempfindlich sind. Es liegt der Gedanke nahe, daß es sich bei diesen mit Benzol fällbaren Stoffen sowohl bei der Hydrierung als auch bei der Schwelung um primäre Zersetzungsprodukte des Kohlebitumens handelt, die erst durch weitere Hydrierung bzw. Krackung benzollöslich werden.

gez. Rank

TITLE PAGE

19. Asphaltzerlegung mit Hilfe der chromatographischen Adsorptionsanalyse.  
Analysis of asphalts with the aid of chromatographic absorption analysis.

Frame Nos. 142 - 144.

Hochdruckversuche  
Lu 1

Zurück ab

Vorlesung Dr. H. H. H.

10. Okt. 1942 Ldt/Eb

Zurück an

Referat Dr. Leonhardt Vorlesung Dr. H. H. H.  
bei Asphaltkolloquium 1942.

(19) Asphaltzerlegung mit Hilfe der chromatographischen  
Adsorptionsanalyse.

Grader, Öl, Kohle 38, (1942), 857.

Einleitung.

Die bekannten Schwierigkeiten, mit Hilfe chemischer Methoden die Untersuchungen bituminöser Stoffe vorzunehmen, haben dazu Anlass gegeben nach physikalischen Arbeitsweisen zu suchen, die eine Unterteilung der zu untersuchenden Stoffe gestatten. Diese Methoden sind alle mehr oder minder zu dem Zwecke der Beurteilungsmöglichkeit für den Verbrauch bestimmt, und haben deshalb den Charakter von Konventionsmethoden. Es hat sich im Laufe der Zeit eine Vielzahl solcher Arbeitsweisen entwickelt, die zwar verfahrensmässig verschieden sind und auch zahlenmässig zu verschiedenen Ergebnissen führen, genau betrachtet aber immer mit der Feststellung desselben Zustandes bzw. desselben Verhaltens enden. Man denke u. a. an den Begriff der Viscositätskennpunkte (Penetration, Erweichungspunkt, Tropfpunkt, Brechpunkt). Diese Methoden haben alle ihre Berechtigung, es ist jedoch nicht zu erwarten mit ihrer Hilfe tiefer in den Aufbau der Bitumina einzudringen, manchmal ist es sogar unmöglich zwischen einzelnen sehr verschiedenen Stoffen zu unterscheiden, weil die Werte der einzelnen Methoden gleich sind. Aus diesen Gründen ist das Bestreben verständlich, auch bei der Durchführung solcher Konventionsprüfungen zu einer einwandfreieren Arbeitsweise zu kommen bzw. die bisherigen Konventionsmethoden überhaupt durch exakte physik. Untersuchungen zu ersetzen. Arbeiten darüber sind im Gange.

Ein 3. Weg, um Kenntnisse über den inneren Aufbau der bituminösen Stoffe zu gewinnen, ist die kolloidchemische Betrachtungsweise. Das ist auch der Weg, der uns hier am meisten interessiert. Durch Herrn Dr. Lemme sind wir über einzelne Theorien und Untersuchungen in grossen Zügen unterrichtet worden. Grundsätzlich ist dazu nur noch einmal zu betonen, dass es 2 Arbeitsrichtungen für die Zerlegungsmethoden gibt, die zur Diskussion stehen und über die Kritik geübt werden soll: die mit selektiv wirkenden Lösungsmitteln arbeitende und die mit Adsorbentien arbeitende bzw. die Kombination beider.

Hauptteil.

Es ist Ansicht des Verfassers, dass die mit Adsorptionsmitteln arbeitenden Methoden vorzuziehen sind, weil die Adsorbierbarkeit vor allem von Konzentrationsunterschieden abhängt, und weil die Konzentrationsverhältnisse entgegen den mit selektiv wirkenden Lösungsmitteln arbeitenden Methoden von weit geringerem Einfluß sind. Dort ist der quantitative Verlauf der Zerlegung sowohl vom Verhältnis der Lösungsmittelmenge zur Menge des Extrahierenden in der Gesamtmasse als auch vom Mengenverhältnis des Lösungsmittels zum Verteilungsmedium des zu extrahierenden Anteils abhängig. Dazu kommt noch öfter die Beeinflussung durch Verwendung von chemisch nicht eindeutig definierten Lösungs- und Flockungs-

mittel. Aus all diesen Gründen ist die 2. Arbeitsrichtung, die Verwendung von Adsorbentien vorzuziehen. Dabei ist zu bemerken, dass bisher keine experimentelle Beweise für die bisweilen vertretene Auffassung vorliegen, dass die Adsorbentien eine polymerisierende Wirkung ausüben und somit die Ursache von Verharzungen und damit von Verschiebungen der einzelnen Gruppen sein können.

Bei der chromatographischen Adsorptionsanalyse ist es fast immer möglich, selbst die empfindlichsten adsorbierten Stoffe unverändert vom Adsorbens zu eluieren. Bei der bekannten chemischen Inaktivität der Bitumenbestandteile ist niemals auch bei Verwendung der als stärkstes Adsorbens bekannten oxydativwirkenden Aktivkohle eine Veränderung zu befürchten, besonders dann nicht, wenn das relativ schwach wirkende Aluminiumoxyd bei niedrigen Temperaturen Verwendung findet.

Um bei der Zerlegung der zu untersuchenden Stoffe mittels Adsorbentien einwandfreie und jederzeit reproduzierbare Ergebnisse zu erzielen, müssen nun, wie das Herr Dr. Lemme schon betont hat, zwei Bedingungen unbedingt erfüllt werden, nämlich genaue Einhaltung einer einmal gewählten Temperatur und Verwendung eines eindeutig definierten Adsorptionsmittels. Die Einhaltung einer konstanten Temperatur ist, wie schon erwähnt, deshalb erforderlich, weil alle Adsorptionsvorgänge stark temperaturempfindlich sind. Die Verwendung eines eindeutig definierten Adsorbens ist eine selbstverständliche Voraussetzung deshalb, weil Herkunft und damit chemische Zusammensetzung, Art der Aufbereitung, Kornaufbau, Feuchtigkeitsgehalt usw. von ausschlaggebender Bedeutung für die Aktivität eines Adsorptionsmittels sind, die zwar nicht die Reihenfolge der zu adsorbierenden einzelnen Stoffe, wohl aber die absolute Adsorbierbarkeit überhaupt beeinflusst. Auch sind beide Bedingungen schon deshalb einzuhalten, damit die Werte verschiedener Analytiker vergleichbar werden.

In der nun kurz zu skizzierenden Arbeitsweise des Verfassers, die auf der Technik der chromatogr. Adsorptions-Analyse beruht, werden alle aufgeführten Voraussetzungen berücksichtigt.

#### Analyse.

Die Methodik der chromatographischen Adsorptions-Analyse setze ich als bekannt voraus. Ich will deshalb nur einige allgemeine Bemerkungen, die zum Verständnis der hierzur Diskussion stehenden Fragen notwendig sind, machen. Bei der Analyse wird ein geeignetes Adsorbens in einer Richtung von der Lösung der zu analysierenden Substanz durchströmt.

Dabei werden zunächst diejenigen Molekülarten festgehalten, die am stärksten adsorbiert werden, die anderen schliessen sich in der Reihenfolge ihrer Adsorbierbarkeit an. Die Entwicklung des Säulenbildes (Chromatogramm) besteht im Nachwaschen mit dem gleichen oder einem anderen Lösungsmittel. Die weniger gut haftenden Substanzen wandern dabei abwärts und können unter Umständen als Filtrat aufgefangen werden. Dabei machen sich schon geringe Unterschiede in der Adsorptionsaffinität so stark bemerkbar, dass sie zur Trennung der einzelnen Stoffe ausreichen und ausgenutzt werden können. Die unterschiedliche Adsorptionsaffinität ist konstitutionsbedingt. Es gilt ganz allgemein, dass ein Stoff umso stärker adsorbiert wird, je mehr polare Gruppen (Säurezahl) er enthält, je ungesättigter und grösser das Molekül ist. Auf Grund dieser empirisch gefundenen Tatsachen ist daraus zu sehen, dass die Ölan-

teile eines Bitumens am schwächsten, die Hartasphalte dagegen am stärksten adsorbiert werden.

Zur Vereinfachung der Methodik hat der Verfasser darauf verzichtet nur ein einziges Lösungsmittel zu verwenden und deshalb mehrere Lösungsmittel in bestimmter Reihenfolge mit gutem Erfolg in Gebrauch genommen. An Stelle der eigentlichen Entwicklung tritt also eine fraktionierende Elution. Dabei muss die Forderung erfüllt sein, dass alle Lösungsmittel das Gesamtbitumen lösen. Am zweckmässigsten erwies sich nun die Anwendung von  $\text{CCl}_4$ , Benzol und  $\text{CHCl}_3$  in dieser Reihenfolge. Wesentlich für diese Reihenfolge ist nur, dass die Adsorptionsaffinität des Lösungsmittels grösser als die des betreffenden zu eluierenden Stoffes ist und deshalb das Lösungsmittel in der Lage ist, den Stoff von der Oberfläche des Adsorbens zu verdrängen. Die allgemeine Lösefähigkeit spielt in diesem Zusammenhang daher gar keine Rolle.

Als Adsorptionsmittel wird  $\text{Al}_2\text{O}_3$  Brockmann verwendet, zu dessen Aufnahme ein Glasrohr 700 x 25 mm dient, das mit einem Mantel zur Aufnahme von Kühlwasser versehen ist und das auf einer Saugflasche steht. Die bekannte Temperaturabhängigkeit zwingt zur Einhaltung einer festgelegten Temperatur, die durch Durchfliessenlassen von auf  $20^\circ$  thermostatisiertes Wasser gewährleistet wird.

Zur Durchführung der Analyse werden 1g Substanz und 200g  $\text{Al}_2\text{O}_3$  verwendet. Der zuerst verwendete  $\text{CCl}_4$  verhindert eine Adsorption der Erdölanteile; diese erscheinen also<sup>4</sup> im Filtrat, wozu ca 800 cm<sup>3</sup>  $\text{CCl}_4$  gebraucht werden. Anschliessend wird weiter unter Wechseln der Vörlage mit Benzol entwickelt, das die Erdölharze aufnimmt. Durchschnittlich werden dazu 1500 cm<sup>3</sup> gebraucht. Als 3. Entwicklungsflüssigkeit kommt dann  $\text{CHCl}_3$  an die Reihe, das die Asphalharze ~~in~~ ins Filtrat treibt, wozu ebenfalls 1500 cm<sup>3</sup> verbraucht werden. Auf die direkte Bestimmung der letzten Komponente, der Hartasphalte, wird verzichtet und ihren Gehalt als Differenz auf 100 ermittelt, weil ihre Eluierung bei  $20^\circ$  nicht möglich ist und nur durch Heisseextraktion mit Pyridin möglich wäre.

