

Nellensteyn wendet sich eindeutig gegen die Auffassung, dass es sich bei den schwerlöslichen Anteilen von Asphalten um Kohlenwasserstoffe in gegenseitiger Lösung handelt. Er bezeichnet Asphalt als kolloides System von dispergierten C in Öl als Dispersionsmittel. Die Erkenntnisse der Zerlegungsmethode vermitteln kaum eine Scheidung der Asphalte in chem. Gruppen. Man kann wohl Asphalte auf ihre Herkunft unterscheiden. Je älter (geologisch genommen) Asphalte sind, um so grösser sind die schwer und schwerst löslichen Bestandteile. Oxydative Veränderungen der Asphalte zeigen sich in der Vermehrung der Hartasphalte, wohingegen oxydativ nicht veränderte natürliche oder ~~straight run~~ *straight run* Asphalte mehr Weichasphalte haben. Auf diese Weise kann man geblasenen Asphalt von Destillations-Asphalt gut unterscheiden. Eine klare Linie ergaben all die eingehenden Untersuchungen insofern als zwischen den Ölanteilen der Asphalte und den schwerlöslichen Anteilen bis zum freien C ein lückenloser Übergang besteht.

Die Molekulargewichte nehmen vom Ölanteil bis zum freien C stetig zu. Das System schreitet von echten Lösungen über die kolloidale Verteilung bis zu den grobdispersen Anteilen gleichmässig fort.

mit Lösungsmittel und Flockungsmitteln
 Sämtliche Zerlegungsmethoden sind in ihrem Ergebnis von Verhältnis der Lösungsmittelmenge zur Menge des Extrahierten abhängig bzw. der Flockungsmittelmenge zur Menge des Auszuflockenden. Ferner besteht eine Abhängigkeit der Ergebnisse vom Verhältnis des Lösungs- oder Flockungsmittels zum Verteilungsmedium des zu extrahierenden oder zu flockenden Anteils. Werden nun aber Lösungs- und ~~Flockungsmittel~~ *Adsorptionsmittel* gemeinsam angewandt, besteht die grössere Wahrscheinlichkeit nicht nur reproduzierbarer Werte, sondern auch streng vergleichbarer Werte verschiedener Asphalte. Denn Adsorptionsgleichgewichte sind wohl stark temperaturempfindlich, aber in weiten Grenzen von der Verdünnung unabhängig.

Es muss durch Abwesenheit von O_2 natürlich jede Möglichkeit der Polymerisation ausgeschlossen werden. Es liegt nicht eine exakte Literatur-Angabe vor, nach der Bleicherde oder Aktivkohle bei Abwesenheit von O_2 polymerisierend wirkt.

sind bei mangelnder Polymerisation

Alle bisher gefundenen und ausgearbeiteten Methoden sind wie auch die von Pöll, zeitraubend und sehr mangelhaft bezw. Reproduzierbarkeit. Es wurde von Suida und Motz eine Methode ausgearbeitet, die durch weitgehende Automatik subjektive Arbeitsfehler verringert, die Arbeitstechnik vereinfacht und viel Zeit erspart.

Methode Suida Motz.

In einer Extraktionshülse (43 x 123 mm) werden 10 g Bleicherde frisch getrocknet eingewogen. Die Hülse wird in die Apparatur ^{nimm durch} und nun 200 ccm CH_2Cl_2 zugegeben. Der Rührkopf wird aufgesetzt und durch Ingangsetzen des Rührers die Erde gleichmäßig in der Hülse verteilt. Die Temperatur wird auf 20° gehalten.

Nun wird 1 g der zu untersuchenden Substanz in ein Glaskölbchen eingewogen und in 30 ccm CH_2Cl_2 gelöst, die Lösung vorsichtig in den Tropfrichter gebracht und von dort innerhalb 1/2 Stunde in den auf 20° gehaltenen Extraktor eintropfen gelassen. Auf diese Weise erfolgt Adsorption durch die Erde vollständig. Nun wird der Rührkolben und Tropfrichter mit CH_2Cl_2 ausgespült und der langsame Zulauf zum Extraktor fortgesetzt bis ein Abheben in den Kolben erfolgt. Durch eine Kapillare dieses Kolbens wird H_2 eingeleitet, einerseits um O_2 auszuschliessen und zum Siedeaugleich. Der Kolben befindet sich in einem Wasserbad. So wird die Extraktion fortgesetzt bei 20° , bis zur Farblosigkeit des aus den Extraktionshülsen laufenden CH_2Cl_2 . Dann wird der Kolbeninhalt in eine Schale gespült, CH_2Cl_2 verdunstet, es hinterbleibt Gemisch Erdölanteil und Erdölharz.

Es wird nun ein neuer Kolben eingebaut und durch eine Kapillare etwa eine Stunde H_2 oder CO_2 geleitet, bis CH_2Cl_2 vertrieben ist. Danach werden 500 ccm Pyridin durch den Tropfrichter langsam einlaufen gelassen und die Extraktion bei 20° mit Pyridin vorgenommen. Das Ölbad muss hierbei auf 180° - 200° gehalten werden. Nach ca. zwei Stunden Extraktionszeit wird der Hauptanteil Pyridin abdestilliert und der Kolbenrückstand mit schwacher HCl gefällt, das Pyridin mit Wasser gut ausgewaschen und den ausgefüllten Asphalt mit Benzol oder CS_2 aufgenommen.

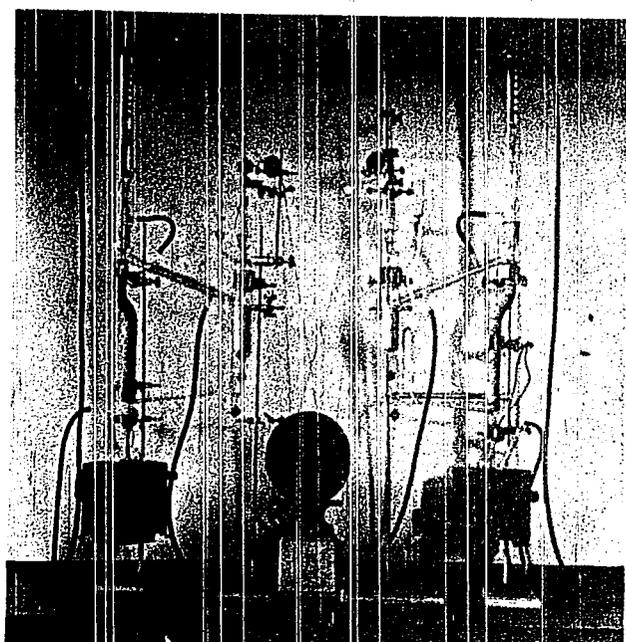
Nach Abdampfen des Lösungsmittels verbleiben Asphaltharze. Nun wird nach Abnehmen eines im Kühler befindlichen Rohres und abermals erfolgter Einfüllung von 300 ccm Pyridin bei 50° extrahiert. Die Aufarbeitung erfolgt wie oben; es hinterbleiben Hartasphalte.

Schilderung der für unsere Versuchsarbeiten entwickelten und abgeänderten Apparatur.

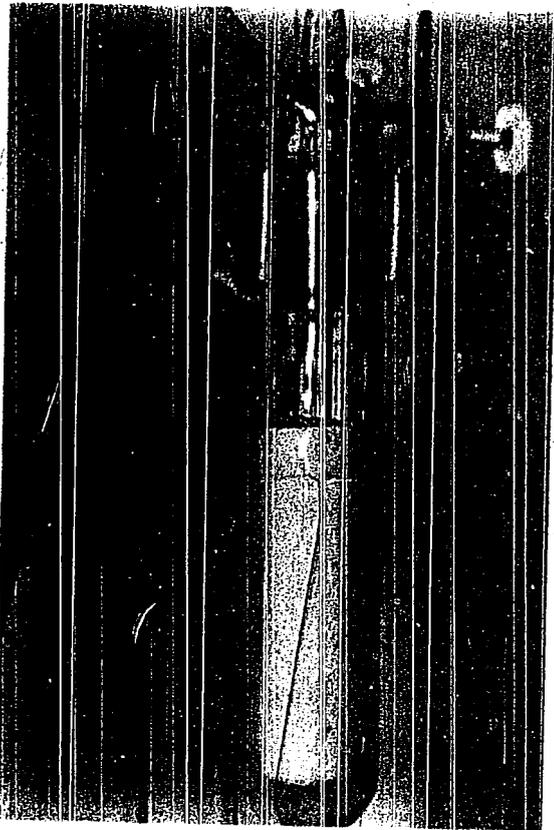
- 1) Aufstellen mit Pzr. 03, 1) zur Trennung des flüchtigen Anteils. Ohne Aufsteiger, nachteilig oder nicht reproduzierbare Werte durch Nachbildung an der Füllvorrichtung.
- 2) Trennung von Öl und Ölharz in nahezu bestimmten auf Grund der Tatsache, dass Ölharz in benzolischer Lösung als Aktivkohleauszug für Benzol adsorbiert wird.

1/10/34

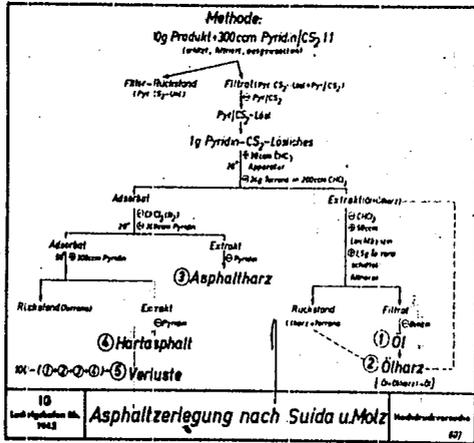
180



181



B



Abzählung	Unlösliches I				S-Asph Ia	Zerlegung Suida u. Motz (Lu)				Zerlegung Schölen								
	Pyridin	CS ₂	CCl ₄	CHCl ₃	CCl ₄	Pyridin	CS ₂	CCl ₄	CHCl ₃	A-Asph	B-Asph	C-Asph	D-Asph					
Lu	128	172	171	204	253	146	175	422	285	181	67	28	12	51	8,3	4,7	898	
Denzyl/Methali	14,0	12,7	18,4	18,0	218	18,3	21,1	447	281	5,8	22,0	24	27	25	4,8	10,1	2,2	210
Schölen	18,5	21,7	20,8	30,8	30,8	21,5	30,3	44,8	30,7	4,6	15,2	1,1	7,4	14	4,0	18,8	18,7	45,9
Gelsenberg	18,5	18,8	21,8	21,5	22,7	14,9	14,7	50,7	24,1	2,5	8,8	1,1	1,9	0,7	1,8	4,4	10,1	84,5

Bemerkungen: A-Asphalt = CHCl₃-Unlöslich - Pyridin-Unlöslich / B-Asphalt = Benzol-Unlöslich - CHCl₃-Unlöslich
 C- = CCl₄ / D- = CCl₄ / Ölschwamm = CCl₄-Löslich - Neutral

IO
 Last-Abgaben Nr. 1943
Asphaltzerlegungen nach Methoden Suida und Motz (Lu) u. Schölen.
 Handbuchsverzeichnis 676

TITLE PAGE

23. Über die Entwicklung der Flugmotoren.
II. Teil. Über die Konstruktion der
Flugmotoren-zylinder unter besonderer
Berücksichtigung der Kraftstoff-
probleme.

The development of airplane
engines. Second part. The
construction of the airplane
engine cylinder with special
consideration of the fuel
problems.

Frame Nos. 183 - 192

Zurück an
Vorzimmer Dir. Dr. Pler

Hochdruckversuche
Lu 558

20.3.1942 De/Bb

(23) Über die Entwicklung der Flugmotoren

II. Teil.

Über die Konstruktion der Flugmotoren-
zylinder unter besonderer Berücksichtigung der
Kraftstoffprobleme.

In meinem letzten Bericht versuchte ich Ihnen einen Überblick über die Maßnahmen zu geben, die man heute anwendet, um die Leistung eines Flugmotors zu erhöhen. Ich zeigte Ihnen auch, wie mit zunehmender Zylindergröße die Ansprüche eines Motors an die Klopfestigkeit des Kraftstoffes größer werden. Andererseits nimmt aber auch das Leistungsgewicht eines Flugmotors mit zunehmender Zylindergröße ab und es hat sich daher in den letzten Jahren eine günstigste Zylindergröße herausentwickelt, die etwa bei 2-3 Ltr. liegt. Ich wies auch schon darauf hin, daß die Zylindergröße nicht allein für das Klopfverhalten eines gegebenen Kraftstoffes ausschlaggebend ist. Es gibt vielmehr noch eine ganze Reihe anderer Faktoren, die von Einfluss auf das motorische Verhalten eines Kraftstoffes sind, wie z.B. das Verdichtungsverhältnis, der Ladedruck, die Ladelufttemperatur, die Motor drehzahl; ganz besonders aber wirkt sich die konstruktive Durchbildung des Verbrennungsraumes und der ihn einschliessenden Teile auf das Klopfen aus. Ebenso, wie man von der Kraftstoffseite her bestrebt ist, die Klopfestigkeit des Kraftstoffes immer mehr zu verbessern, muß der Motorenkonstrukteur versuchen, die Klopfestigkeit des Motors günstiger zu gestalten und damit mit einem gegebenen Kraftstoff eine möglichst große Leistung aus einem Motor herauszuholen, ohne dabei den Motor vergrößern zu müssen.

Von größter Bedeutung für die Klopfestigkeit eines Motorenzylinders ist die konstruktive Ausbildung des Zylinderkopfes, nicht nur auf der äußeren Seite, wo für eine gute und gleichmäßige Kühlung gesorgt werden muß, sondern besonders auch die Gestaltung des Verbrennungsraumes. Den besten Wirkungsgrad der Verbrennung weist im allgemeinen ein Verbrennungsraum auf, dessen Oberfläche im Vergleich zum Rauminhalt klein ist und der daher die geringsten Wärmeverluste an die umgebende Wand hat. Die günstigsten Verhältnisse scheinen also in dieser Beziehung beim kugelförmigen Verbrennungsraum vorzuliegen, ~~wenn auf bereits existierende Übertriebenheiten hingewiesen werden kann~~. Der kugelförmige Verbrennungsraum ist auch hinsichtlich des Klopfens besonders günstig, weil hier keine toten Ecken entstehen können, in denen das durchwirbelte Kraftstoff-Luftgemisch zur Ruhe kommen kann und sich heiße Verbrennungsgase ansammeln, die wie überhitzte Stellen wirken, und das Klopfen begünstigen.

Die Aufrechterhaltung einer guten Durchwirbelung des Gemisches ist deshalb von besonderer Bedeutung, weil von der Wirbelbewegung des Kraftstoff-Luftgemisches die Verbrennungsgeschwindigkeit in grossen Maße abhängt. Große Verbrennungsgeschwindigkeiten sind im Motor nötig, um einerseits hohe Drehzahlen zu ermöglichen und andererseits die Neigung des Kraftstoffes zum Klopfen zu verringern, indem man die Zeit, die das unverbrannte Gemisch sich selbst überlassen bleibt, abkürzt. Die Verbrennungsgeschwindigkeit im Motor beträgt im allgemeinen

201620

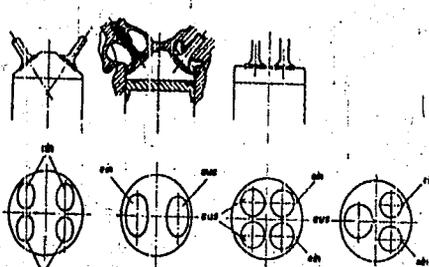
20-30 m/sec., sie ist wesentlich grösser als in ruhenden Gemischen. Bei ruhenden Gemischen in Verbrennungsbomben wurden nur Verbrennungsgeschwindigkeiten von 2-5 m/sec. gemessen. Jedoch konnten auch in Bomben ähnlich grosse Geschwindigkeiten wie im Motor gefunden werden, wenn für eine entsprechend starke Wirbelung gesorgt wurde. Um im Motor die für die Erzielung einer grossen Verbrennungsgeschwindigkeit nötige Durchwirbelung zu erzeugen, läßt man die Luft bzw. beim Vergasermotor das Kraftstoff-Luftgemisch mit einer Geschwindigkeit von 40-60 m/sec durch die Einlassventile in den Verbrennungsraum einströmen. Eine noch höhere Einström-Geschwindigkeit wendet man nicht an, da sonst die Drosselverluste beim Durchströmen der Ventile zu groß würden.

Die Wirbelbewegung des Gemisches hat neben der Steigerung der Verbrennungsgeschwindigkeit auch eine Erhöhung des Wärmeüberganges zur Folge. Sind die Wandtemperaturen niedriger als die des unverbrannten Gemisches, was wohl größtenteils der Fall ist, dann wird die Wirbelung klopfmindernd wirken, andernfalls aber klopfördernd. Je niedriger also die Wandtemperaturen sind, desto geringer ist auch die Neigung zum Klopfen. Wie sehr z.B. durch den Fortfall der heissen Auslassventile, die sich ja während des Betriebes in rotglühendem Zustand befinden, sowie durch eine einfache, ungegliederte Form des Verbrennungsraumes das Klopfen vermindert werden kann, geht aus der hohen Klopfestigkeit des Schiebermotors hervor.

Von besonderer Wichtigkeit ist auch die Lage der Zündkerzen im Verbrennungsraum. Sie sollen so angebracht sein, daß der Flammenweg und damit der zeitliche Ablauf der Verbrennung möglichst kurz ist. Ein großer Flammenweg, d.h. ein grosser Abstand der entferntesten Verbrennungsraumecken von der Zündkerze, erhöht mit der Zeitdauer, in der das Gemisch nach der Verdichtung sich selbst überlassen bleibt, die Wahrscheinlichkeit, daß der Gemisch zum Klopfen kommt. Dies ist besonders dann der Fall, wenn der zuletzt entzündete Teil des Gemisches in der Nähe der heissesten Stelle des Verbrennungsraumes, z.B. am Auslassventil, sich befindet. Die Zündkerzen sollen daher möglichst so angeordnet sein, daß sie in der Nähe der heissesten Stelle sitzen und also die Flammenfront vom heisseren Teil des Verbrennungsraumes zum kälteren fortschreitet. Bei Flugmotorenzylindern bringt man in allgemeinen 2 Zündkerzen an, nicht nur als Sicherheit gegen evtl. Zündstörungen, sondern um ein möglichst rasches Durchbrennen des Gemisches zu erzielen und damit die Klopfgefahr zu verringern.

Wenn man auch den kugelförmigen Verbrennungsraum in der Praxis stets anstreben wird, so läßt er sich schon deswegen nicht vollkommen verwirklichen, weil ja die Kerze in der Mitte des Verbrennungsraumes angebracht werden müßte, was praktisch nicht durchführbar ist. Am günstigsten läßt sich der Verbrennungsraum beim Schiebermotor gestalten, worauf ja schon hingewiesen wurde. Wesentlich schwieriger liegen jedoch die Verhältnisse beim ventiltastenden Motor, bei dem auf einer verhältnismäßig kleinen Fläche außer den Kerzen noch 2 oder meist 3 - 4 Ventile untergebracht werden müssen.

In der Abbildung 1 sind die wichtigsten heute vorkommenden Zylinderkopfformen für Ventilmotoren dargestellt.



Verschiedene Formen von Zylinderköpfen

Abb. 1

Der Zylinderkopf mit dem halbkugelförmigen Verbrennungsraum und 2 Ventilen ist die häufigste Konstruktion in Amerika. Sie ist praktisch bei jedem der in Amerika hergestellten und dort sehr weit verbreiteten luftgekühlten Sternmotoren anzutreffen. Die Konstruktion hat den Vorzug, daß die Zylinder leicht herzustellen und zu bearbeiten sind, sowie eine gute Anbringung der Kühlrippen gestatten. Ein besonderer Nachteil dieser zweiventiligen Ausführung ist aber der Umstand, daß für normale Zylinder von etwa 150 mm ϕ schon sehr grosse Ventile notwendig sind, ein Auslassventil wiegt z.B. bis zu 0,5kg. Dies bedeutet, daß die Drehzahl des Motors wegen der beträchtlichen Ventilmassen nicht besonders hoch sein kann, was natürlich auf Kosten der Leistung geht. Die englische Firma Bristol hat daher den dachförmigen Zylinderkopf für ihre luftgekühlten Motoren entwickelt, der je 2 kleinere Einlass- und Auslassventile hat und daher höhere Drehzahlen erlaubt. Der luftgekühlte Zylinder mit 4 Ventilen bereitet jedoch hinsichtlich der Anbringung der Kühlrippen recht beträchtliche Schwierigkeiten. Bei dem flüssigkeitsgekühlten Motoren hat sich hauptsächlich der flache Zylinderkopf durchgesetzt, mit ein oder zwei Einlassventilen und zwei Auslassventilen. Der flache Kopf ist für den flüssigkeitsgekühlten Motor, wo die Zylinder einer Reihe in einem Block angeordnet sind, besonders geeignet, da sich ein zusammenhängender Kopf, eine einfache Kühlung und ein einfacher Ventilmechanismus ergibt.

Ein besonderes Sorgenkind bei den Flugmotoren sind die Ventile. Bei Kraftstoffen mit höherem Bleigehalt tritt häufig Korrosion der Ventilsitze und Ventilsitzringe auf. Es bildet sich auf der Sitzfläche bei längerem Betrieb ein Niederschlag von Bleisuperoxyd, das die schützende Metalloxydhaut auflöst. Bei längerem Betrieb entsteht auf den Ventilsitzflächen örtlicher Lochfraß und es bilden sich Rinnen, durch welche die heissen Verbrennungsgase hindurchblasen, so-

daß das Ventil überhitzt wird und u.U. verbrennt oder wegschmilzt. Wird der am Ventil eingetretene Schaden nicht rechtzeitig gemerkt, so können als weitere Folgen u.U. schwerste Motorschäden auftreten. Je höher die Ventiltemperatur ist, desto mehr nimmt die Ventilkorrosion zu. Nach Versuchen der englischen Motorenfirma Rolls Royce nimmt die Bleikorrosion der Ventile bei einer bestimmten Temperatur sprunghaft zu.

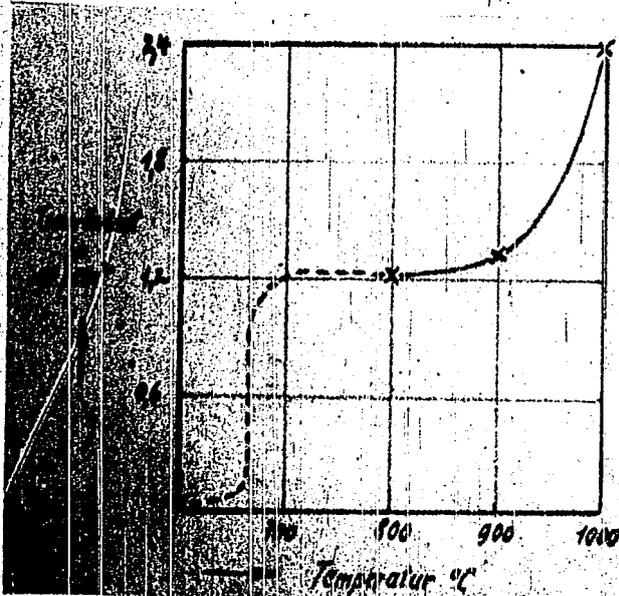
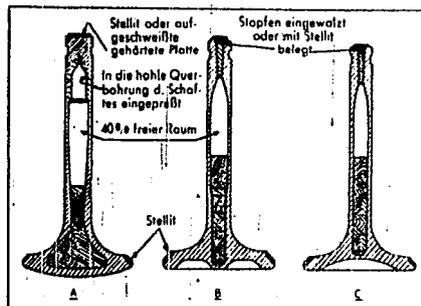


Abb. 2.
Einfluss der Temperatur
auf die Bleikorrosion
der Auslassventile

Abb. 2

Durch Verwendung von gekühlten Ventilen, von besonders widerstandsfähigen Stählen und durch Stellitieren der Ventilsitzflächen ist es gelungen, die Ventilkorrosion weitgehend einzuschränken. In Abb. 3 sind solche gekühlte Ventile dargestellt.



Drei Arten natriumgefüllter Ventile.