Die einzelnen Filtrate werden von den Lösungsmitteln befreit und die Rückstände gewogen.

Der Zeitbedarf zur Durchführung der gesamten Zerlegung beträgt bei 1g Einwaage ca. 8 Stunden. Die Fehlergrenze der Methode ist  $\pm 0,7\%$ .

*Wohlend*

TITLE PAGE

20. / Über die Entwicklung der Flugmotoren.  
The development of airplane  
engines.

Frame Nos. 145 - 168

20 Über die Entwicklung der Flugmotoren.

I. Teil.

Ich berichte Ihnen einiges über die Entwicklung der Flugmotoren. In meinem heutigen Referat will ich versuchen, Ihnen einen kurzen allgemeinen Überblick über die Maschinenzu geben, die man anwendet, um die Motorleistung zu steigern und damit die Geschwindigkeit und das Steigvermögen der Flugzeuge zu erhöhen. In einem späteren Referat will ich dann insbesondere auf die Konstruktion der Flugmotorenzylinder eingehen, die von der Kraftstoffseite aus gesehen am interessantesten ist. Dabei soll z.B. gezeigt werden, wie <sup>man</sup> weit einen gegebenen Kraftstoff aus einem Zylinder von gegebenem Rauminhalt durch geeignete Gestaltung des Verbrennungsraumes und der ihn einschliessenden Teile eine größtmögliche Leistung herausziehen kann. Hierher gehören u.a. auch die Fragen, welche die Anordnung der Ventile und der Zündkerzen oder die Kühlung des Zylinderkopfes betreffen. Auch über die Konstruktion der Kolben und über das Ringstecken wird einiges zu sagen sein, sowie über die Einwirkung des Bleigehaltes der Kraftstoffe auf die Ventile und Zündkerzen.

Die ersten Flugmotoren in den Jahren vor 1914 entwickelten sich aus den damaligen Automotoren. Aber schon bald zeigte es sich, dass es nötig war, das Gewicht der Motoren zu verringern und gleichzeitig ihre Leistung wesentlich zu erhöhen, sodass die Entwicklung der Flugmotoren bald ihre eigenen Wege ging. Für einen neuzeitlichen Flugmotor sind die wichtigsten konstruktiven Forderungen eine möglichst hohe Leistung bei kleinstem Gewicht, und geringstem Raumbedarf, insbesondere eine kleine Stirnfläche zur Erzielung eines geringen Luftwiderstandes, sowie ein niedriger Kraftstoffverbrauch. Während man beim Automotor je PS der Motorleistung 3 - 9 kg Gewicht des Motors in Kauf nehmen kann - man nennt dieses Gewicht das Leistungsgewicht des Motors -, wird beim Flugmotor ein Leistungsgewicht bis zu 0,5 kg/PS und sogar noch

20509;



darunter gefordert. Bei Automotoren bewegt sich die je Liter Zylindervolumen erzielte Leistung zwischen 8 - 25 PS/Ltr., bei Flugmotoren beträgt diese sogenannte Literleistung 20 - 40 PS/Ltr und darüber. Ein Flugmotor kann also nicht so robust gebaut werden wie ein Automotor und ist daher auch wesentlich empfindlicher, sein Verschleiss höher und seine Lebensdauer geringer. Die Laufzeit der Motoren zwischen 2 Grundüberholungen ist dementsprechend, sie beträgt bei Automotoren etwa 1500 - 3000 Std., bei Flugmotoren 100 - 600 Std. Dabei kann vielleicht die erstere Zahl für empfindliche, stets höchst beanspruchte Motoren in Jagdflugzeugen gelten, während die für Flugmotoren äusserst langen Laufzeiten von 600 Std. von der Deutschen Lufthansa vor Ausbruch des Krieges in ihren Verkehrsflugzeugen erzielt wurden. Dabei ist zu berücksichtigen, dass die Beanspruchung der Motoren im normalen Luftverkehr nicht so gross ist wie in Kriegsflugzeugen, wo das äusserste herausgeholt wird, und dass die Flugzeuge der Lufthansa fast durchweg mit dem luftgekühlten BMW 132-Motor ausgestattet waren, einem alten bewährten Motorenmuster, für das schon jahrelange Erfahrungen im Luftverkehr vorlagen.

Die Leistungsbeanspruchung eines Flugmotors ist wesentlich anders als beim Automotor. Der Start erfordert die höchste Leistung, die der Motor mit Rücksicht auf seine mechanische Festigkeit, seine Wärmebeanspruchung und die Klopfgrenze des Kraftstoffs überhaupt hergeben kann. Diese sogenannte Startleistung ist so hoch, dass sie im allgemeinen nur 1 Minute lang beibehalten werden kann, wenn der Motor nicht gefährdet werden soll. Um das Klopfen des Kraftstoffes zu vermeiden und eine gewisse innere Kühlung des Motors durch die Verdampfungswärme des Kraftstoffs zu erzielen, betreibt man den Motor beim Start mit 20 - 30 % Kraftstoffüberschuss. Sehr ungünstig liegen die Verhältnisse auch beim Steigflug, wo einerseits eine sehr hohe Motorleistung benötigt wird, andererseits aber die Kühlung des Motors wegen der geringen Fluggeschwindigkeit schlecht ist. Geringer ist die Beanspruchung des Motors beim Flug über lange Strecken. Man stellt dabei den Motor auf den wirtschaftlichsten Kraftstoffverbrauch ein, um mit einem gegebenen Kraftstoffvor-

rat eine möglichst grosse Strecke zurücklegen zu können, und nimmt dabei eine gewisse Minderleistung des Motors in Kauf. Diese sog. "Reiseleistung" beträgt nur 70 - 80 % der Volleistung.

Die Steigerung der Fluggeschwindigkeit von 190 km/h - dies war die Höchstgeschwindigkeit der Jagdflugzeuge am Ende des Weltkrieges - auf 600 - 700 km/h kann man etwa zu einem Drittel auf Erhöhung der Motorleistung und zu zwei Drittel auf aerodynamische Verbesserungen des Flugzeuges, also Verringerung seines Luftwiderstandes, zurückführen.

Die Fluggeschwindigkeit nimmt etwa mit der dritten Wurzel aus der Motorleistung zu. Erreicht z.B. ein Flugzeugbaumuster mit einer Motorleistung von 1000 PS eine Fluggeschwindigkeit von 500 km/h, so benötigt man zur Erhöhung der Fluggeschwindigkeit auf 600 km/h eine Motorleistung von über 1700 PS.

Wie die Leistungen der Flugmotoren seit Beginn der Fliegerei angestiegen sind, ist aus Abb. 1 zu ersehen. Die unterste Linie gibt die Motorleistungen für die in den angegebenen Jahren tatsächlich eingesetzten Motoren an; die zweite Linie gilt für die Baumuster, die in dem betreffenden Jahr in der Flugerprobung waren, die dritte Linie für die bei den Motorenfirmen im Versuchsstadium befindlichen Motoren und die oberste Linie zeigt die Leistungen für projektierte Motoren.

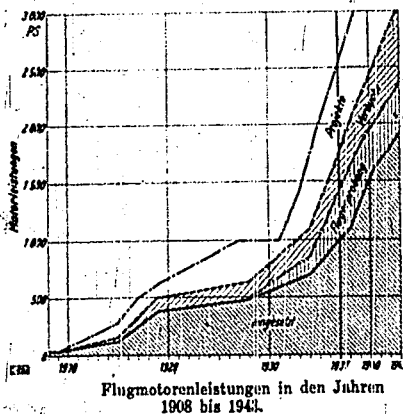


Abb. 1

Im Jahre 1903, in dem den Gebrüdern Wright der erste Motorflug gelang, verwendeten diese einen Motor von etwa 20 PS. Im Weltkrieg stieg die Leistung der Motoren dann rasch von ungefähr 150 PS auf 400 PS. In den Jahren nach dem Weltkriege machte die Motorenentwicklung lange Zeit nur geringe Fortschritte, um dann etwa vom Jahre 1928 an rasch in die Höhe zu steigen. Es ist wohl kein Zufall, dass dieser plötzliche Aufschwung der Entwicklung mit der Überquerung des Atlantischen Ozeans durch Lindbergh im Jahre 1927 zeitlich etwa zusammenfällt.

Man kann aus der Abbildung 1 auch ersehen, dass von dem konstruktiven Entwurf eines Motors bis zu seinem praktischen Einsatz noch ein langer Weg ist. So sind z.B. 1500 PS-Motoren, die im Jahre 1940 zur Verwendung kamen, schon 4 bis 7 Jahre vorher konstruiert worden.

In der Abbildung 2 sind die wichtigsten Bauformen der Flugmotoren dargestellt. Die einfachen einreihigen Motoren, die sowohl mit Wasserkühlung wie mit Luftkühlung gebaut werden, kommen nur für kleinere Leistungen in Frage. Die luftgekühlten Motoren der Hirth-Werke mit Leistungen von 100 - 200 PS weisen z.B. diese Bauform auf, zum Teil auch die Baumuster der Argus-Motorenwerke, der ältesten deutschen Flugmotorenfirma. Die einreihigen Motoren kommen nur bei kleineren Zivilflugzeugen sowie bei Schul- und Übungsflugzeugen zum Einbau und haben ein verhältnismässig hohes Leistungsgewicht.

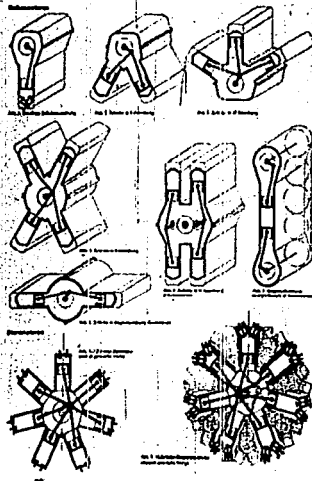
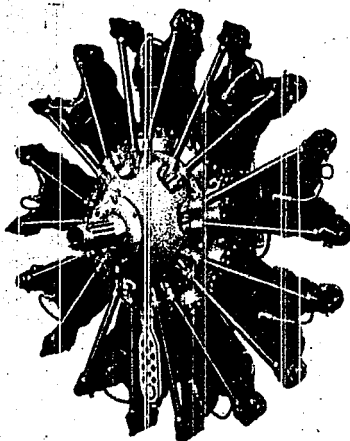


Abbildung 2.  
Bauformen von Flugmotoren.