Abb. 3

Sie sind hohlgebohrt oder hohlgeschmiedet und teilweise mit Natrium gefüllt. Durch das bei den hohen Temperaturen flüssige Natrium, das in dem Hohlraum hin und hergeschleudert wird, wird die Wärme rascher von dem besonders gefährdeten Ventilteller zum Ventilschaft abgeführt, von wo sie dann weiter über die Ventilführungen weggeleitet werden kann. Auf den Sitzflächen ist eine dünne Lage Stellite, eine besonders widerstandsfähige Legierung mit 26,7 % Chrom und 65 % Kobalt aufgeschweißt. In England soll man mit "Brightray", einer Legierung mit 19,5 % Cr und 76,5 % Ni noch bessere Erfahrungen gemacht haben und versieht auch vielfach den ganzen Ventilteller mit einem derartigen Schutzüberzug. In der Abb. 4 ist ein durch Korrosion beschädigtes Auslassventil dargestellt, von dem ein Teil vollkommen weggebrannt ist.

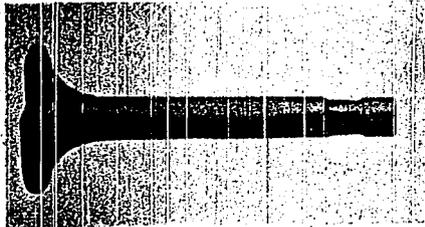


Abb. 3. Verbranntes Auslassventil.

Abb. 4

Ausser dieser sogenannten "Heisskorrosion" der Ventile treten auch in kaltem Zustand der Motoren, wenn gebleite Kraftstoffe verwendet wurden, Korrosionserscheinungen, hauptsächlich an den Laufflächen der Zylinder und an den Ventilschäften auf. Man nimmt an, daß diese Erscheinungen von freiem Brom herrühren, das sich während der Verbrennung bildet und aus dem im Äthylfluid enthaltenen Äthylendibromid stammt. Es bildet sich Bromwasserstoffsäure und man schützt die Motoren gegen diese sogenannte "kalte Korrosion", die besonders bei länger stillstehenden Motoren auftritt, indem man in die Zylinder durch eine Zündkerzenbohrung ein Korrosionsschutzöl einspritzt.

Der Zusatz von Äthylendibromid zum Bleitetraäthyl hat den Zweck, das Blei in eine flüchtige Form überzuführen, sodaß es mit den Abgasen entweicht und sich nicht auf den Verbrennungsraum einschließenden Teilen ablagert. Dies gelingt jedoch nicht vollkommen, wie aus dem Auftreten der Bleikorrosion zu ersehen ist. Die Zusammensetzung des für die Verbleiung von Flugkraftstoffen verwendeten Ethyl-Fluid (1-T-Fluid) ist folgende:

Bleitetraäthyl (TEL) rein	61,42	Gew. %
Äthylendibromid	36,68	"
Äthylendichlorid	-	"
Farbstoff, Petroleum u. sonst.	2,90	"

Auch bei den Zündkerzen können bei längerem Betrieb mit gebleiten Kraftstoffen Störungen eintreten, die auf einen Niederschlag von Bleiverbindungen auf den Kerzenisolatoren zurückzuführen sind; dieser kann leicht zu elektrischem Kurzschluß führen und dadurch das

x) nach anderen Angaben:

20-25% Cr, 50-55 % Co, 9-15% W, Rest Fe.

Überspringen der Zündfunken an den Elektroden verhindern. Diese Ablagerungen an den Zündkerzen bilden sich besonders rasch, wenn die Kerzen zu kalt arbeiten. Der Niederschlag ist hygroskopisch oder wenigstens hält er wegen seiner Porosität die Feuchtigkeit fest. Wenn er keine Feuchtigkeit aufgenommen hat, ist er in kaltem Zustand ein schlechter Leiter, ein besserer jedoch bei hoher Temperatur, bei der ja im allgemeinen Oxyde, Sulfide u.dgl. elektrisch leiten. Es kann also ein Aussetzen der Zündung sowohl in kaltem Zustand durch feuchte Kerzen als auch in heißen Zustände infolge des elektrischen Leitens der Bleiablagerungen eintreten. Auch Korrosionserscheinungen an den Kerzenelektroden treten bei bleihaltigen Kraftstoffen auf. Es ist daher eine gute Kühlung der Kerzen notwendig, zumal ja auch durch glühende Kerzen das Klopfen begünstigt wird.

Der wichtigste der den Verbrennungsraum einschließenden Teile ist der Kolben. Dieser hat die Aufgabe, die Kraft des Verbrennungsdruckes auf die Kurbelwelle zu übertragen und den Verbrennungsraum mittels der federnden Kolbenringe gegen das Kurbelgehäuse abzudichten. Der Kolben ist mechanisch und thermisch den höchsten Beanspruchungen ausgesetzt. So wirkt z.B. auf den Kolben des BMW 132-Motors bei jedem Verbrennungshub eine Last von über 10 Tonnen. Dabei soll der Kolben möglichst leicht sein, um die hin- und hergehenden Massen klein zu halten. Weiterhin soll er aus einem gut wärmeleitenden Material bestehen, damit die von den Verbrennungsgasen übergehende Wärme leicht an die Zylinderwand abgeführt werden kann und die Kolben keine zu hohe Temperatur annehmen. Die Flugmotorenkolben werden daher heute durchweg aus Leichtmetall-Legierungen, die eine hohe Wärmeleitfähigkeit besitzen, hergestellt. Die Kolbentemperaturen bewegen sich im allgemeinen zwischen 200 und 350°C. Auf dem Kolbenboden bildet sich bei längerem Betrieb je nach der Art des verwendeten Kraftstoffs und Schmieröls eine mehrere Zehntelmillimeter starke Schicht von Ölkohle. Bei zu starker Ölkohlebildung blättert diese vom Kolbenboden ab und kommt zum Glühen und führt leicht zum Klopfen des Kraftstoffs.

Eines der wichtigsten Probleme am Kolben, überhaupt eines der wichtigsten motorischen Probleme ist das Festgehen der Kolbenringe. Es wird begünstigt durch Klopfen der Kraftstoffe und übermäßig hohe Kolbentemperaturen, aber auch durch ungeeignete Schmieröle und Kraftstoffe, die zu starker Rückstandsbildung neigen. Der Konstrukteur sucht dem frühzeitigen Festgehen der Kolbenringe dadurch zu begegnen, daß er das seitliche Spiel der Ringe in den Kolbenringnuten so groß wie möglich macht; aber dem ist dadurch eine Grenze gesetzt, daß die Ringnuten sich ausschlagen und die Stege zwischen den einzelnen Nuten zu schmal werden und anfolgedessen brechen. Eine der Hauptaufgaben des Kolbenkonstruktors ist die, die Temperatur des Kolbens so niedrig wie möglich zu halten, insbesondere die des obersten Ringes, der ja der höchsten Temperatur ausgesetzt ist und am leichtesten zum Ringstecken neigt. Man dürfte jedoch mit der Kolbenkühlung bereits bei einer gewissen Grenze angelangt sein und die einzige Möglichkeit, den Kolben noch besser zu kühlen, scheint darin zu bestehen, daß man gegen die Unterseite des Kolbens einen Ölstrahl spritzt. Es sollen damit schon beachtliche Erfolge erzielt werden sein, indem die Laufzeiten bis zum Eintreten des Ringsteckens wesentlich verlängert wurden.

In Abb. 5 sind der Wärme- und die Temperaturverhältnisse an einem Flugmotorenkolben dargestellt. Von den heißen Verbrennungs-

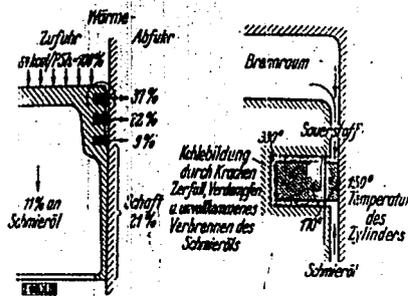


Abb. 5.

Wärme- und Temperaturverhältnisse am Flugmotorenkolben.

gasen gehen beispielsweise 64 kcal auf den Kolbenboden über. Diese werden zu etwa 90 % über die Pleuellagerboxen und dem Pleuellager an die Pleuellagerbox abgeführt, etwa 10 % gehen an das Schmieröl über. Die höchste Wärmebelastung hat der oberste Pleuellager mit etwa 37 % anzuhalten, trotzdem mit allen Mitteln versucht wird, die Wärme auf die unteren Pleuellager und den Pleuellager zu verteilen.

Den Vorgang des Ringsteckens stellt man sich etwa folgendermaßen vor: Im Pleuellager findet ein Kracken des Kraftstoffs und auch des Schmieröls statt und es bilden sich hochmolekulare Oxydations- und Polymerisationsprodukte. Weiterhin entsteht durch unvollkommene Verbrennung des Kraftstoffs Russ, der sich mit dem Schmieröl vermischt. Diese Produkte gelangen vom Pleuellager mit dem rücklaufenden Öl in die Pleuellagerboxen des Pleuellagers und lagern sich dort ab. Ohne Zweifel bilden sich auch in den Pleuellagerboxen selbst durch unvollkommene Verbrennung des Öls und des Kraftstoffs infolge des in den Pleuellagerboxen herrschenden Sauerstoffmangels Produkte, die das Festgehen der Pleuellager begünstigen. Bei längerem Betrieb sammelt sich in den Pleuellagerboxen, besonders in der obersten, so viele, hauptsächlich klebrige Rückstände an, daß die Pleuellager festkleben und sich nicht mehr federnd bewegen können. Ist einmal ein Pleuellager festgeklebt, dann folgen meist auch bald die übrigen Pleuellager und es ist keine genügende Abdichtung mehr zwischen dem Pleuellager und dem Pleuellager vorhanden. Die heißen Pleuellagerblasen dann an den Pleuellager vorbei, was zu einer unzulässig hohen Temperatursteigerung des Pleuellagers führt, der Pleuellagerfilm an den Pleuellagerflächen wird weggeblasen oder weggebrannt und es tritt dann das gefürchtete Fressen der Pleuellager ein; u.U. kann auch der Pleuellager bis zum Schmelzen erhitzt werden. Ein Bild von einem auf diese Weise entstandenen Pleuellager zeigt die Abbildung 6. Ähnliche Pleuellagerbeschäden entstehen auch durch das Klopfen des Kraftstoffs. Solche plötzlich auftretenden Pleuellagerfresser können dadurch, daß der Motor ausfällt, ein Flugzeug nicht nur zur

Notlandung zwingen, sondern u.U. sogar zum Absturz bringen.



Abb. 6

Durch Pressen beschädigter
Flugmotoren-Kolben.

Ich habe nun versucht, Ihnen in großen Zügen einen Überblick über die Probleme zu geben, die vom Kraftstoffstandpunkt aus gesehen, am Flugmotorenzylinder am meisten interessieren. Zum Schluss will ich noch ein Bild bringen, um Ihnen zu zeigen, wie durch Fortschritte auf den verschiedensten Gebieten die Leistung eines Flugmotorenzylinders wesentlich erhöht werden kann, ohne daß seine Abmessungen vergrößert werden müssen. In der Abb. 7 ist der Zylinder eines der bekanntesten luftgekühlten Sternmotoren, des amerikanischen Wright-"Cyclone" dargestellt, und zwar auf der linken Seite eine ältere Ausführung, auf der rechten eine neuere. Die Leistung, die aus dem Cyclonezylinder herausgeholt werden kann, wurde im Laufe von 10 Jahren etwa verdoppelt. Dieser riesige Fortschritt ist zu einem grossen Teil auf die Verbesserung der Klopfestigkeit der Kraftstoffe zurückzuführen, die eine höhere Verdichtung und Überladung, sowie eine Steigerung der Drehzahl ermöglichten und damit eine erhebliche Leistungsverbesserung.

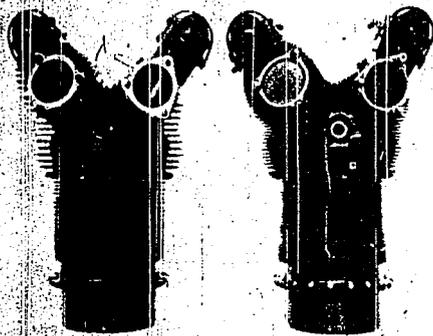


Abb. 7

Zylinder des Wright-"Cyclone"

ung brachten. Mit der zunehmenden Zylinderleistung stieg natürlich auch die thermische Belastung der Zylinder in starkem Maße und es hätten sich ohne Zweifel am Zylinderkopf überhitzte Stellen gebildet und diese ein Klopfen des Kraftstoffs verursacht, wenn nicht für eine verbesserte Kühlung gesorgt worden wäre. Aus der Abbildung ist deutlich zu erkennen, wie der neuere Zylinder - heute zählt diese Ausführung allerdings auch schon wieder zu den älteren Baumustern - hinsichtlich der Kühlrippen viel feiner durchgestaltet ist als die ältere Ausführung. Die Kühlfläche der Kühlrippen am Zylinderkopf wurde mehr als verdoppelt, indem eine grössere Anzahl und längere Kühlrippen angebracht wurden. Die Gestaltung dieser Rippen, wie ihre Länge, Dicke und der Abstand voneinander erfolgte auf Grund neuer Erkenntnisse auf dem Gebiete der Wärmeübertragung. Schließlich aber war die technische Herstellung dieser zahlreichen und feinen Rippen nur durch neue Fortschritte auf dem Gebiete der Werkstoffe und der Gießertechnik möglich. Diese große Leistungssteigerung von über 100% in diesem Flumotorenzylinder konnte also nur durch intensive Zusammenarbeit auf den verschiedensten Gebieten und durch die Ausnutzung der neuesten Fortschritte erzielt werden.-

Sohn

Literatur.

- F.R. Banks: Moteurs d'aviation modernes et carburants, Paris 1937, Librairie-Imprimerie Gauthier-Villars; Vortrag gehalten am 8.1.37 in London.
- D.R. Pye: Metallkunde und der Flugmotor, Shell aviation News Nr. 84, Juni 1938.
- F. Goßlau: Flugmotorenbau, VDI-Zeitschrift 1935, Bd. 79, S. 575.
- H.R. Ricardo: Einige Fragen der Flugmotorenentwicklung, Vortrag vom 12. Okt. 1937, Hauptversammlung der Lillienthal-Gesellsch.
- K. Zimmer: Klopfvorgang und Verbrennungsraum, ATZ 1939, S. 251.
- F.R. Banks: Aviation Fuels and Engines, Vortrag v. 7.6.1939 vor der SAE.

TITLE PAGE

24. Über Lader und Ladedruckregler an
Flugmotoren.
Chargers and charger pressure
regulators in airplane engines.

Frame Nos. 193 - 207

19. März 1942 Wo/Ki

Zurück an
Vorzimmer Dir. Dr. Pistor

(54)

Über Lader und Ladedruckregler
an Flugmotoren.

Die Leistung eines Viertakt-Verbrennungsmotors ist:

$$N_1 = \frac{P_{m_1} \cdot n \cdot V_H \cdot Z}{9000} \quad (\text{PS})$$

(beim Zweitakt-Motor steht im Nenner : 4500). Diese Leistungsformel läßt sich verallgemeinern zu:

$$N = f(n, V, p) [V = Z \cdot V_H = \text{Gesamthubvolumen}]$$

Um der schon in früheren Entwicklungsjahren der Verbrennungskraftmaschinen erhobenen Forderung auf Leistungssteigerung der einzelnen Aggregate gerecht zu werden, versuchte man dieses Ziel durch Erhöhung der Drehzahlen und der Hubvolumen zu erreichen. Allein je größer die Drehzahlen und die Hubvolumen wurden, desto größer wurden auch die Schwierigkeiten. Insbesondere mußte man bald erkennen, daß die Zylinder nicht mehr restlos mit Frischluft beim Ansaugen der Kolben gefüllt wurden. Die Öffnungszeiten der Ansaugventile waren bei diesen schnellaufenden Motoren einfach zu kurz. Die Ventilquerschnitte wurden im Verhältnis zum Hubraum kleiner, da die für die Ventile zur Verfügung stehende Fläche nicht im gleichen Verhältnis wie der Hubraum wuchs. Das Absinken des volumetrischen Füllungsgrades, das ist das Verhältnis des tatsächlich eingeströmten Gasvolumens zum Hubvolumen, konnte auch nicht durch 2 Ansaug- und Auspuffventile vermieden werden.

Diese Schwierigkeiten wuchsen schlagartig, als man zu Beginn der Fliegerei die zur Verfügung stehenden Motoren in die Flugzeuge einbaute. Infolge des kleiner werdenden Druckgefälles mit zunehmender Höhe wurde der Füllungsgrad weiter wesentlich verschlechtert.

203691

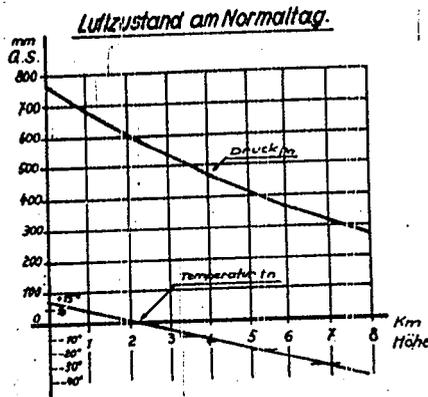


Abb. 1

Diese Abbildung zeigt die Druck- und Temperaturkurve der Luft bis zu einer Höhe von 8000 m bezogen auf den Normalzustand.

Die Leistung nimmt mit der Luftdichte ab, d.h. wenn man die Temperaturveränderung mit der Höhe unberücksichtigt läßt, ungefähr mit dem Luftdruck. Ein Motor von beispielsweise 1000 PS hätte in 5500 m Höhe demgemäß noch rund 500 PS, da in dieser Höhe nach vorstehender Kurve der Druck um die Hälfte gesunken ist.

Dieser Zustand war natürlich unter keinen Umständen tragbar. Es mußte auch in großen Höhen eine ausreichende Motorleistung zur Verfügung stehen, wenn man auf die Vorteile eines Höhenfluges nicht verzichten wollte.

Die Leistungssteigerung konnte nur noch durch Erhöhung des dritten Faktors der Leistungsformel, des Verdichtungsdruckes p erreicht werden.

So kam man ungefähr im Jahre 1920 zum Bau von Flugmotorenladern, d.h. man läßt den Motor nicht mehr die zur Verbrennung erforderliche Luft selbst ansaugen, sondern drückt während des Saughubes die Luft in den Zylinder hinein.

Von einem Flugmotorenlader müssen folgende Eigenschaften gefordert werden:

- 1.) Größtmögliche Erhöhung der Luftdichte bei geringstem Leistungsbedarf.
- 2.) Geringer Raumbedarf.
- 3.) Geringes Gewicht.
- 4.) Größte Betriebssicherheit.

Diese Forderungen erfüllt am besten der Kreisel- bzw. Schleuderverdichter. Sämtliche nennenswerte Flugmotoren sind heute ausschließlich mit Kreiselerdichter ausgestattet.

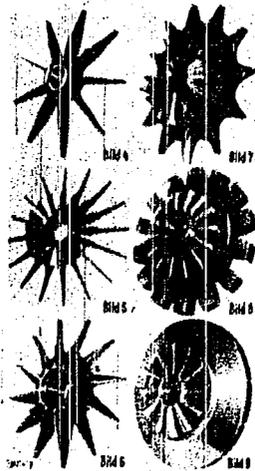


Abb. 2

In dieser Abbildung sind einige Ausführungsformen von Lauf-
rädern der Flugmotorenlader wiedergegeben.

Bild 4: ein beiderseits offener, d.h. nicht mit Radwänden ver-
sehener Schaufelstern französischer Bauart. (Rateau).

Bild 5: ein Schaufelstern mit am Einlauf gekrümmten Schaufeln
nach Bauart Argus Motorgesellschaft.

Bild 6: ein Schaufelstern mit teilweiser Radrückwand von den
Brandenburgischen Motorenwerken.

Bild 7: halboffenes Laufrad mit Aussparungen in der Radrückwand
und am Einlauf gekrümmten Schaufeln. Bauart Daimler-Benz.

Bild 8: eine interessante Ausführung, das sogenannte Kastenrad, mit Vorsatzläufer a der Junkers-Werke.

Bild 9: ein beiderseits geschlossenes Laufrad mit Vorsatzläufer a; Bauart DVL, Adlershof.



Abb. 3

Ein Laderlaufrad mit Zwischenschaufeln am äußeren Umfang; Bauart: BMW.

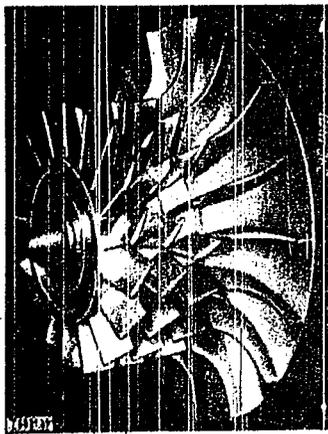


Abb. 4

Eine bemerkenswerte Ausführung eines französischen Versuchs-laders; halboffenes Laufrad mit in drei einzelne Sterne aufgeteiltem Vorsatzläufer nach Bauart Scydowski-Planiol für einen Hispano-Suiza-Motor.

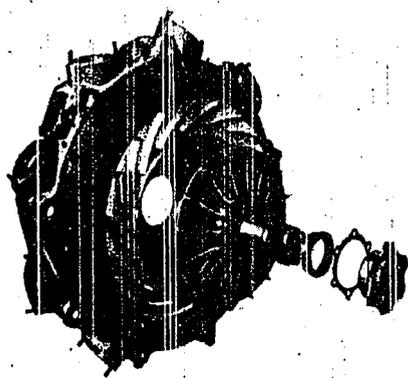


Abb. 5

Ein in seine Einzelteile zerlegter Flugmotorlader eines 9-Zylinder-Sternmotors. Laufrad, feststehender Leitkranz, die zu den einzelnen Zylindern führende Stützen.

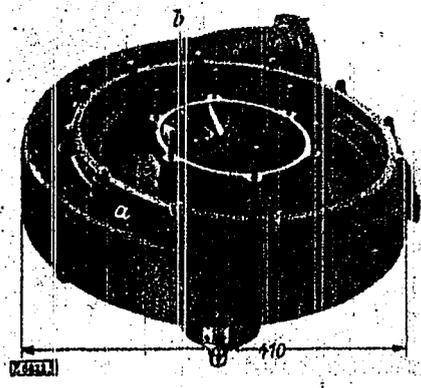


Abb. 6

Der Lader eines unserer besten Flugmotoren des DB 601.

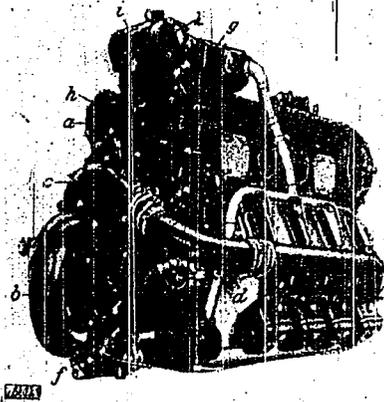


Abb. 7

Ein 8-Zylinder-Hirth Reihenmotor mit angebautem Lader.
Einlaufkrümmer, Lader, Ladeleitung.

Die Lader laufen durchschnittlich mit Drehzahlen von 15 000 - 30 000 U/Min. Der Wirkungsgrad liegt bei 65 % und der Leistungsbedarf zwischen 40 und 100 PS. Die Luft erwärmt sich während des Durchganges durch den Lader auf etwa 80 - 120°.

Ladedruck und Ladetemperaturen dürfen wegen der Gefahr des Klopfens und insbesondere zur Vermeidung unzulässig hoher thermischer Beanspruchung des Motors einen bestimmten Höchstwert nicht überschreiten. Die Grenze des max. Ladedruckes liegt bei 1,2 - 1,3 ata. Der Lader steigert somit den Ladedruck in Bodennähe im Verhältnis 1,2 : 1,03, d.h. um das 1,16-fache. In der Höhe fällt der Ladedruck ab und zwar so, daß ^{er} jeweils das 1,16-fache des Luftdruckes beträgt. Hieraus ergibt sich der Ladedruck in der Höhe von beispielsweise 4500 m zu $435 \times 1,16 = 504,6$ mm QS = 0,66 ata.

Einen solchen Lader, der nur in Bodennähe den Ladedruck von 1,2 ata gibt, nennt man Bodenlader; den Motor, einen Bodenlader-Flugmotor.