Das Leistungsgewicht eines Motors ist im allgemeinen um so niedriger, je mehr Kolben auf eine Kurbelwelle wirken. Günstiger hinsichtlich des Leistungsgewichtes als die einreihigen Motoren ist daher der V-Motor, der sowohl mit stehenden als auch mit hängenden Zylindern ausgeführt wird. Er wird meist als 12 Zylinder-Motor mit einer Leistung von etwa 1200 PS gebaut, insbesondere mit Flüssigkeitskühlung. Die stehende V-Form weist der bekannte englische Rolls-Royce "Merlin" auf, unsere Hochleistungsmotoren DB 601 und Jumo 211 haben die V-Form mit hängenden Zylindern. Beim W-Motor wirken 3 Reihen von Zylindern auf 1 Kurbelwelle oder bei 4 Reihen je 2 Reihen auf 1 Kurbelwelle. Lässt man 2 V-Motoren auf 1 Kurbelwelle arbeiten, so erhält man den X-Motor im allgemeinen einen 24 Zylinder-Motor mit Leistungen von über 2'000 PS. Während beim X-Motor sämtliche Zylinder auf 1 Kurbelwelle arbeiten, haben der 4-reihige W- und der H-Motor 2 Kurbelwellen, die mittels Zahnrädern auf die Luftschrauben-Nabe wirken. Die H-Form weist z.B. der englische luftgekühlte 24-Zylinder-Motor "Dagger" der Firma Napier auf. Als Gegenkolbenmotor, bei dem je 2 Kolben einen gemeinsamen Verbrennungsraum besitzen, werden die Junkers-Flugdiesel, wie der Jumo 205, gebaut. Besonders günstig erscheint auch die Form des Boxermotors, weil er sich verhältnismässig gut in die Flügel einbauen lässt. Der Sternmotor mit einem Zylinderstern oder mehreren Sternen hintereinander ist die wichtigste Bauform für die luftgekühlten Motoren. Er ist für die Luftkühlung besonders geeignet, weil alle Zylinder im freien Luftstrom liegen. Da sämtliche Zylinder auf eine einzige Kurbelwelle wirken, ist er verhältnismässig leicht und infolge seiner geringen Bautiefe gibt er dem Flugzeug eine gute Wendigkeit. Nachteilig ist jedoch der komplizierte Antrieb der Ventile.

Ein Vertreter der luftgekühlten Motoren ist der in Abb. 3 dargestellte BMW 132, bei dem deutlich der Ventilmechanismus zu erkennen ist. Der BMW 132 wird als Einzylindermotor für Überladeversuche verwendet und ist auch vom RLM als Schmieröl-Prüfmotor eingeführt. Beim Einzylindermotor ist auf dem Originalgehäuse nur 1 Zylinder aufgesetzt, die übrigen Öffnungen des Kurbelge-

häuses sind mit Flanschen verschlossen.

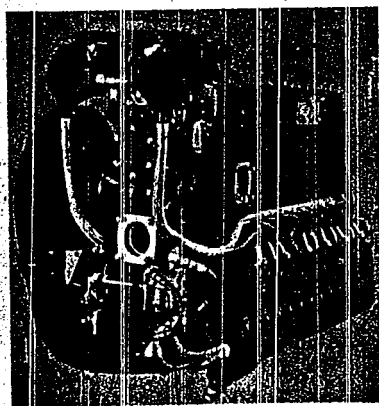


Luftgekühlter Sternmotor BMW 132.

Abbildung des Motors schräg von vorne

Abbildung 3

Als Typ eines wassergekühlten Motors zeigt Abb. 4 den DB 600 der Firma Daimler-Benz, der im Äusseren auch dem DB 601 entspricht. Die 6 Zylinder einer Reihe sind in einem gemeinsamen Kühlblock vereinigt. Man sieht auf dem Bild auch die Abgasstutzen, den Lader und den Apparate teil mit Magnetzündern, Kraftstoff- und Schmierölpumpen.



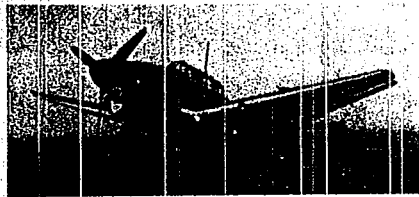
wassergekühlter Flugmotor DB 600.

Seitengansicht von der Plektrseite rechts

- |                  |                                   |
|------------------|-----------------------------------|
| 1 - Plektrkammer | 4 - Plektrkammer                  |
| 2 - Plektrkammer | 5 - Plektrkammer                  |
| 3 - Plektr       | 6 - Plektrkammer und Plektrkammer |

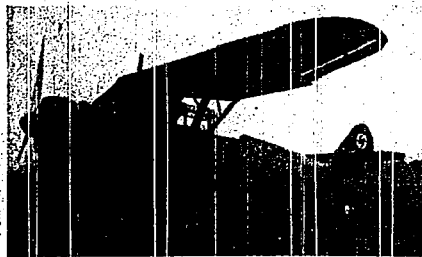
Abbildung 4

Der Einbau der Motoren in Flugzeuge ist aus den Abbildungen 5 und 6 zu ersehen. Der wassergekühlte Motor lässt sich aerodynamisch gut in den Flugzeugrumpf einbauen (Abb. 5; Sturzkampflugzeug Ju 87, bei dem deutlich an der Rumpfunterseite der Wasserkühler zu sehen ist); die luftgekühlten Motoren werden zur Führung der Kühlluft und zur Verringerung des Luftwiderstandes mit einer Blechhaube verkleidet, wie dies z.B. an dem Nahauflärer Hs 126 zu sehen ist (Abb. 6), in den ein 9 Zylinder-Sternmotor Bramo 323-Pafnir eingebaut ist.



Sturzkampflugzeug  
Junkers Ju 87

Abbildung 5

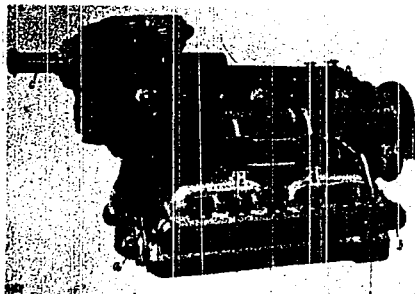


Nahauflärer  
Heinkel He 126

Abbildung 6

Über die Frage, ob dem luft- oder flüssigkeitgekühlten Motor der Vorzug zu geben ist, wird seit vielen Jahren debattiert, von einer eindeutigen Überlegenheit des einen oder anderen Typs kann jedoch nicht gesprochen werden. Während in Amerika haupt-

sächlich die luftgekühlten Stern- bzw. Doppelsternmotoren entwickelt wurden und Verwendung finden, hat sich bei uns in Deutschland in erster Linie der flüssigkeitsgekühlte Motor durchgesetzt. Auch in England scheint man dieser Kühlungsart besonderes Augenmerk zu schenken. Die Flüssigkeitskühlung hat ohne Zweifel den Vorteil einer grösseren Sicherheit für eine ausreichende Kühlung. Besonders günstig für eine gleichmässige Kühlung ist die grosse Verdampfungswärme des Wassers und man kann bei einem wassergekühlten Motor mit Sicherheit darauf rechnen, dass an keiner Stelle der äusseren Zylinderwand die Temperatur über  $100^{\circ}$  steigen wird; vorausgesetzt den Fall, dass sich infolge schlechter Konstruktion und ungenügenden Wasserumlaufs keine Dampfsäcke bilden können. Der flüssigkeitsgekühlte Motor lässt sich bei einmotorigen Flugzeugen aerodynamisch günstig in den Flugzeugrumpf einbauen; auch lässt sich vorteilhaft eine Motorkanone anbringen, die durch die hohle Luftschraubennabe feuert und für die man im Motor ein gutes Fundament hat (Abb. 7).



Luitta Fraschini, Baumuster Aaso

Italienischer Flugmotor mit Motorkanone.

c) hohle Luftschraubennabe mit Motorkanone.

Abbildung 7.

Für die Luftkühlung ist bei Motoren grösserer Leistung der Sternmotor wegen der Anordnung seiner Zylinder und ihrer günstigen Lage zum Luftstrom am geeignetsten. Der Einbau einer Motorkanone ist jedoch beim Sternmotor infolge seiner Bauweise

nicht möglich und man ist daher bei Flugzeugen mit solchen Motoren auf leichtere Flügelkanonen angewiesen. Ausserdem behindert der Sternmotor infolge seines grossen Sterndurchmessers die Sicht und hat einen hohen Luftwiderstand. Da beim Sternmotor die Kolben sämtlicher Zylinder auf nur eine einzige Kurbelwelle wirken, hat man zwar ein sehr geringes Leistungsgewicht, zumal er auch keinen Kühler und kein Kühlwasser benötigt, aber die Beanspruchung des Kurbelzapfens ist eine ungeheure. Bei einem normalen 9 Zylinder-Sternmotor mit einer Leistung von 1000 PS und einer Drehzahl von 3000 U/Min. wirkt z.B. auf den Kurbelzapfen mehr als 10 000 mal in der Minute eine Kraft von über 10 t, also etwa die Last eines Eisenbahnwagens. In früherer Zeit, vor dem Weltkrieg und auch noch während des Weltkrieges suchte man die Schwierigkeiten hinsichtlich der Belastung des Kurbelzapfens dadurch zu verringern, dass man die Kurbelwelle feststehen und die Zylinder um sie umlaufen liess. Diese Umlaufmotoren waren aber nur bis zu Leistungen von etwa 200 PS brauchbar. Bei grösseren Motoren trat infolge der grossen umlaufenden Massen eine so starke Kreiselwirkung auf, dass diese Motorenbauart bald wieder verlassen werden musste. Der luftgekühlte Motor hat weiterhin den Vorteil der grösseren Beschussicherheit und der Sicherheit gegen Einfrieren während der flüssigkeitsgekühlte Motor besonders wegen seines Kühlers leichter verwundbar ist. Der Luftwiderstand ist beim flüssigkeitsgekühlten Motor trotz seiner aerodynamisch günstigen Einbaumöglichkeit im allgemeinen infolge des zusätzlichen Kühlers kaum geringer als bei einem gut verkleideten Sternmotor.

Den hohen Luftwiderstand des Wasserkühlers - er verbraucht unter Umständen bis zu 20 % der Motorleistung - sucht man auch dadurch zu verringern, dass man die Kühlmitteltemperatur erhöht und anstelle von Wasser eine Mischung mit Aethylenglykol verwendet oder das Kühlwasser unter Druck setzt und dadurch die Siedetemperatur erhöht, wie dies bei der Junkers-Kühlung der Fall ist. Diese Kühlungsarten bezeichnet man als Heisskühlung. Infolge der grösseren Temperaturdifferenz zwischen dem Kühlmittel und der Kühlluft kann zur Abführung der gleichen Wärmemenge die Kühleroberfläche wesentlich kleiner als bei gewöhn-



licher Wasserkühlung gehalten werden. Früher wurde in Deutschland der BMW-6-Motor eine Zeit lang mit Glykol-Heisskühlung bei einer Kühltemperatur von 120-140°C betrieben, ebenso in England der Rolls-Royce "Merlin"-Motor. Die auftretenden Schwierigkeiten liessen jedoch die Glykolkühlung nie richtig aufkommen, die Motoren neigten leicht zum Klopfen und zum frühzeitigen Festkleben der Kolbenringe. Die Kühlwirkung des Aethylen-Glykols ist wesentlich schlechter als die von Wasser, was hauptsächlich auf seine schlechte Wärmeübergangszahl und seine geringe spezifische Wärme zurückzuführen ist. Auch Korrosionserscheinungen machten sich unangenehm bemerkbar. Dagegen soll sich die Junkers-Heisskühlung, bei der ja Wasser verwendet wird, sehr gut bewähren.

In den letzten Jahren zeigte sich eine neue Möglichkeit, den Luftwiderstand des Kühlers bei schnellen Flugzeugen durch besondere Führung der Kühlluft zu verringern. Die Luft, die durch den Kühler hindurchströmt, wird erwärmt und dehnt sich bei dieser Erwärmung aus. Durch diese Wärmezufuhr im Kühler tritt also die Luft mit einer grösseren Geschwindigkeit aus der Kühlerverkleidung aus als dies bei kaltem Kühler der Fall wäre. Diese Geschwindigkeitserhöhung der Kühlluft erzeugt einen Vortrieb, ähnlich wie bei einer Rakete. Dieser sogenannte "Kühlervortrieb" kann unter Umständen so gross werden, dass er den Luftwiderstand des Kühlers vollkommen ausgleicht und sogar dem Flugzeug noch einen zusätzlichen Schub gibt.

Die an das Kühlwasser abgegebene Wärmemenge beträgt beim Flugmotor beispielsweise 20 % der dem Motor im Brennstoff zugeführten Energie. Diese Wärme muss abgeführt werden, da sonst die den Verbrennungsraum einschliessenden Motorteile eine so hohe Temperatur annehmen würden, dass ein Betrieb nicht mehr möglich ist. Zur Vervollständigung der Wärmebilanz seien auch die übrigen an einem Hochleistungsmotor gemessenen Werte angegeben. In Nutzleistung werden etwa 25 % der im Kraftstoff enthaltenen Energie umgesetzt, etwa 45 % sind in den Abgasen enthalten, teils als sogen. "fühlbare Wärme", teils als chemische Energie, also Unverbranntes. Die restlichen 10 % gehen hauptsächlich durch Strahlung und Leitung verloren.

Das Problem, die grosse Menge der in den Abgasen noch enthaltenen Energie möglichst weitgehend auszunutzen, tritt bei weiterer Zunahme der Fluggeschwindigkeit und der Flughöhe immer mehr in den Vordergrund. Eine heute bereits weitgehend angewendete Anordnung besteht darin, dass man die Abgase durch geeignete Strahldüsen nach rückwärts austreten lässt (Abb. 8), wobei dann die entstehende Reaktionskraft unmittelbar als Vortriebskraft zur Wirkung kommt. Dieser Strahlschub der Abgase entspricht z.B. bei einer Fluggeschwindigkeit von 600 km/h in Bodennähe einer Leistungserhöhung des Motors von 13 %, bei einer Fluggeschwindigkeit von 900 km/h sogar einer solchen von 20 %.

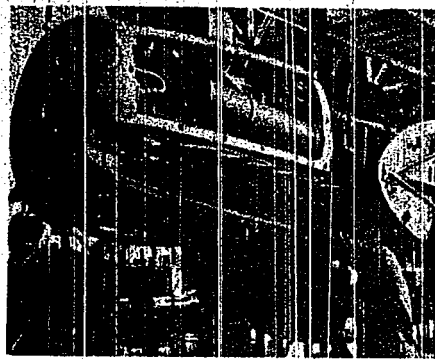


Abb. 8. Abgasstrahldüsen an der He 111 bei einem Motor DB 601

Abbildung 8.

Mit zunehmender Höhe erscheint es zweckmässig, die Abgasenergie in einer Abgasturbine auszunutzen und damit den Lader des Motors anzutreiben. Bei der Abgasturbine wird das Druckgefälle, das zwischen den Abgasen des Motors und der Aussenluft vorhanden ist und mit zunehmender Flughöhe immer grösser wird, ausgenützt; sie ist also für den Flug in grossen Höhen besonders geeignet. Die dadurch eingesparte Motorleistung kommt der Schraubenleistung, also dem Vortrieb des Flugzeugs zugute. Wann es vorteilhafter ist, die Energie der Abgase lediglich durch Strahldüsen durch ihre Schubwirkung auszunutzen und wann es zweckmässiger ist, die Abgase hauptsächlich in einer Abgasturbine und nur den restlichen Teil der Energie in Schubdüsen auszunutzen, ist in Abb. 9 dargestellt. Das linke Diagramm bezieht sich auf einen Motor für eine

Volldruckhöhe von 6 km, das rechte auf einen Motor für 12 km Volldruckhöhe. Bei dem Motor mit 6 km Volldruckhöhe ist die Anwendung einer Abgasturbine bis zu einer Fluggeschwindigkeit von 400 km/h, bei dem Motor mit 12 km Volldruckhöhe bis zu 900 km/h vorteilhafter als die ausschliessliche Anwendung von Strahldüsen.

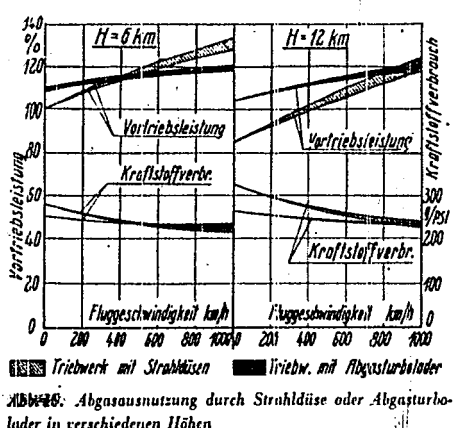


Abbildung 9

Eine Leistungssteigerung brachte auch der Übergang vom Vergasermotor zum Einspritzmotor. Sämtliche neueren deutschen Motoren grosser Leistung arbeiten mit Kraftstoffeinspritzung in den Saughub des Zylinders. Die ausländischen Motoren sind in dieser Beziehung noch rückständig, da sie fast durchwegs noch mit Vergasern ausgestattet sind. Die Vorteile der Einspritzmotoren liegen hauptsächlich in einer höheren Leistung, in einer gleichmässigen Kraftstoffverteilung auf die einzelnen Zylinder und einer geringeren Kraftstoffverbrauchs. Sollten später einmal höher siedende Kraftstoffe als Sicherheitskraftstoffe Verwendung finden, so ist der Vergaser überhaupt nicht mehr anwendbar, und eine Einspritzung des Kraftstoffes nicht mehr zu umgehen. Die hohen Leistungen des Einspritzmotors gegenüber dem Vergasermotor sind hauptsächlich durch den Fortfall der Drosselverluste des Vergasers zu erklären und durch die Möglichkeit der Anwendung

-13-

hoher Ventilüberschneidungen. Man kann dadurch den Zylinder mit Frischluft kräftig durchspülen, ohne dass dabei, wie es beim Vergasermotor der Fall wäre, Kraftstoff verloren geht. Durch das Spülen der Zylinder werden sowohl die Restgase entfernt und damit die Füllung verbessert, als auch der Zylinderkopf gekühlt und dadurch die Klopfneigung verringert. Besondere Nachteile des Vergasers sind demgegenüber noch seine Neigung zur Vereisung und Kondensatbildung, seine Lageempfindlichkeit und seine höhere Brandgefahr.

Die heutigen Flugmotoren sind durchweg Lademotoren, d.h. sie sind mit einem Lader ausgerüstet, einem Zentrifugalgebläse von etwa 20 000 U/min., das eine Vorverdichtung der Luft gestattet. Mit zunehmender Höhe nimmt bekanntlich die Luftdichte so stark ab, sodass man bereits in 6 km Höhe nur etwa die halbe Luftdichte hat. Dementsprechend würde der Motor in dieser Höhe auch nur die Hälfte der Bodenleistung hergeben, da ja nur die halbe Ladung verbrannt werden kann. Eine Vorverdichtung der Luft ist daher für grössere Flughöhen unerlässlich. Näheres über die Lader und die Leistungsregelung der Motoren durch den Ladedruckregler wird in einem besonderen Referat berichtet. Lademotoren gibt es etwa seit 1929. Früher verwendete man als Höhenmotor überdimensionierte Motoren, deren Leistung am Boden nicht voll ausgenutzt wurde. Sie hatten natürlich ein sehr hohes Leistungsgewicht und wurden seit Einführung der Lademotoren vollkommen verdrängt. Zum Antrieb des Laders wird eine Leistung von 100 PS und noch darüber benötigt, in 10 km Höhe sogar etwa 30 % der Motorleistung. Der Einführung des durch eine Abgasturbine angetriebenen Laders beim Otto-Motor stand bis jetzt die hohe Temperatur der Abgase im Wege, doch scheinen die Schwierigkeiten nunmehr überwunden zu sein. Beim Dieselmotor liegen die Abgastemperaturen wesentlich niedriger als beim Ottomotor und man hat daher hier schon länger Abgasturbolader eingeführt.

Die in die Flugzeuge heute eingebauten Motoren sind weitest in der Mehrzahl Otto-Motoren, die nach dem Viertakt-Verfahren arbeiten. Der Dieselmotor hat zwar gegenüber dem Ottomotor ausser der niedrigen Abgastemperaturen noch manchen Vorteil, insbesondere arbeitet er mit einem niedrigeren spezifischen Kraftstoffverbrauch, z.B. mit 160 g/PSH statt mit 200 g/PSH. Ausserdem benötigt er kei-

-14-

nen komplizierten Zündmechanismus und ist feuersicherer als der Ottomotor. Demgegenüber stehen aber wesentliche Nachteile. Sein Leistungsgewicht ist höher als beim Ottomotor, da er wegen der hohen auftretenden Drucke stärker gebaut werden muss. Dazu hat er noch den grossen Nachteil, dass er ein grosser Luftverschwender ist, da er nur mit Luftüberschuss einwandfrei arbeitet; dies ist in der Art der Kraftstoffaufbereitung begründet. Der Dieselflugmotor kommt wegen seines geringen Kraftstoffverbrauchs hauptsächlich für Langstreckenflugzeuge in Frage. Vor Ausbruch des Krieges wurde er mit Erfolg von der Deutschen Lufthansa auf der Südatlantik-Strecke verwendet, die mit dem Blohm u. Voß-Flugzeugen Ha 139 befliegen wurde. Von den Flugzeugstützpunkten aus, wie der "Schwabenland", konnten die Flugzeuge mittels Katapultes gestartet werden. Der einzige Dieselflugmotor, der sich bis jetzt in der Praxis bewährt hat, ist der von Fa. Junkers gebaute Jumo 205 (Abb. 10) und seine Weiterentwicklungen; das Ausland hat diesem Motor nichts Ebenbürtiges zur Seite zu stellen.