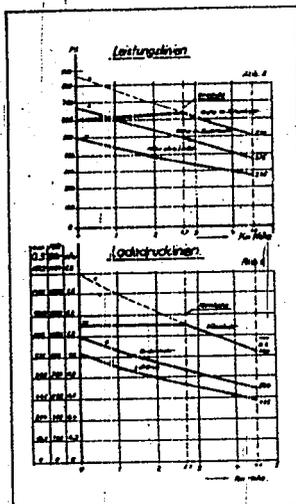


Abb. 8

Ladedruckklinien und Leistungsklinien von Boden- und Höhenlader.

Die Kurve a im unteren Diagramm zeigt die Abhängigkeit des Luftdruckes von der Höhe. Der Luftdruck fällt von 1,03 ata in Höhe 0 auf 435^{mm}/in 4500 m.

Die Kurve b veranschaulicht den Verlauf des Ladedruckes eines Motors mit Bodenlader bis 4500 m Höhe. Der Ladedruck fällt, wie erwähnt, von 1,2 ata = 882 mm QS auf 0,60 ata = 504 mm QS in 4500 m Höhe, also um fast die Hälfte.

Die entsprechenden Leistungskurven sind im oberen Diagramm abgebildet.

Die Kurve a zeigt einen selbstansaugenden Motor mit einer Leistung in Bodennähe von 500 PS. In 4500 m Höhe ist diese Leistung um fast die Hälfte auf 275 PS gefallen.

Die Kurve b zeigt denselben Motor mit Bodenlader, dessen Leistung von 700 PS auf 375 PS abfällt.

Der Bodenlader bringt somit in der Höhe 4,5 km eine Leistungssteigerung von 100 PS.

Allein der Leistungsabfall des Motors mit Bodenlader ist so groß, daß diese Konstruktion durchaus nicht befriedigte und auch heute kann mehr gebaut wird.

Man mußte einen Motor haben, der bis zu einer annehmbaren Höhe die gleiche Leistung zeigte wie am Boden. Dies leistet der Motor mit Höhenlader. Der Höhenlader entsteht aus dem Bodenslader einfach durch Erhöhung der Drehzahl, womit natürlich ein größerer Leistungsbedarf des Laders in Kauf genommen werden mußte. Der Höhenlader würde dadurch in Bodennähe nicht nur auf 1,2 ata, sondern auf z.B. 1,8 ata verdichten. Diese unzulässig hohe Aufladung verhindert der Ladedruckregler, der selbsttätig die Luftzufuhr des Laders derart drosselt, daß nie die Grenze von 1,2 - 1,3 ata Ladedruck überschritten wird.

Wie die Kurve c im unteren Diagramm veranschaulicht, hält der Ladedruckregler den Ladedruck bis in 2,7 km Höhe konstant auf 1,3 ata. In dieser Höhe gibt der Regler die Saug- bzw. Druckseite der Ladeluftleitung vollkommen frei, da von dieser Höhe an der freisaugende Lader sowieso nicht mehr über 1,3 ata verdichtet. Diese Höhe, wo der Regler aufhört zu drosseln, nennt man die Nennhöhe oder Volldruckhöhe des Motors.

Die durch die Aufladung erzwungene Leistungssteigerung ist im oberen Diagramm in Kurve c dargestellt. Ohne Drosselung würde der Motor eine Leistung von rund 860 PS erzielen. Diese Leistung nennt man "idéelle Bodenleistung des Motors". Gedrosselt erzielt der Motor in Bodennähe 600 PS. Es wird im ersten Augenblick überraschen, daß der Höhenladermotor in Bodennähe eine kleinere Leistung erzielt wie der Bodensladermotor, obwohl der Höhenlader auf 1,3 ata verdichtet und der Bodenslader nur auf 1,2 ata. Dies resultiert daher, daß der Höhenlader mit den großen Drehzahlen einen weitaus größeren Leistungsbedarf hat und gleichzeitig die Ladeluft sehr stark erhitzt, daß der Füllungsgrad und damit die Motorleistung zurückgeht.

Die Leistung des Höhenladermotors steigt dann sogar bis zur Nennhöhe von 600 PS auf 625 PS an, obwohl der Ladedruck vom Regler konstant gehalten wird. Als Ursache sind der verminderte Auspuffegendruck und die Erhöhung des Füllungsgewichtes durch die kältere Luft anzusehen.

Die Leistung des Motors sinkt dann von der Nennhöhe oder Volldruckhöhe wieder stetig, bis sie in 4,5 km Höhe den Wert 500 PS erreicht. Diese Höhe, wo die Leistung bzw. der Ladedruck derselbe ist wie beim Motor ohne Lader in Höhe 0 (also 1 ata) nennt man Gleichdruckhöhe.

Man sieht, der Höhenlader wird in Bodennähe nicht ausgenutzt, d.h. der Motor arbeitet in geringeren Höhen unwirtschaftlich. Es ist daher wirtschaftlicher, für den Betrieb in Bodennähe den Bodenlader zu benutzen und erst im Schnittpunkt der Kurven b und c im oberen Diagramm auf den Höhenlader umzuschalten. Diese Überlegung führte zur Konstruktion des zweigängigen Laders. Derselbe ist mit einem zweigängigen Schaltgetriebe ausgestattet, das in Bodennähe den Lader mit geringer Drehzahl, also als Bodenlader und in der Höhe mit hoher Drehzahl, also als Höhenlader antreibt.

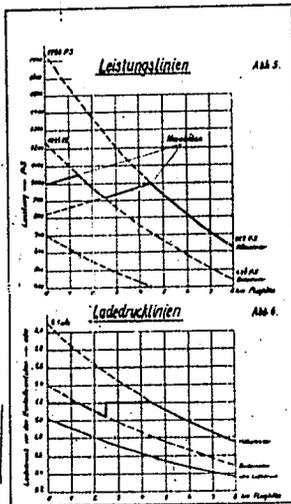


Abb. 9

Ladedruck und Leistungslinien des zweigängigen Laders.

Der Ladedruckregler drosselt im ersten Gang bis zur 1. Nenn- oder Volldruckhöhe. Dann nimmt der Ladedruck mit der Bodenladerkurve ab bis in ungefähr 2500 m Höhe der zweite Gang eingeschaltet wird. Damit beginnt sofort der Regler wieder zu drosseln bis zur 2. Nenn- oder Volldruckhöhe in 4500 m Höhe. Von da fällt der Ladedruck stetig mit der Höhenladerkurve.

Die Leistungskurve im oberen Diagramm steigt bis zur 1. Nennhöhe an, um bis zum Umschalten ein Minimum zu erreichen. Es erfolgt ein nochmaliger Anstieg bis zur 2. Nennhöhe in 4500 m Höhe. Von da fällt die Leistung ebenfalls stetig ab.

Bei Sturzflügen wächst die Laderdrehzahl durch die Steigerung der Motordrehzahl soweit an, daß die Gefahr einer Zerreißung des Laderrades durch die auftretenden Zentrifugalkräfte entsteht. Es ist daher nötig, den Lader vor Beginn des Sturzfluges auf den Bodenladergang umzuschalten, wodurch die Drehzahl herabgedrückt wird.

Der vollendete Laderantrieb würde in einem stufenlos arbeitenden Getriebe bestehen, das von dem Ladedruckregler gesteuert wird. Hierdurch würde der Lader immer nur mit der Drehzahl und damit auch mit dem Kraftverbrauch laufen, der zur Erreichung des jeweils benötigten Ladedruckes gerade nötig ist.

Zur Erreichung einer höheren Startleistung kann der Ladedruckregler abgeschaltet werden, sodaß die Reglerdrosseln am Boden voll geöffnet sind. Der Ladedruck wird somit über den normalen Wert erhöht, wodurch eine erhebliche Steigerung der Leistung erzielt wird. Die Dauer dieser "erhöhten Kurzleistung" wird von einem besonderen Schaltwerk auf eine Minute begrenzt.

Ladedruckregler.

Die 3 wichtigsten zur Zeit in Deutschland gebauten Ladedruckreglertypen werden von den Firmen: Askania, Junkers und Daimler-Benz hergestellt.

Sämtliche Typen sind im grundsätzlichen Aufbau gleich: sie besitzen alle einen Geberteil und einen Servoteil. In den

Geberteilen aller Typen sind Membrandosen (Aneroidosen) eingebaut, die sich je nach Ladedruck ausdehnen oder zusammendrücken und so die Steuerkolben der Servoteile beeinflussen.

Askania-Ladedruckregler

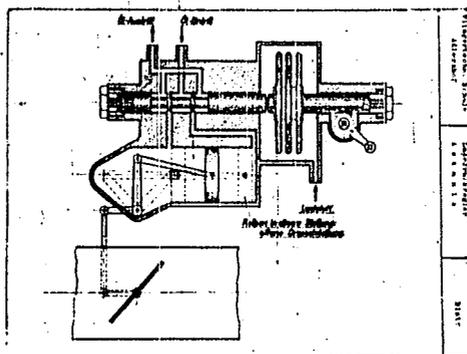


Abb. 10

Die Abbildung zeigt ein schematisches Schnittbild des Askania-Ladedruckreglers. Rechts der Geberteil mit der Membrandose, - links der Steuerkolben - darunter der Arbeitskolben, der die Drossel in der Ansaugleitung betätigt. Der Geberteil steht mit der Druckseite des Laders in Verbindung. Steigt der Ladedruck an, wird die Membrandose zusammengedrückt, der Steuerkolben rückt durch die Federkraft an seinem anderen Ende dadurch nach rechts. Dem Drucköl wird somit der rechte Eingang zum Arbeitskolben freigemacht. Das Öl strömt in den Zylinder des Arbeitskolbens auf der rechten Seite ein und drückt den Kolben nach links, wodurch über das Gestänge die Drossel schließt und den Ladedruck erniedrigt. Das im linken Teil des Arbeitszylinders, also hinter dem Arbeitskolben sich befindende Öl fließt durch den freigewordenen linken Ölabschluß weg.

Nimmt der Ladedruck ab, dehnt die Membrandose sich aus und drückt den Steuerkolben nach links. Das Drucköl fließt somit links zum Arbeitszylinder und drückt den Kolben nach rechts, wodurch die Drossel öffnet. Das vor dem Arbeitskolben sich befindende Öl fließt durch den freigewordenen rechten Kanal ab.

Links eine Vorstellschraube zum Einstellen des Regelbereiches. Rechts ein Hebel, der mittels Gestänge vom Flugzeugführer bedient werden kann. Es kann damit die Membrandose nach rechts gerückt werden, sodaß die Drossel voll öffnet und jede Regelung aufhört. Das ist der Zustand der erwähnten "erhöhten Kurzleistung".

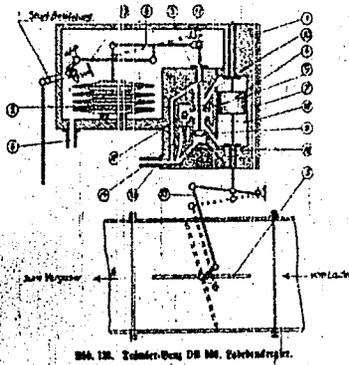


Abb. 11

Ladedruckregler von Daimler-Benz.

Auch bei Daimler-Benz ist die typische Unterteilung in Geber- und Servoteil deutlich zu erkennen. Um kurz die Arbeitsweise zu erklären: Die Druckausgleichleitung (6) steht mit der Druckseite des Laders in Verbindung. Angenommen, der Ladedruck würde zu hoch ansteigen, so werden die Barometerdosen zusammengedrückt und ziehen damit den Hebel (8) links herunter und rechts hoch. Der Steuerkolben im Servoteil geht in seine obere Endstellung. Das aus dem Motor kommende Drucköl (17) fließt durch den Kanal (10) zum Arbeitskolben, drückt denselben nach unten und die Reglerdrossel schließt, d.h. der Ladedruck ist damit automatisch gedrosselt. Das auf der anderen Seite des Arbeitskolbens sich befindliche Öl läuft über Kanal (14) ab. Unzulässig hohe Öldrucke werden durch das Kugelüberdruckventil (16) ausgeglichen.

Betätigt der Flugzeugführer das Startgestänge, so wird die Reglertätigkeit der Dosen aufgehoben und die einminutige "erhöhte Kurzleistung" eingeleitet. Dieser Ladedruckregler ist insbesondere beim Daimler-Benz 600 eingebaut.