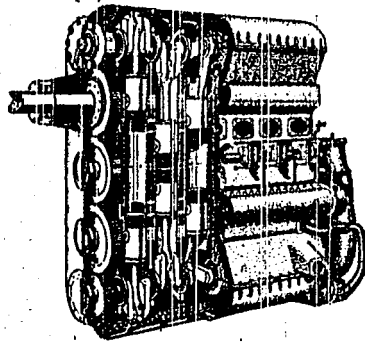
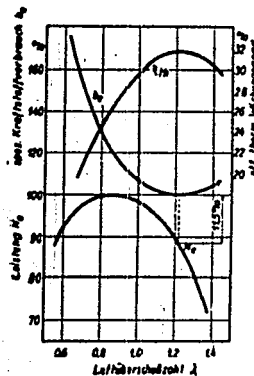


Abbildung 10.  
Dieselflugmotor Jumo 205.

Wie schon erwähnt wurde, hat der Dieselmotor infolge seiner hohen Verdichtung gegenüber dem Ottomotor den Vorzug eines sehr geringen Kraftstoffverbrauchs. Bei den Ottomotoren sucht man nun bei Langstreckenflugzeugen, wo es ja besonders auf einen ge-

- 15 -

ringen Kraftstoffverbrauch ankommt, den spezifischen Kraftstoffverbrauch dadurch zu verringern, dass man den Motor mit verhältnismässig armen Kraftstoff-Luftgemischen betreibt. Wie aus der Abbildung 11 zu ersehen ist, hat man bei konstantem Ladedruck den wirtschaftlichsten Kraftstoffverbrauch bei einer Luftüberschusszahl  $\lambda$  von etwa 1,2, wo auch der thermische Wirkungsgrad am höchsten ist. Man muss allerdings einen gewissen Leistungsabfall dabei in Kauf nehmen, das Flugzeug fliegt also nicht mit seiner Höchstgeschwindigkeit, aber dafür hat man eben beim Sparflug den Vorteil der vergrösserten Reichweite.



Einfluss des Luftüberschusses auf Leistung, Kraftstoffverbrauch und thermischen Wirkungsgrad (Drehzahl und Ladedruck konstant; jeweils günstigster Zündzeitpunkt)

Abbildung 11.

Der thermische Wirkungsgrad eines Motors und damit sein spezifischer Kraftstoffverbrauch wird besonders auch durch die Erhöhung des Verdichtungsverhältnisses verbessert, wodurch man gleichzeitig eine wesentliche Leistungssteigerung erzielt. (Abb. 12) Man hat heute bei Ottomotoren Verdichtungsverhältnisse bis zu etwa 1 : 8, was wohl die wirtschaftliche Grenze darstellen dürfte. Im Interesse eines wirtschaftlichen Verhältnisses zwischen Leistung und Gewicht eines Motors scheinen noch höhere Verdichtungsverhältnisse nicht mehr zweckmässig, da oberhalb dieser Grenze der thermische Wirkungsgrad und die Leistung nicht mehr verhältnismässig

mit dem Verdichtungsverhältnis zunehmen, der Höchstdruck jedoch noch stark ansteigt.

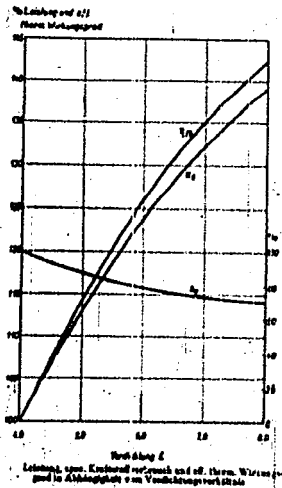


Abbildung 12.

Mit zunehmendem Verdichtungsverhältnis steigen auch die Verdichtungsendtemperaturen und damit die Temperaturen des unverbrannten Restgemisches im Motor, sodass leicht Klopfen eintritt. Es ist bekannt, dass sich der mittlere Nutzdruk und damit die Leistung eines Motors stärker durch Überladung, also durch Erhöhen des Einlassdruckes, als durch Anwendung eines höheren Verdichtungsverhältnisses bei einem Kraftstoff einer bestimmten Klopfestigkeit steigern lässt, weil in ersterem Fall die Temperatur des unverbrannten Restgemisches niedriger ist.

Zur Erläuterung des mittleren Nutzdrukkes - er wird auch häufig als mittlerer effektiver Kolbendruck  $p_{me}$  bezeichnet und ist ein Mass für die erzielbare Motorleistung - ist in Abb. 13 ein Diagramm dargestellt, das den Druckverlauf in einem Ottomotor wiedergibt. Nach rechts ist der Kolbenweg oder auch der durch den hin- und hergehenden Kolben bestrichene Zylinderhubraum aufgetragen, nach oben der bei der entsprechenden Kolbenstellung im Verbrennungsraum herrschende Druck. Die ausgezogene Linie gibt den

theoretischen Druckverlauf wieder, die gestrichelte Linie den tatsächlichen, den man z.B. erhält, wenn man den Druckverlauf durch einen Indikator aufzeichnen lässt.

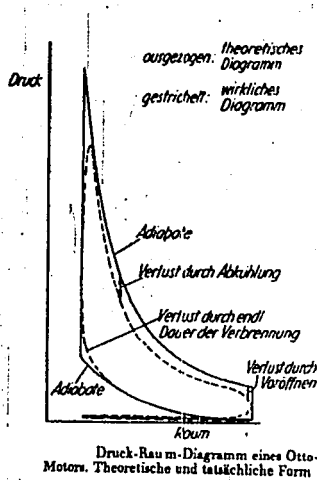


Abbildung 13

Bei der Abwärtsbewegung des Kolbens wird das Kraftstoff-Luftgemisch angesaugt und man hat daher einen kleinen Unterdruck unter 1 at; geht der Kolben nach oben, so wird das Gemisch adiabatisch verdichtet auf etwa 10 bis 15 at, dann setzt die Zündung ein und der Druck steigt bis zu einem Höchstdruck von etwa 35 at beim Automotor, beim Überlade-Flugmotor bis zu einem Druck von 60 und 70 at; beim Abwärtsgang des Kolbens expandieren die Verbrennungsgase adiabatisch bis zum Öffnen der Auslassventile, um dann beim Ausschleiben der Verbrennungsgase wieder etwa auf Atmosphärendruck abzusinken. Die in dem Diagramm dargestellte Fläche ist ein Mass für die vom Motor verrichtete Arbeit und also - auf die Zeit bezogen - auch für die Motorleistung. Verwandelt man diese Fläche in ein Rechteck, bei dem die Grundlinie dem Kolbenhub entspricht, dann ergibt die obere Begrenzungslinie den während der 4 Takte, also einschliesslich des Ansaug- und Ausschubtaktes, auf den Kolben des Motors wirkenden mittleren indizierten Kolbendruck in at an. Der mittlere effektive Kolbendruck  $p_{me}$  ist etwas kleiner

als der mittlere indizierte Kolbendruck  $p_{mi}$ , da er sich nicht auf die Innenleistung  $N_i$  des Motors (Indikatorleistung), sondern auf die an der Motorwelle zur Verfügung stehende nutzbare Leistung bezieht. Diese Nutzleistung oder effektive Leistung  $N_e$  ist gleich  $N_i - N_R$ , wobei die Reibungsleistung  $N_R$  zur Überwindung der Reibung (z.B. der Kolben in den Zylindern, der Kurbelwelle in den Lagern) sowie für den Antrieb der Hilfsapparate, wie Magnet, Wasserpumpe, Ölpumpe, Kraftstoffpumpen, Steuerung der Ventile usw. aufgebracht wird. Diese Reibungsleistung  $N_R$  beträgt beispielsweise 10 % der indizierten Leistung  $N_i$ . Der mittlere effektive Druck beträgt bei Automotoren 8 - 10 at, bei Flugmotoren kann er beim Start bis zu 15 at und noch mehr betragen. Der mittlere Nutzdruck liegt um so höher, je höher das Verdichtungsverhältnis des Motors ist oder je höher der Motor aufgeladen wird, je grösser also die Füllung des Motors ist.

Ausser der Erhöhung des mittleren Nutzdruckes im Motor durch Erhöhen des Ladedruckes und des Verdichtungsverhältnisses, gibt es noch verschiedene andere Wege, um die Leistung des Motors zu steigern. Diese Möglichkeiten sind aus der Leistungsformel zu ersehen:

$$N_e = \frac{p_{me} \cdot V_H \cdot z \cdot n}{900}$$

In dieser Formel bedeuten:  $N_e$  die Nutzleistung in PS,  $V_H$  das Zylinder-Hubvolumen in Ltr.,  $z$  die Zahl der Zylinder,  $n$  die Drehzahl des Motors in U/Min; 900 ist eine Rechenkonstante für Ottomotoren, die nach dem Viertaktverfahren arbeiten, bei Zweitaktmotoren ist diese Konstante 450.

Wie der mittlere Nutzdruck  $p_{me}$  gesteigert werden kann, wurde eben gezeigt. Es bleibt nun die Möglichkeit, das Hubvolumen  $V_H$  der Zylinder zu vergrössern, indem man Zylinder von grösserem Durchmesser verwendet. Aus der Abb. 14 ist jedoch zu ersehen, dass die Klopfgefahr für einen gegebenen Kraftstoff umso grösser wird, je grösser das Hubvolumen je Zylinder ist. Eine Vergrösserung des Zylindervolumens von 1 Ltr. auf 4 Ltr. setzt z.B. die bis zum Eintritt des Klopfens zulässige Verdichtungszahl von 7,2 auf 5,7



herab. Dies würde auch etwa bedeuten, dass von zwei Zylindern mit gleichem Verdichtungsverhältnis, von denen der eine 1 Ltr., der andere 4 Ltr. Inhalt hat, der grössere Zylinder einen Kraftstoff benötigt, der um etwa 20 OZ. besser ist als der für den kleineren Zylinder, also dass der kleinere Zylinder beispielsweise mit einem Kraftstoff der MOZ. 70 auskommt, während der grössere einen Kraftstoff mit der MOZ. 90 benötigt. Umgekehrt kann man mit einem gegebenen Kraftstoff von einer bestimmten Klopfestigkeit aus einem kleinen Zylinder eine wesentlich höhere Leistung herausholen als aus einem grossen Zylinder; so ermöglicht z.B. ein 1 Ltr.-Zylinder eine Literleistung bis zu 60 PS, während aus einem 4 Ltr.-Zylinder gleicher Konstruktion mit dem gleichen Kraftstoff nur etwa 40 PS/Ltr. herausgeholt werden können. Die bessere Klopfestigkeit des kleineren Zylinders ist dadurch zu erklären, dass die Oberfläche je Volumeneinheit des Verbrennungsraumes beim kleinen Zylinder wesentlich grösser ist als beim grossen und damit die Kühlung wesentlich besser. Je grösser die Zylinder eines Motors sind, desto kleiner wird auch das Leistungsgewicht des Motors. So wiegt z.B. ein 30 Ltr.-Motor mit 10 Zylindern zu je 3 Ltr. etwa 600 kg, dagegen mit 30 Zylindern zu je 1 Ltr. etwa 900 kg. Es gibt hier ein Optimum und als günstigste Zylindergrösse hat sich in den letzten Jahren etwa der 2 Ltr.-Zylinder durchgesetzt.

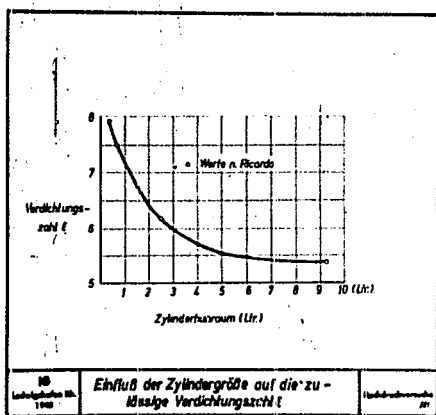


Abbildung 14.

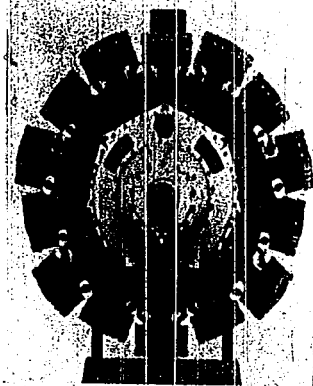
Man darf nun nicht schliessen, dass nur die Zylindergrösse allein von entscheidendem Einfluss auf das Klopfverhalten der Kraftstoffe ist. Zylinder gleichen Inhalts können ganz wesentliche Unterschiede in ihren Kraftstoffansprüchen aufweisen, da die Klopfneigung eines Zylinders in hohem Masse von der Konstruktion des Verbrennungsraumes und der ihn einschliessenden Teile abhängt, insbesondere von einer guten Kühlung. Auf diese Fragen soll jedoch, wie schon anfangs erwähnt, in einem späteren Referat eingegangen werden.

Kehren wir nun zu der Formel für die Berechnung der Motorleistung zurück, so kommt als weiteres Mittel zur Leistungssteigerung die Erhöhung der Drehzahl in Frage. Während man früher die Motoren etwa mit der gleichen Drehzahl wie die Luftschraube umlaufen liess, die im allgemeinen zwischen 1500 und 2000 Umdr./Min. liegt, haben heute fast alle grösseren Motoren Drehzahlen zwischen 2000 und 3000 Umdr./Min. Die Folge davon ist, dass man ein Untersetzungsgetriebe braucht von verhältnismässig hohem Gewicht, da die Luftschrauben nur mit einer beschränkten Drehzahl laufen können. Dies hat seinen Grund darin, dass die Propellerspitzen bereits nahezu mit der Schallgeschwindigkeit umlaufen, bei der sich die normale Vortriebswirkung stark verringert. Ein Ausweg ist in gewissen Grenzen durch Vergrösserung der Propellerblattzahl möglich und neuerdings durch die Verwendung von gegenläufigen Luftschrauben.

Mit der Drehzahl von 3000 Umdr./Min. scheint man bei den grossen ventilgesteuerten Motoren schon bei einer gewissen Grenze angekommen zu sein. Während man bei Automotoren mittlere Kolbengeschwindigkeiten von 5 bis 11 m/s hat, liegen diese bei den heutigen Flugmotoren um mehr als 50 % höher bei 10 bis 14 m/s. Die spezifischen Beanspruchungen sind daher bei Flugmotoren mehrfach so hoch wie bei Automotoren. Mit der Steigerung der Drehzahl nehmen die konstruktiven und die werkstoffmässigen Schwierigkeiten immer mehr zu. Ganz besonders treten aber mit einer weiteren Drehzahlsteigerung Schwierigkeiten hinsichtlich der Ventilsteuerung auf, da bei den Ventildgewichten grösserer Motoren, die bis zu 0,5 kg

wiegen, die auftretenden Kräfte nicht mehr beherrscht werden können und eine einwandfreie Steuerung nicht mehr möglich ist. Man muss daher bei einer weiteren Drehzahlsteigerung von der Ventilsteuerung abgehen und zum Schiebermotor übergehen, auf den noch kurz eingegangen werden soll.

Die Entwicklung des Schiebermotors wurde hauptsächlich von der englischen Firma Bristol betrieben und sie hat heute schon recht brauchbare Konstruktionen herausgebracht. So sind z.B. in dem grossen 4-motorigen Bomber "Short Stirling" luftgekühlte 14 Zylinder-Doppelsternmotoren Bristol "Hercules" eingebaut. Ein solcher Motor ist in Abb. 15 dargestellt.



Laufzylinder 14 Zyl.-Doppelsternmotor Bristol „Hercules“

Abbildung 15

Schon äusserlich fällt seine einfache Form auf, es fehlen die Stosstangen zur Betätigung der Federventile. Der Zylinderkopf lässt sich äusserst einfach ausbilden mit einer idealen Gestalt des Verbrennungsraumes, sodass der Schiebermotor äusserst klopfest ist. Er ermöglicht auch eine bessere Füllung des Verbrennungsraumes als der ventilgesteuerte Motor und hat daher auch eine etwas höhere Leistung. Auch der Durchmesser des schiebergesteuerten Sternmotors ist etwas geringer als der der üblichen Sternmotoren, was für die Sichtverhältnisse nicht ohne Bedeutung ist. Der Schiebermotor hat also für die Zukunft die besten Aussichten. Auch wir in Deutschland haben schon viel Arbeit in die

Entwicklung von Schiebermotoren hindingesteckt; ob jedoch bald damit zu rechnen ist, dass ein betriebsreifer Motor herauskommt, ist nicht bekannt.

Als letzter Weg der Leistungserhöhung bleibt noch die Vergrößerung der Zylinderzahl. Koch vor wenigen Jahren kannte man höchstens Sternmotoren mit 9 Zylindern und Reihenmotoren mit 12 Zylindern. Heute sind schon Doppelsternmotore mit 14 oder 18 Zylindern eingesetzt und flüssigkeitsgekühlte 24 Zylinder-Motoren treten mehr und mehr in Erscheinung. Ohne Zweifel wird die Zahl der Zylinder, wenn man in absehbarer Zeit Leistungen von 3 000 PS und noch mehr verlangt, weiter anwachsen, solange wir keine anderen Möglichkeiten haben, die Motorleistung zu erhöhen. Ein Bild von einem vielzylindrigen Reihenmotor, wie ihn die Zukunft vielleicht bringen wird, zeigt die Abbildung 16, einen luftgekühlten Motor mit 5 Reihen zu je 6 Zylindern, also einen 30 Zylinder-Motor. Vom Standpunkt des Kraftstoffs aus gesehen, haben wir besonderes Interesse, dass es den Motorenbauern gelingt, bei diesen vielen Zylindern auch eine gleichmässige Kühlung zu ermöglichen.

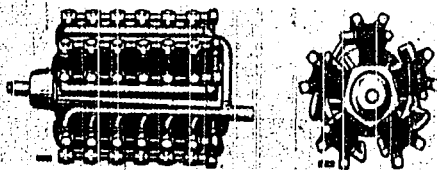


Abbildung 16.  
Luftgekühlter 30-Zylinder-Motor.

Zum Schluss möchte ich nun nicht versäumen, noch darauf hinzuweisen, dass es ausser dem in meinen Ausführungen gezeigten, gewissermassen "normalen" Entwicklungsweg der Motoren auch noch andere neue Wege gibt, auf denen man zu höheren Motorleistungen und Fluggeschwindigkeiten gelangen kann. Ich möchte hier besonders auf die Möglichkeiten hinweisen, die sich bei der Anwendung neuer in der Entwicklung befindlicher Arbeitsverfahren oder des Strahlenantriebs ergeben.

*J. Sch.*

L i t e r a t u r .

- G.Bock, Probleme des Flugzeugbauens in der Gegenwart, Luftwissen 9 (1942) S.6/16.
- F.Gossiau, Flugmotoren, Z.d.V.D.J. 82 (1938), S.334.
- E.Heinkel, Die Erhöhung der Geschwindigkeit der Flugzeuge in den letzten Jahren, Vortrag vor der Lilienthalgesellschaft für Luftfahrtforschung, 12. Oktober 1936.
- J.Gasterstädt, Vom Junkers-Flugdieselmotor, Vortrag vor der Lilienthalgesellschaft für Luftfahrtforschung, 13.Okt. 1936,
- F.A.F.Schmidt, Verbrennungsmotoren, Verlag Jul.Springer 1939, Berlin,
- H.R.Ricardo, Einige Fragen der Flugmotorenentwicklung, Vortrag vor der Lilienthalgesellschaft für Luftfahrtforschung, 12.Oktober 1937,  
Der Fortschritt des Verbrennungsmotors und seiner Kraftstoffe, Sonderdruck aus Shell Aviation News, Nr.57, März 1936,  
Schnellaufende Verbrennungsmotoren, Jul.Springer 1932, Berlin.
- F.R.Banks, Aviation Fuels and Engines, Vortragsabdruck der S.A.E. vom 7.Juni 1939.  
Moteurs d'aviation modernes et carburants, Paris 1937, Librairie-imprimerie Gauthier-Villars; Vortrag gehalten am 8.1.37 in London.
- A.H.R.Fedden, The future of the Air-cooled Engine; Vortrag vor der Royal Aeronautical Society vom 18.2.37.
- D.R. Pye, Metallkunde und der Flugmotor, Shell aviation News, Nr.84, Juni 1938.  
Die Brennkraftmaschinen, Verlag Jul.Springer 1933, Berlin.
- O.Kurtz, Jahresbericht 1933 der Motoren-Abteilung der DVL, Sonderdruck aus dem Jahrbuch 1933 der DVL, Verlag R.Oldenburger, München und Berlin.
- H.Ide, Über die Bauformen der Flugmotoren, Flug u.Werft, Folge 8 (1937) S.57/61.