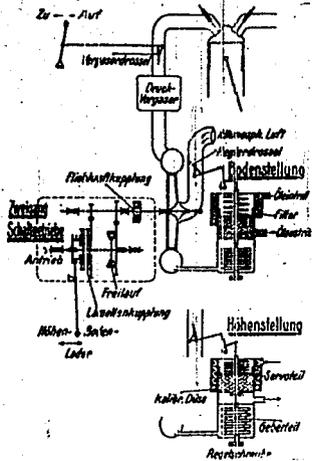


Abb. 12

Diese Abbildung zeigt den letzten der 3 wichtigen deutschen Ladedruckregler, den Junkers-Regler im Gesamteinbauschema. Rechts der Ladedruckregler in Bodenstellung (darunter in Höhenstellung), in der Mitte der Lader mit Ausgangsleitung und Druckleitung. Links das Zweigang-Schaltgetriebe. Oben die schematische Andeutung eines Zylinders des Flugmotors mit Einlaß- und Auslaßventilen.

Die Arbeitsweise des Junkers-Reglers:

Auch hier wieder die typische Unterteilung in Geber- und Servo-
teil. Das Gehäuse, in dem sich die Barometerdose befindet,
steht mit der Druckseite des Laders in Verbindung. Wird der
Druck zu hoch, wird die Barometerdose zusammengedrückt, die auf
der Dose sich befindende Ventilplatte bewegt sich nach unten
und gibt so dem Drucköl freien Austritt. Das Drucköl umspült
bei seinem Eintritt zuerst den Arbeitskolben und tritt dann
durch eine Düse links unterhalb des Arbeitskolbens in den Zylinder-
raum. Bei freiem Ablauf des Öls steht der Arbeitskolben in seiner
untersten Stelle, womit die Reglerdrossel geschlossen ist. Um-
gekehrt bei kleiner werdendem Ladedruck wie in der unteren

Stellung zu sehen. Am Getriebebeschaltethebel kann über eine Lamellenkuppung auf Höhenlader und Bodenlader geschaltet werden.

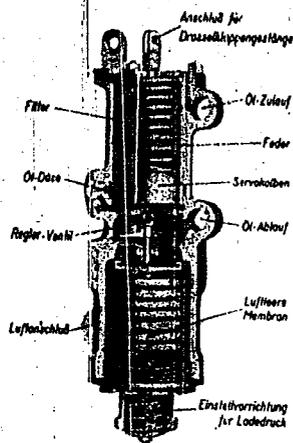


Abb. 13

Abb. 137. Junkers Jumo 210. Ladedruckregler. Schnittbild.

Ein Schnittmodell des soeben beschriebenen Junkers-Ladedruckreglers.

Unten der Geberteil, oben der Servoteil. Am Geberteil sind die Barometerdosens mit Reglerventil zu erkennen. Darüber der Arbeitskolben mit Feder. Oben rechts Drucköl-Zulauf, in halber Höhe der Ablauf. Ganz unten eine Einstellschraube für den zu wählenden Ladedruck.

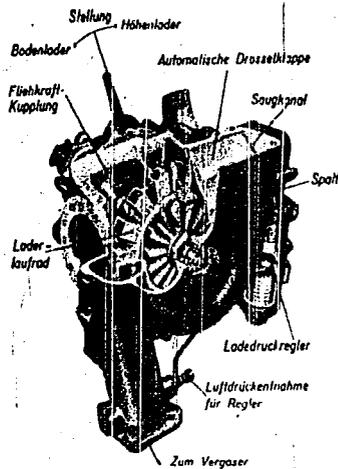


Abb. 14

Schließlich ein Schnittmodell des montierten Laders und Ladedruckreglers des Motors Jumo 210, d.h. die technische Ausführung des oben gezeigten Schemas. In der Mitte das Junkers-Kasten-Laufrad des Laders. Rechts der Junkers-Ladedruckregler. Auf der Rückseite der Schalthebel für Höhen- und Bodenladerstellung, davor das Getriebe.

Die zukünftige Entwicklung geht dahin, die Drehzahl der Lader stufenlos zu regeln. Gewöhnliche Reibungsrutschkupplungen sind insbesondere wegen der Schwierigkeiten der Wärmeabfuhr den Anforderungen im Betrieb nicht gewachsen. Jedoch bei Anwendung hydraulischer Kupplungen kann auch dieses Problem bereits als gelöst betrachtet werden.

TITLE PAGE

25. Entwicklung der Flugmotoren unter besonderer Berücksichtigung der Kraftstoffprobleme. (Entwurf).
Development of airplane engines with special consideration of the fuel problems. (1st draft).

Frame Nos. 208 - 239

(25) Entwicklung der Flugmotoren unter besonderer
Berücksichtigung der Kraftstoffprobleme.

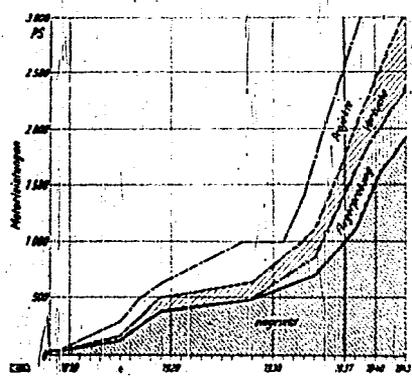
(E n t w u r f)

Ich berichte Ihnen einiges über die Entwicklung der Flugmotoren und will dabei auch solche konstruktive Fragen streifen, die uns von der Kraftstoffseite her besonders interessieren.

Die wichtigsten konstruktiven Forderungen für einen neuzeitlichen Flugmotor sind eine möglichst hohe Leistung bei kleinstem Gewicht und bei geringstem Raumbedarf, insbesondere einer kleinen Stirnfläche zur Erzielung eines geringen Luftwiderstandes, sowie ein niedriger Kraftstoffverbrauch. Während man beim Automotor je PS der Motorleistung 2,5 - 7 kg Gewicht des Motors in Kauf nehmen kann, wird vom Flugmotor ein Leistungsgewicht von 0,5 - 0,6 kg/PS gefordert. Bei Automotoren bewegt sich die je Liter Hubraum erzielte Leistung zwischen 8 - 25 PS/Liter, bei Flugmotoren beträgt diese sogen. Literleistung 20 - 40 PS/Ltr. und darüber. Ein Flugmotor kann also nicht so robust gebaut werden wie ein Automotor und dementsprechend ist er auch wesentlich empfindlicher, sein Verschleiss höher und seine Lebensdauer geringer. Die Laufzeit des Motors zwischen 2 Grundüberholungen ist dementsprechend, sie beträgt bei Automotoren etwa 2 000 Stdn., bei Flugmotoren 100 - 600 Stdn.; dabei kann 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, die ja fast ausschliesslich mit dem luftgekühlten BMW-132 Motor ausgestattet waren.

Die Steigerung der Fluggeschwindigkeit von 250 km/Std.

209



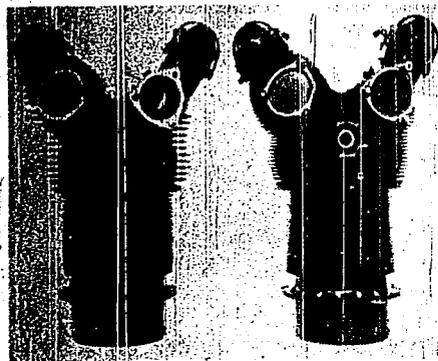
Flur: schleistungen in den Jahren 1903 bis 1943.

U.S.S.R.

210
215

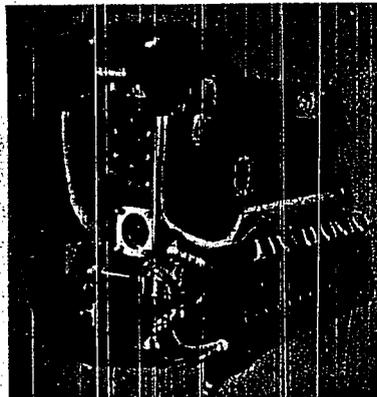
Abb. 1

auf 700 km/Std. kann man etwa zu einem Drittel auf Erhöhung der Motorleistung und zu zwei Drittel auf aerodynamische Verbesserungen des Flugzeuges, also Verringerung seines Luftwiderstandes, zurückführen. 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 Baumuster an; die zweite Linie gilt für die Motoren, die in der ~~ersten~~ Flug-erprobung waren; die dritte Linie für die bei den Motorenfirmen im Versuchsstadium befindlichen Motoren und die oberste Linie zeigt die Leistungen für projektierte Motoren. Im Jahre 1908, in dem es den Gebrüdern Wright der erste Motorflug gelang, verwendeten diese einen Motor von 16 PS. Im Weltkrieg stieg die Leistung der Motoren dann rasch von etwa 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 rapid 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. Wie rasch nun die Motorenentwicklung vor sich ging, zeigt folgendes Beispiel: In den Jahren von 1927 bis 1937 konnte die Leistung eines der bekanntesten luftgekühlten Flugmotoren des amerikanischen 9 Zyl.-Sternmotors „Cyclone“ der Firma Wright etwa verdoppelt werden, ohne dass die äusseren Abmessungen des Motors ~~merklich~~ merklich vergrössert wurden. Dieser Gewinn war zu einem grossen Teil ~~anzu~~ auch auf die Verbesserung der Kraftstoffe zurückzuführen. In besonderem Masse trugen aber auch die Verbesserung der Werkstoffe und konstruktive Fortschritte dazu bei, wie die Vergrösserung der Kühlfläche (Abb. 2), die ihrerseits wiederum nur durch Fortschritte in der Giesstechnik



21

Abb. 3



Übersicht von der Oberseite, rechts

- 1 - Pleuelstange
- 2 - Pleuellager
- 3 - Pleuellagerbolzen
- 4 - Pleuellagerbolzen
- 5 - Pleuellagerbolzen
- 6 - Pleuellagerbolzen

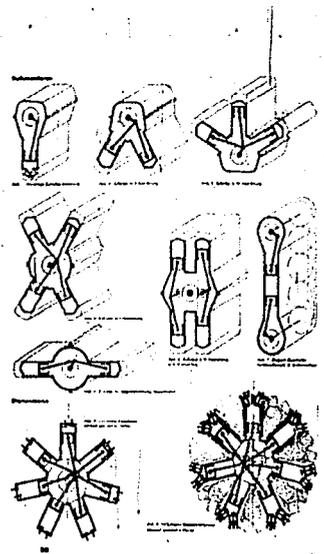


Abb. 3

Abb. 4

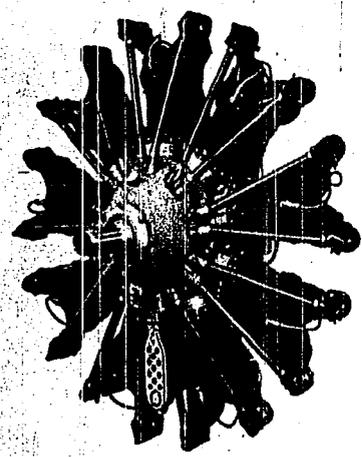
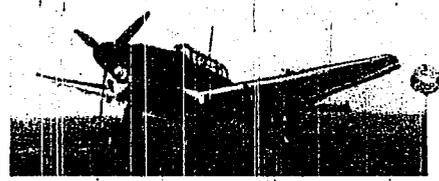


Abbildung des Motors übrig von unten

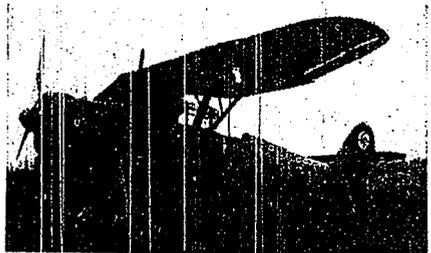
Abb. 5



Luftaufnahme
Zusammenbau

Bestandteile
Bestandteile

Abb. 6



Luftaufnahme
Bestandteile

Bestandteile
Bestandteile

Abb. 7

Abb. 2 zur Herstellung dieser feinen Rippen möglich war.