TITLE PAGE

21. Über den Kolloidchemischen Aufbau  
der Asphalte.  
The colloidal structure of  
asphalts.

Frame Nos. 169 - 175

Zurück an  
Vorlesung Dr. Dr. Pfla

(21) Über den Kolloidchemischen Aufbau der Asphalte.  
Kolloquium 6.12.1941.

Wenn man die Literatur über Asphalte zurückblättert etwa bis zum Beginn dieses Jahrhunderts, so findet man ein völliges Durcheinander in der Nomenklatur. Mitunter ist in den veröffentlichten Arbeiten die Rede von Asphalten, Asphaltiten, dann wieder von Pechen, Erdpechen, Teeren, Bergteeren, ferner von Bitumina, Asphaltbitumina und schliesslich wird die Verwirrung durch die Einführung fremdsprachiger Ausdrücke wie Pitch, Tar, Residue, Goudron, Brai noch vergrössert.

Nach dem Weltkrieg setzten dann Bestrebungen ein, die in erster Linie von der amerikanischen und deutschen Erdölchemie ausgingen, um in diese Sprach- und Begriffsverwirrung Ordnung zu bringen. Sie führten dazu, dass man heute im allgemeinen zwei grosse Gruppen von Asphalten unterscheidet: einmal die natürlichen Asphalte, d.h. diejenigen Asphalte, die die Natur bereits gebildet hat, und ferner die künstlichen Asphalte, bei denen der Asphalt durch thermische Einwirkung auf kohlenstoffhaltige Materialien wie Öl, Kohle, Schiefer, Holz u.dgl. erst gebildet wird.

Im folgenden ist eine Tabelle angegeben, die aus dem Buch von Marcusson "Die natürlichen und künstlichen Asphalte" entnommen ist:

Einteilung der Asphalte nach Marcusson 1

I. Natürliche Asphalte

- a) Eigentliche Asphalte oder Erdpeche
- b) Asphaltite oder Glanzpeche
- c) Asphaltgesteine 1. Asphaltkalle  
2. Asphalt sands

II. Künstliche Asphalte (Teere und Pecher)

- a) Erdölrückstände
- b) Steinkohlenteer und Steinkohlenteerpech
- c) Öl- und Wassergasteer
- d) Braunkohlen- und Schieferteerpech
- e) Kerzenteer und Fettpech
- f) Holzteeer und Holzteeerpech

Man sieht aus dieser Tabelle, dass durch diese Einteilung zwar eine gewisse Ordnung in das Gebiet der Asphalte gekommen ist. Die Ordnung ist jedoch nur eine äusserliche und entspringt keiner chemischen Notwendigkeit, denn die Einteilung der Asphalte erfolgt lediglich nach der Provenienz des Ausgangsmaterials. Für die künstlichen Asphalte würden wir heute die Einteilung anders vornehmen. Wir würden Braunkohlen- und Schieferteerpech nicht in die gleiche Rubrik einsetzen, da die Verschiedenheit der Schiefer bereits untereinander ausserordentlich gross ist und Braunkohle und Schiefer erst recht chemisch sehr

20898



grosse Unterschiede aufweisen. Ferner hätten wir heute Bedenken, einen Steinkohlenteer oder einen Holzteer, d.h. Stoffe mit sehr grossen Ölmengen, in ihrer Gesamtmenge schlechthin als künstliche Asphalte zu bezeichnen.

Was nun den chemischen Aufbau der Asphalte betrifft, so herrschte lange Zeit die Auffassung vor, dass Asphalte einheitliche, hochmolekulare, schwefel- und sauerstoffhaltige Stoffe sind, die im Öl molekular gelöst sind. In früheren Literaturstellen wurde bisweilen dem Schwefel eine wichtige asphaltbildende Eigenschaft zugeschrieben. Man nahm an, dass hoher S-Gehalt auf eine hoch asphaltische Struktur des Asphaltbitumens schliessen lasse. Eine Zusammenstellung des S-Gehaltes der verschiedenen Asphalte zeigt jedoch, dass der S-Gehalt der natürlichen Asphalte im allgemeinen zwar höher ist als der von künstlichen Asphalten. Es gibt jedoch - wie die folgende Tabelle zeigt - sehr wichtige Ausnahmen hiervon, sodass eine Abhängigkeit von asphaltischer Struktur und S-Gehalt nicht anzunehmen ist.

Schwefelgehalt von Asphalten

Naturasphalte		Asphaltbitumina	
Syrischer Asphalt	8,5 %	Rumänisches	0,6 %
Glasspech von Cuba	7,4 %	Folgisches	1,0 %
Selenizza Asphalt	7,6 %	Argentinisches	0,6 %
Berauda	4,6 %	Kalifornisches	1,4 %
Trinidad	6,7 %	Texas	2,7 %
Gilsonit	ca. 1,0 %	Venetolisches	3,2 %
Kanjak	1,0 %	Mexicanisches	5,1 %

Kurz vor dem Weltkriege begannen die Arbeiten über die Zerlegung der Asphalte mit Hilfe von selektiven Lösungsmitteln. Bahnbrechend waren hier besonders die Arbeiten von Richardson, der unter Anwendung von Benzin,  $\text{CCl}_4$  und  $\text{CS}_2$  die Asphalte in folgende Bestandteile zerlegte:

## Asphaltzerlegung nach Richardson

1. Petrolene Leichtes Öl, flüchtig bis  $130^\circ\text{C}$
2. Malthene Nach Verdampfen der Petrolene mit Benzin extrahierbare Anteile
3. Asphaltene Bestandteile unlöslich in Benzin, löslich in kaltem  $\text{CCl}_4$
4. Carbone Bestandteile unlöslich in Benzin und  $\text{CCl}_4$ , löslich in  $\text{CS}_2$
5. Nichtbitumen Unlösliche organische Verbindungen

Eine andere Art der Zerlegung mit selektiven Lösungsmitteln wurde von Marcusson durchgeführt. Bei dieser Zerlegung werden die sauren Bestandteile, die sogenannten Asphaltogensäuren oder deren Anhydride, mit erfasst. Marcusson unterscheidet folgende Stoffgruppen:

Asphaltzerlegung nach Marcusson

- |                       |  |
|-----------------------|--|
| 1. Asphaltogensäuren  | Verseifbare Bestandteile.<br>Lösung des Asphalts in Benzol,<br>Ausfällung der neutralen<br>Asphaltbestandteile mit Alkohol |
| 2. Asphalene          | Bestandteile, die nach Ab-<br>trennung der Asphaltogensäuren<br>mit Normalbenzin ausfallen                                 |
| 3. Erdölharze         | in Normalbenzin lösliche Be-<br>standteile, die von Fullererde<br>adsorbiert werden  |
| 4. Olige Bestandteile | durch Benzol extrahierbar  |

Wir hatten hier in Lu 558 seinerzeit eine andere Art der Zerlegung von Asphalten übernommen, nämlich im wesentlichen die von Suida und Pöhl vor etwa 6 Jahren empfohlene Arbeitsweise, bei der die Asphalte in folgende Stoffe zerlegt werden:

Erdöl	}	in Pentan löslich
Ölharz		
Asphaltharze	}	in Pentan unlöslich
Asphaltene		
Carbene		
Carboide		

Da diese Zerlegungsmethode sehr zeitraubend ist, - eine Analyse dauert etwa 2 Tage - ist das verkürzte Verfahren nach Suida und Metz bei uns eingeführt worden.

Die Zerlegung der Asphalte in bestimmte Stoffgruppen bedeutete zwar einen wesentlichen Fortschritt auf dem Gebiete der Asphaltchemie. Die Zerlegung besagt jedoch nur, dass man diese und jene Stoffgruppen aus den Asphalten abtrennen kann, sie sagt hingegen nichts darüber aus, wie die Asphalte chemisch aufgebaut sind, denn - das muss nachdrücklich betont werden - wenn man einmal einen Asphalt mit selektiven Lösungsmitteln in die einzelnen Stoffgruppen zerlegt hat, so lässt sich der ursprüngliche Asphalt aus den einzelnen Teilen nicht mehr aufbauen.

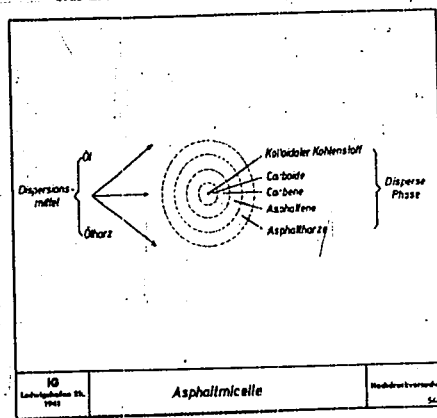
Es war nun den kolloidchemischen Arbeiten Nellensteyns vorbehalten, insbesondere unter Berücksichtigung der Dispersoidlehre, neue Vorstellungen über den chemischen Aufbau der Asphalte zu bringen.

Nach der Dispersoidlehre nennt man ein System, in dem zwei Phasen gleichmässig und innig miteinander vermischt sind, ein disperses System. Den zerteilten Stoff nennt man die disperse Phase,

das Verteilungsmittel das Dispersionsmittel. Je nach der Grösse der verteilten Phase unterscheidet man zwischen grobdispenser, kolloiddisperser und molekulardispenser Phase oder zwischen Mikronen, Ultra- oder Submikronen und Amikronen. Ein besonderes System eines kolloiddispersen Systems liegt dann vor, wenn an der Oberfläche der kolloiddispersen Phase andere Bestandteile angezogen sind. Man nennt ein solches System eine Micelle.

Die Anwendung der kolloidchemischen Lehre auf den Bau der Asphalte führt nun zu der Vorstellung, dass ein Asphalt aus einer kolloidalen Lösung fein verteilter Kohleteilchen besteht, die an ihrer Oberfläche Schutzkörper adsorbiert haben. Die Schutzkörper bestehen aus hochmolekularen, harzartigen Verbindungen, die wir gemäss der Zerlegung mit selektiven Lösungsmitteln als Carboide, Carbene, Asphalthene und Asphaltharze bezeichnen. Kolloidales Kohleteilchen und Schutzkörper stellen eine Micelle dar, die in der öligen Flüssigkeit kolloidal verteilt ist. Zu bemerken ist hierbei, dass der kolloidale Kohlenstoff nichts zu tun hat mit dem sogenannten freien Kohlenstoff in Teeren, der im wesentlichen aus russartigen Verbindungen besteht und durch Filtrieren aus dem Teer entfernt werden kann.

Die Vorstellung vom Aufbau der Asphaltmicelle ist im folgenden Schema dargestellt.



Wenn man nun die kolloidale Auffassung vom Bau der Asphalte auf die oben beschriebene Zerlegung von Asphalten anwendet, so kommt man zu folgendem Ergebnis:

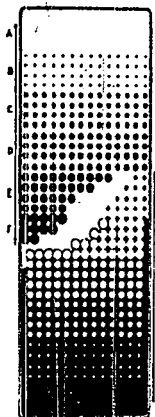
Kolloidaler Aufbau der Asphalte

Erdöl	} Öliges Medium
Ölharze	
Asphaltharze	Kohlenstoff mit Schutzkörpern
Asphaltene	" mit weniger "
Carbene	" mit sehr wenig "
Carboide	" " " " "

Was leistet nun diese kolloidchemische Auffassung?

Die Theorie hat einmal durch Versuche Nellensteyns eine starke Stütze gefunden. Er hat Retortenkohle elektrisch in Gegenwart von Schutzkörpern, d.h. Harzen, zerstäubt, und dabei ist es ihm gelungen, Asphalte synthetisch herzustellen.

Weiterhin liefert die Auffassung von dem kolloidchemischen Aufbau der Asphalte eine anschauliche Vorstellung über die Gewinnung von Asphalt durch Destillation von asphalthaltigen Ölen, wie aus der folgenden Abbildung hervorgeht:



Die schwarzen Punkte und Flächen stellen die Asphaltmicellen dar, die weissen Punkte und Flächen das ölige Medium. Im Gebiet A sind die Asphaltmicellen in sehr geringer Menge und einem sehr grossen Verteilungsgrad vorhanden. Dieses Gebiet entspricht ungefähr

dem Rohöl. Bei der Destillation wird das Öl eingedickt, dabei wird die Konzentration des öligen Mediums verringert, gleichzeitig nimmt die Konzentration und die Teilchengrösse der Asphaltmicelle zu<sup>1)</sup> und erreicht das Gebiet der kolloiddispersen Grösse. Die allmähliche Vergrösserung der Micellen wird durch die Gebiete B, C, D und E veranschaulicht, die die dispersen Systeme der weichen bis mittelharten Asphaltbitumina darstellen. Weitere Verminderung der öligen Phase verursacht eine weitere Verminderung der Abstände der Micellen voneinander und führt demgemäss zu Zusammenballungen der Asphaltmicellen (Gebiet F).

Damit kommen wir in den Bereich der harten Asphalte und der Phasenumkehr. Die Micellenaggregate werden so gross und ihre Anzahl steigt bis zu einer Masse, dass sie untereinander verschmelzen, wobei die Asphaltmicellen zur zusammenhängenden Phase, die öligen Bestandteile aber zur dispersen Phase werden (Bereich V, W, X, Y). Wenn der Prozess genügend weit fortgesetzt wird, wird das System schliesslich im wesentlichen nur noch aus Asphaltmicellen bestehen (Gebiet Z). In das zuletzt geschilderte Gebiet V bis Z sind die harten hochschmelzenden Asphaltbitumina und die Asphaltite einzureihen.

Es erhebt sich nun die weitere Frage, ob man mit der geschilderten Anschauung über den kolloidalen Aufbau der Asphalte auch die chemischen und physikalischen Eigenschaften der Asphalte erklären kann. Es gibt bekanntlich Asphalte mit niedrigem Schmelzpunkt, die eine auffallend starke Sprödigkeit besitzen und es gibt andererseits Asphalte, die einen hohen Erweichungspunkt aufweisen und eine grosse Streckbarkeit besitzen.

Die Ursache in dem verschiedenen Verhalten kann nun weder in dem kolloidalen Kohlenstoff, noch in dem öligen Medium liegen, sondern allein in der Schutzsubstanz, denn aus kolloidal verteiltem Kohlenstoff und einem dickflüssigen Mineralöl kann man kein Produkt von der Art der Asphalte erhalten.

Welchen Einfluss haben nun die einzelnen Stoffgruppen des kolloiden Systems auf die Eigenschaften des Asphalttes?

Bezüglich des Einflusses des öligen Mediums auf den Asphalt gilt folgendes: Jeder Asphalt enthält - wie oben schon ausgeführt - auch Ölanteile. Beispielsweise enthalten einige typische natürliche Asphalte folgende Mengen:

	Mexikobitumen %	Trinidadbitumen %	Galbit. %
Ölanteile	28,2	23,0	31,9
Ölharze	19,4	22,0	23,4
Asphalharze	34,5	37,0	16,0
Hartasphalt	14,5	14,0	24,5
Verlust	3,4	4,0	4,2

Die Menge des Öles, d.h. des Dispersionsmittels, ist nur insofern von Bedeutung, als sie die Härte des Asphalttes bestimmt. Im allgemeinen gilt: harte Asphalte enthalten viel Dispersionsmittel, weiche Asphalte wenig Dispersionsmittel. Man kann aus ei-

1) Zwischen Dispersionsmittel und disperger Phase herrscht ein Gleichgewicht. Beim Eindampfen wird ein Teil gelöster Harze zusätzlich von der Micelle adsorbiert.

nen harten Asphalt einen weichen Asphalt herstellen, indem man die Menge des Dispersionsmittels vermehrt, d.h. indem man dem Asphalt Öl zusetzt. Man bezeichnet diesen Vorgang als Fluxen.

Bezüglich des Einflusses der Ölharze kann man folgendes sagen: Wie aus den obigen Tabellen ersichtlich, befinden sich die Ölharze bei der Asphaltzerlegung mit selektivem Lösungsmittel in dem öligen Medium, d.h. sie stehen hinsichtlich ihres Verhaltens gegenüber selektiven Lösungsmitteln dem Erdöl näher als den Asphaltharzen, denn sie können mit den angewandten selektiven Lösungsmitteln nicht ohne weiteres vom Erdöl abgetrennt werden. Erst mit Hilfe von Stoffen von grosser Oberfläche, z.B. Fullererde, können die Ölharze vom Erdöl isoliert werden. Die Ölharze stellen jedoch insofern das Bindeglied zwischen dem öligen Medium einerseits und den Asphaltharzen, Carbenen und Carboiden andererseits dar, als durch sie der Asphaltcharakter, insbesondere die wichtige Eigenschaft der Streckbarkeit (Duktilität) gewährleistet wird. Wären einerseits nur das ölige Medium und andererseits nur die Asphaltharze vorhanden, so läge kein streckbarer Asphalt, sondern allenfalls eine salbenartige Mischung von Asphaltharzen in Öl vor.

Der Einfluss der Asphaltharze und des Hartasphaltes auf den Asphalt ist folgender.

Asphaltharze und Hartasphalte sind nach der Isolation spröde und splittrige Stoffe, die im allgemeinen keinen Schmelzpunkt haben, sondern beim Erhitzen sintern. Wenn man sie thermisch nicht zu stark gequält hat, vermögen sie Flüssigkeiten unter Volumenvergrößerung aufzunehmen, d.h. sie quellen. Es ist jedoch sehr schwer, sie in völlige Lösung zu bringen, auch nicht unter Anwendung von guten Lösungsvermittlern wie Pyridin und Schwefelkohlenstoff. Sie sind die Bausteine der Micelle. Sind sie in grosser Menge vorhanden, so ist das spez. Gewicht des Asphaltes hoch. Hohes spez. Gewicht zeigt also einen hohen Gehalt an Asphaltmicellen an.

Wieweit sie neben den Ölharzen den Erweichungspunkt und die Streckbarkeit des Asphaltes beeinflussen, ist nicht bekannt.

Es wurden am Schluss der Ausführungen eigene Arbeiten erwähnt, die seinerzeit in Lu 558 ausgeführt worden waren. Bezüglich dieser Arbeiten sei auf die Aktennotiz vom 22.8.1941 (191401) verwiesen.

*W. J. J. J.*

TITLE PAGE

22. Arbeitsweisen zur Kennzeichnung und  
Aerlegung von Asphalten.  
Methods for the characterization  
and analysis of asphalts.

Frame Nos. 176 - 182

Kolloquium

über:

22) Arbeitsweisen zur Kennzeichnung und Zerlegung von Asphalten.

*aus Suida u. Klotz, Kolloquium XXXV 4.30 (1939) 5. Band 1. Teil 1. Aufl.*  
Mangelhafte Kenntnis über Natur und Zusammensetzung der Asphalte.  
Chem. nachweisbar: saure, verseifbare und andere C<sub>2</sub>-Verbindungen;  
S-Verbindungen, neben Kohlenwasserstoffen, über deren Zusammensetzung  
keine bestimmten Vorstellungen bestehen. Daher meist phys. Daten  
(Spez. Gew., Viskosität) zur Kennzeichnung herangezogen. Fraktionierte  
Auflösung und Ermittlung der Grösse der Fraktionen.  
Diese Daten der Kennzeichnung geben kein vollständiges Bild über die  
Verwendbarkeit der Asphalte. Sie bezeichnen nur einen gegebenen Zu-  
stand der Asphalte.

Um Schlüsse auf Veränderung der Asphalte sowie Haltbarkeit zie-  
hen zu können, ist eine Zerlegung nötig.

Auf diesem Gebiete sind von einer grossen Anzahl Forschern sehr viele  
Versuche und Untersuchungen angestellt worden. Einer der ersten war  
Richardson, der eine Zerlegung in:

- Petrolene - verflüchtigbar
- Malthe - mit Pi extrahierbar
- Asphaltene - C Cl<sub>4</sub> " "
- Karbene - in C S<sub>2</sub> löslich
- Nichtbitumen

vornahm. Andere nahmen wieder andere Lösungsmittel, und schliesslich  
kam ein neuer Gedanke herein durch Anwendung von Adsorptionsmitteln.  
Marcusson und Picard benutzten Aktivkohle und Bleicherde. Suida und  
Kamptner wandten Bleicherde an, und schliesslich war es Pöll, der  
eine Reihe von Lösungsmitteln und Bleicherde benutzte. Er unterschied  
Erdölanteile, Erdölharze, Asphalharze und Hartasphalte (Karbene und  
Karbonide). Die Pöllsche Methode fand viel Anklang und wurde in der  
Literatur als gute und exakte Methode zur Kennzeichnung von Asphalten  
bezeichnet. Um zu zeigen, wie oft die Meinungen und Ansichten wech-  
seln, sei erwähnt, dass Kamptner eine Zeitlang Adsorptionemittel wie-  
der ablehnte und später zusammen mit Maas zu ihnen zurückgriff in  
Form von Aktivkohlen bestimmter Aktivität.

204/15: 1) Karbene: CS<sub>2</sub> lösl. CCl<sub>4</sub> unlösl.  
Karbene: in allen Flüssigkeiten unlösl.