In der Abbildung 3 sind die wichtigsten Bauformen der Flugmotoren dargestellt. Die einreihigen Motoren kommen nur für kleinere Leistungen in Frage. Der V-Motor mit hängenden oder stehenden Zylindern ist ein sehr häufig anzutreffender 12-Zyl.Motor, insbesondere mit Flüssigkeitskühlung. Er lässt sich aerodynamisch gut in den Flugzeugrumpf einbauen und gewährt dem Flugzeugführer eine gute Sicht. Unsere Hochleistungsmotoren DB 601 und Juno 211 weisen diese Bauform auf. Setzt man zwei V-Motoren zusammen, so erhält man den X-Motor, der als 24-Zyl.Motor mit Leistungen über 2.000 PS in der nächsten Zeit häufiger anzutreffen sein wird. Der W-Motor konnte sich bis jetzt wenig durchsetzen und dürfte auch geringe Aussicht haben. Die E-Form weist zum Beispiel der englische 24-Zyl.Motor „Dagger“ der Firma Napier auf. Als Gegenkolbenmotor wird der Junkers-Flugdiesel gebaut. Besonders aussichtsreich erscheint auch die Form des Boxermotors, weil er sich günstig in die Flügel einbauen lässt. Der Stern-Motor mit einem Stern oder mehreren Sternen hintereinander ist die wichtigste Bauform für die luftgekühlten Motoren, er hat besonders den Vorteil einer geringen Bautiefe. Als Typ des wassergekühlten Motors ist in Abb. 4 der DB 600 der Firma Daimler-Benz dargestellt, der im Äusseren auch dem DB 601 entspricht; als Vertreter der luftgekühlten Motoren der BMW 132 (Abbildung 5). Dieser 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 Kurbelgehäuses sind mit Flanschen verschlossen. Der Einbau dieser Motoren in Flugzeuge ist aus Abb. 6 und 7 zu ersehen. Der wassergekühlte Motor lässt sich aero-

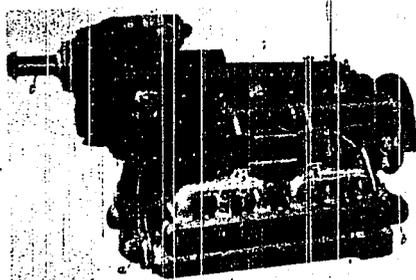
Abb. 6 u. 7

dynamisch gut in den Flugzeugrumpf einbauen (Ju 87), die luftgekühlten Motoren werden zur Führung der Kühlluft und zur Verringerung des Luftwiderstandes mit einer Blechhaube verkleidet (Hs 126).

Sämtliche neueren deutschen Hochleistungsmotoren arbeiten im Gegensatz zu den ausländischen Motoren nicht mit Vergasern sondern mit Kraftstoffeinspritzung in den Zylinder. Die Vorteile der Einspritz-Motoren liegen hauptsächlich in einer gleichmässigen Kraftstoffverteilung auf die einzelnen Zylinder, in einer höheren Leistung und einem geringeren Kraftstoffverbrauch. Sollten später einmal höhersiedende 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 Totraumspülung ohne Kraftstoffverlust, in dem man hohe Ventilüberschneidungen anwendet und so den Zylinder gewissermassen mit Luft durchspülen kann. Besondere Nachteile des Vergasers sind ausserdem noch seine Neigung zur Vereisung und Kondensatbildung, seine Lageempfindlichkeit und seine höhere Brandgefahr.

Über die Frage, ob dem luftgekühlten oder dem wassergekühlten 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 hauptsächlich die luftgekühlten Sternmotoren bzw. Doppelsternmotoren Verwendung finden, hat sich bei uns in Deutschland hauptsächlich der wassergekühlte Motor durchgesetzt.

214



Luotta Fraschini, Baumuster A-50

In England scheint man auch mehr dem flüssigkeitsgekühlten Motor den Vorzug zu geben. Wie schon erwähnt, lässt er sich besonders bei einmotorigen Flugzeugen aerodynamisch günstig in den Flugzeugrumpf einbauen, auch lässt sich vorteilhaft eine Motorkanone anbringen, für die man im Motor ein gutes Fundament hat und die durch die hohle Luftschraubennabe feuert (Abb.8). Beim Sternmotor ist der Einbau einer Motorkanone nicht möglich und man ist daher bei Flugzeugen mit solchen Motoren auf leichte Flügelkanonen angewiesen. Der Sternmotor behindert ausserdem die Sicht, andererseits aber hat er wieder den grossen Vorzug der grösseren Beschussicherheit, während der wassergekühlte 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 beim Sternmotor.

Abb.8

Den hohen Luftwiderstand des Wasserkühlers - er verbraucht etwa 10 - 20 % der Motorleistung - suchte man dadurch zu vermindern, dass man die Kühlmitteltemperatur erhöhte und anstelle von Wasser eine Mischung mit Aethylglykol verwendete. Diese Kühlungsart bezeichnet man als Heisskühlung. Infolge der grösseren Temperaturdifferenz zwischen dem Kühlmittel und der Kühlluft kann die Kühleroberfläche wesentlich kleiner als bei Wasserkühlung gehalten werden. Früher wurde in Deutschland der BMW-6-Motor eine Zeit lang mit Heisskühlung bei einer Kühlmitteltemperatur von 120 - 140°C betrieben, ebenso in England der Rolls-Royce "Merlin"-Motor. Die auftretenden Schwierigkeiten liessen jedoch die Heisskühlung nie richtig aufkommen, die Motoren neigten insbesondere leicht zum Klopfen und zum frühzei-

tigen Festkleben der Kolbenringe. Besondere Nachteile des Aethylenglykols sind seine geringe spezifische Wärme, seine schlechte Wärmeübergangszahl und die auftretenden Korrosionserscheinungen.

In den letzten Jahren zeigte sich eine neue Möglichkeit, den Luftwiderstand des Kühlers zu verringern. Der mit der Erhöhung der Fluggeschwindigkeiten anwachsende dynamische Druck macht es möglich, aus der dem Kühlluftstrom zugeführten Wärme Energie zurückzugewinnen. Die vom Kühler aufgenommene Wärme gibt dem austretenden Luftstrom erhöhten Impuls und bei einer geeigneten Düsenform des Kühlers kann sein Luftwiderstand wesentlich verringert werden. Ja unter Umständen kann der Luftwiderstand des Kühlers = 0 werden und der Kühler dem Flugzeug nicht nur keinen Widerstand bieten, sondern noch eine zusätzliche Schubkraft geben; man nennt dies dann den "Kühlervortrieb".

Die vom Motor an das Kühlwasser abgegebene Wärmemenge beträgt beispielsweise 20 % der dem Motor im Brennstoff zugeführten Energie. Zur Vervollständigung der Wärmebilanz seien auch die übrigen an einem Hochleistungsmotor noch gemessenen Werte angegeben: In Nutzleistung werden etwa 25 % umgesetzt, etwa 45 % gehen mit den Abgasen verloren, teils als fühlbare Wärme, teils als chemische Energie, also Unverbranntes. Die restlichen 10 % gehen hauptsächlich durch Strahlung und Leitung verloren.

Ausser der Frage, ob luftgekühlter oder wassergekühlter Motor, wurde auch die Frage, wie weit der Dieselmotor den Otto-Motor verdrängt hat, viel erörtert. Der Dieselmotor hat ja den grossen Vorzug, dass er mit wesentlich geringerem

spezifischem Kraftstoffverbrauch arbeitet als der Otto-Motor, z.B. mit 160 g/PS/h statt mit 200 g/PS/h. Ausserdem benötigt er keinen komplizierten Zündmechanismus und ist feuersicherer als der Ottomotor. Er hat aber den Nachteil, dass sein Leistungsgewicht höher als beim Otto-Motor, ganz besonders aber, dass er nicht überlastbar ist, d.h. keine hohe Startleistung ermöglicht. Der Diesel-Motor kommt hauptsächlich für Langstreckenflugzeuge in Frage und wurde vor dem Kriege mit Erfolg von der Lufthansa auf der Süd-Atlantik-Strecke verwendet, die mit den Blohm u.Voss-Flugzeugen Ha 139 befliegen wurde. Von den Flugzeug-Stützpunkten aus, wie der "Schwabenland" konnten die Flugzeuge mittels Katapultes gestartet werden. Der Dieselmotor hat noch den grossen Vorteil, dass er mit wesentlich niedrigerem Abgastemperaturen arbeitet als der Otto-Motor und daher der Verwendung der Abgasturbine keine Schwierigkeiten im Wege stehen. Wenn man die Energie der Abgase in einer Abgasturbine ausnützt, so kann man damit den Lader des Flugmotors betreiben, der ja bei den heutigen Hochleistungsmotoren 100 - 200 PS zu seinem Antrieb benötigt und damit einen hohen Prozentsatz der Motorleistung verbraucht. Die durch den Laderantrieb mittels Abgasturbine gesparte Motorleistung kann dann für die Schraubenleistung, also für den Vortrieb des Flugzeuges, nutzbar gemacht werden. Hinsichtlich der geringen Startfähigkeit des Dieselmotors lässt sich eventuell durch Verwendung von Raketen als Starthilfe eine brauchbare Lösung finden. Trotzdem der Dieselmotor noch den Nachteil hat, dass er ein grosser Luftverschwender ist, d.h. nur in Luftüberschussgebiet einwandfrei arbeitet, dürfte ihm doch

218

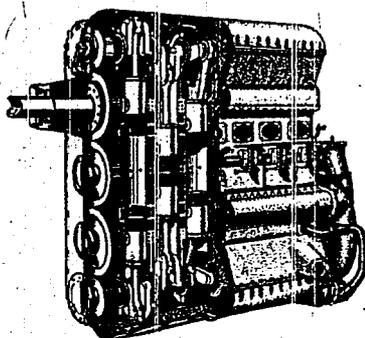


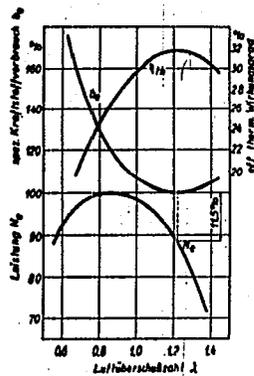
Abb. 9

wegen seiner grossen Vorteile, insbesondere für Langstreckenflugzeuge noch eine grössere Zukunft bevorstehen. Der einzige Dieselflugmotor, der sich bis jetzt in der Praxis bewährt hat, ist der von der Firma Junkers entwickelte Jumo 205 und seine Weiterentwicklungen. Im Ausland ist diesem Motor nichts Gegenbürtiges entgegenszustellen (Abbildung 9).

Abb. 9

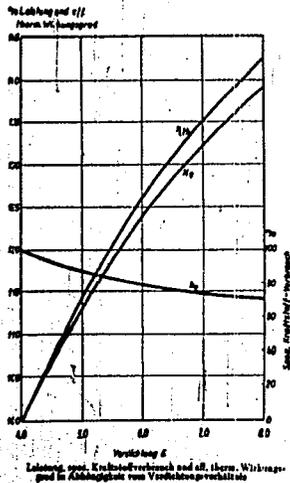
Die heutigen Flugmotoren sind durchweg Lademotoren, d.h. sie sind mit einem Lader ausgerüstet, einem Zentrifugalgebläse von etwa 20 000 U/min., das eine Vorverdichtung der Luft gestattet. Mit zunehmender Höhe nimmt bekanntlich die Luftdichte stark ab, sodass man bereits in 6 km Höhe nur etwa die halbe 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 ausgenützt wurde. Infolge ihres hohen Leistungsgewichtes wurden sie seit Einführung der Lademotoren vollkommen verdrängt.

Wie ich schon andeutete, hat der Dieselmotor gegenüber dem Ottomotor den Vorzug eines sehr geringen Kraftstoffverbrauches. Bei den Otto-Motoren sucht man nun bei Langstreckenflugzeugen, wo es ja besonders auf geringen Kraftstoffverbrauch ankommt, den spezifischen Kraftstoffverbrauch dadurch zu verringern, dass man den Motor mit verhältnismässigen armen Kraftstoffluftgemischen betreibt. Wie aus der Abb. 10 zu ersehen ist, hat man



Einfluß des Luftüberschusses auf Leistung, Kraftstoffverbrauch und thermischen Wirkungsgrad (Drehzahl und Ladedruck konstant; jeweils günstigster Zündzeitpunkt)

Abb. 10



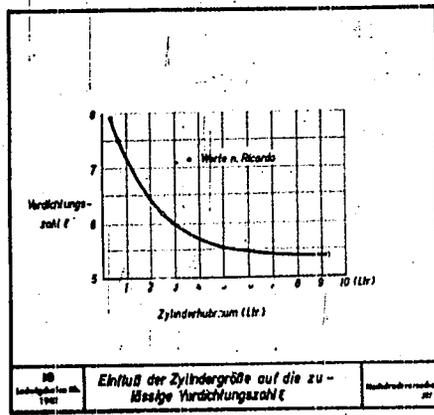
Leistung, spez. Kraftstoffverbrauch und eff. therm. Wirkungsgrad in Abhängigkeit vom Verdichtungsverhältnis

Abb. 11

bei konstantem Laderdruck den wirtschaftlichsten Kraftstoffverbrauch. Bei einer Luftüberschusszahl λ von etwa 1,2, wo auch der thermische Wirkungsgrad am höchsten ist. Man muss allerdings einen gewissen Leistungsabfall dabei in Kauf nehmen, das Flugzeug kann also nicht mit seiner Höchstgeschwindigkeit fliegen, aber dafür hat man eben beim Sparflug den Vorteil der vergrößerten Reichweite. 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. Man hat heute 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. Mit zunehmendem Verdichtungsverhältnis steigen auch die Verdichtungs- endtemperaturen und damit die Temperaturen des unverbrannten Restgemisches im Motor, sodass leicht Klopfen eintritt. Es ist bekannt, dass sich der mittlere Nutzdruck und damit die Leistung eines Motors stärker durch Überladung als durch Anwendung eines höheren Verdichtungsverhältnisses bei einem Kraftstoff einer bestimmten Klopfestigkeit steigern lässt.

Abb. 11

Ausser der Erhöhung des mittleren Nutzdruckes im Motor durch Erhöhung des Laderdruckes oder des Verdichtungsverhältnisses gibt es noch verschiedene andere Wege, um die Leistung eines



80
 Einfluß der Zylindergröße auf die zu-
 lässige Verdichtungs-zahl ϵ
 20

Motors zu steigern. Die Möglichkeiten sind aus der Leistungsformel zu ersehen:

$$N_e = \frac{p_{me} \cdot V_h \cdot z \cdot n}{900}$$

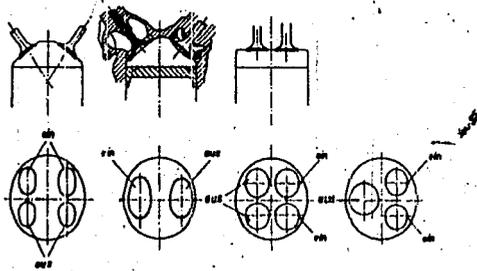
Wie p_{me} gesteigert werden kann, wurde eben gezeigt. Es bleibt nun die Möglichkeit, das Hubvolumen ^{VH} der Zylinder zu vergrössern, indem man Zylinder von grösserem Durchmesser verwendet. Aus der Abb. 12 ist jedoch zu ersehen, dass die Klopfgefahr für einen gegebenen Kraftstoff umso grösser wird, je grösser das Hubvolumen je Zylinder ist. Eine Vergrösserung des Zylinder volumens von 1 Ltr. auf 4 Ltr. setzt z.B. die zulässige Verdichtungsahl 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. Je grösser allerdings die Zylinder eines Motors sind, desto kleiner wird auch das Leistungsgewicht des Motors. Es gibt hier ein Optimum und als günstigste Zylindergrösse hat sich in den letzten Jahren etwa der 2 Ltr.-Zylinder durchgesetzt.

Aus der Abb. 12, die nach Versuchen von Ricardo aufgezeichnet ist, darf man nun nicht schliessen, dass nur die Zylindergrösse 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 ein-

schliessenden Teile abhängt. Vom Kraftstoffstandpunkt aus gesehen, ist die konstruktive Ausbildung des Zylinderkopfes am wichtigsten. Allgemein kann man annehmen, dass den besten Wirkungsgrad der Verbrennung einen Verbrennungsraum aufweist, dessen Oberfläche im Vergleich zum Rauminhalt klein ist und der daher die geringsten Wärmeverluste an die den Verbrennungsraum einschliessenden Teile hat. Die günstigsten Verhältnisse scheinen also in dieser Beziehung beim kugelförmigen Verbrennungsraum vorzuliegen. Dieser ist auch deswegen besonders günstig, weil hier keine toten Ecken entstehen können, in denen das Kraftstoffluftgemisch zur Ruhe kommen kann, wodurch das Klopfen begünstigt wird. Die Aufrechterhaltung der Durchwirbelung des Gemisches, die beim Durchströmen der Einlassventile und Eintritt in den Verbrennungsraum entsteht, ist deshalb von besonderer Bedeutung, weil von der Wirbelbewegung des Kraftstoffluftgemisches die Verbrennungsgeschwindigkeit in grossem Masse abhängt. Die Verbrennungsgeschwindigkeit im Motor beträgt im allgemeinen 20 - 30 m./s, sie ist hauptsächlich infolge der Wirbelung wesentlich grösser als in ruhenden Gemischen. So wurden in Bomben nur Verbrennungsgeschwindigkeiten von etwa 2 - 5 m/s gemessen. Jedoch konnten auch in Bomben ähnliche Geschwindigkeiten wie im Motor gefunden werden, wenn für eine entsprechend starke Wirbelung gesorgt wurde.

Besonders wichtig ist auch die Lage der Zündkerze. Sie soll so angebracht sein, dass der Flammenweg und damit der zeitliche Ablauf der Verbrennung möglichst kurz ist. Ein grosser Flammenweg, d.h. ein grosser Abstand der entferntesten Verbrennungsraumecken von der Zündkerze, erhöht mit der Zeitdauer, in der der Gemischrest nach der Verdichtung sich selbst über-

275



Verschiedene Formen von Zylinderköpfen

lassen bleibt, die Wahrscheinlichkeit, dass der Gemischrest zum Klopfen kommt. ~~Aus dem gleichen Grunde nimmt auch das Klopfen zu, je langsamer die Drehzahl des Motors ist.~~ Die Anbringung mehrerer Zündkerzen führt zu einem schnellen Durchbrennen des Gemisches und es tritt daher weniger leicht Klopfen ein. Die Wirbelung des Gemisches hat neben der Steigerung der Verbrennungsgeschwindigkeit auch eine Erhöhung des Wärmeüberganges zur Folge. Sind die Wandtemperaturen niedriger als die des Gemischrestes, wie dies wohl grösstenteils der Fall ist, dann wird die Wirbelung klopfmindernd wirken, andernfalls aber klopfsteigernd. Je niedriger also die Wandtemperaturen sind, desto geringer ist auch die Neigung zum Klopfen. Wie sehr z.Bsp. durch ungliederte Formen des Verbrennungsraumes und durch Vermeidung des heissen Auslassventils das Klopfen vermindert werden kann, geht auch aus der hohen Klopfestigkeit des Schiebermotors hervor, auf den später noch kurz eingegangen wird.

In der Praxis lässt sich nun die ideale Verbrennungsraumform beim ventilgesteuerten Motor nur unvollkommen verwirklichen, da auf einer verhältnismässig kleinen Fläche zwei oder meist drei bis vier Ventile sowie meist zwei Zündkerzen untergebracht werden müssen und ausserdem noch für eine gute Kühlung des Zylinderkopfes gesorgt werden muss. In der Abb. 13 sind die wichtigsten heute vorkommenden Zylinderkopf-Formen dargestellt. Der schraffierte Zylinderkopf mit halbkugelförmigem Verbrennungsraum und zwei Ventilen ist die normale Konstruktion in Amerika und praktisch bei jedem der in Amerika hergestellten und dort sehr weit verbreiteten luftgekühlten Sternmotoren anzutreffen. Die Konstruktion hat den Vorzug, dass sie leicht herzustellen und zu bearbeiten ist und gestattet auch eine gute Anbringung

Abb. 13.

der Kühlrippen. Ein besonderer Nachteil dieser zweiventiligen Ausführung ist aber der Umstand, dass für die normalen Zylinder von etwa 150 mm Durchmesser sehr grosse Ventile notwendig sind; ein Auslassventil wiegt bis zu 0,5 kg. Dies bedeutet, dass die ~~max~~ Drehzahl des Motors wegen der beträchtlichen Ventilmassen begrenzt ist und es laufen daher auch die meisten amerikanischen Hochleistungsmotoren mit verhältnismässig niedrigen Drehzahlen.

Die englische Firma Bristol hat daher den dachförmigen Zylinderkopf für ihre luftgekühlten Motoren entwickelt, der je zwei Einlass- und Auslassventile hat und daher höhere Drehzahlen erlaubt. Der luftgekühlte Zylinder mit vier Ventilen bereitet jedoch hinsichtlich der Anbringung der Kühlrippen recht beträchtliche Schwierigkeiten.

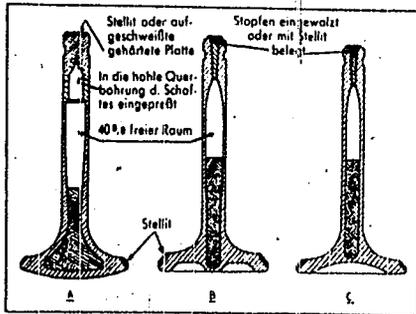
Bei dem flüssigkeitsgekühlten Motor hat sich hauptsächlich der flache Zylinderkopf durchgesetzt mit ein oder zwei Einlassventilen und zwei Auslassventilen. Der flache Kopf ist für den flüssigkeitsgekühlten Motor, wo der Zylinder in einem Block angeordnet sind, besonders geeignet, da sich ein zusammenhängender Kopf und ein einfacher Ventilmechanismus ergibt.

Interessant ist noch die Feststellung, die der englische Motorenfachmann Banks von Ethyl-Gesellschaft in einem Vortrage machte, dass die englischen Motoren im allgemeinen für Aromaten- und Alkoholkraftstoffe geeigneter sind und mit diesen nicht so leicht zum Klopfen kommen wie die amerikanischen. Man könnte zunächst glauben, dass die amerikanischen Motoren heisser laufen oder vielleicht zu überhitzten Stellen neigen. Dies ist aber nicht der Fall, die Auslassventile sind sogar noch kühler als die von englischen Motoren. Banks führt daher dieses ungünstige Verhalten der temperaturempfindlicheren Kraftstoffe bei

dem zweiventiligen amerikanischen Motor auf die Wirbelbewegung in den Zylindern und auf eine dadurch verursachte geschichtete Ladung zurück; d.h. er glaubt, dass bei der rotierenden Bewegung des Kraftstoffluftgemisches in der Mitte des Zylinders stets ein heisser Gaskern verbleibt, der zum Klopfen führt. Diese Erklärung erscheint mir durchaus nicht unwahrscheinlich. Ich möchte nur daran erinnern, dass bei einem deutschen Automotor eine ähnliche Erscheinung auftritt und zwar bei dem DKW-Meisterklasse. Bei diesem Wagen kann man bekanntlich, wenn der Motor warm ist, den Zündungsschlüssel abziehen und in die Tasche stecken und ohne weiteres ohne Zündung weiterfahren. Auch bei diesem Motor verbleibt durch geschichtete Ladung stets ein heisser Gasrest in dem Zylinder, der das Gemisch entzündet. Diese Erscheinung wird im allgemeinen mit dem Ausdruck „Dieseln“ bezeichnet, der aber nicht sehr zutreffend ist.

Ein besonderes Sorgenkind bei den Flugmotorenzylindern sind die Ventile. Besonders bei Kraftstoffen mit hohem Bleigehalt tritt häufig Korrosion der Ventilsitze und der Ventilsitzringe auf. Es bildet sich auf der Ventilsitzfläche ein harter, schwarzer und festhaftender Niederschlag. Dieser wird hauptsächlich auf geringe Mengen von freiem, bei hoher Temperatur, aktivem Bleioxyd zurückgeführt. Bei längerem Betrieb bekommt dieser Überzug der Ventilsitze Risse und verursacht zunächst örtlichen Lochfrass und schliesslich Rinnenbildung, Verbrennung des Ventils und Überhitzung des Zylinderkopfes. Durch Verwendung von gekühlten Ventilen, von besonders widerstandsfähigen Stählen und durch Stelliteieren der Ventilsitzflächen hat man die Ventilkorrosion weitgehend eingeschränkt. In Abb. 14 sind solche ge-

229



Drei Arten natriumgefüllter Ventile.

1106. 14



Abb. 3. Verbranntes Ausfallventil.

1106. 15

b. 14

kühlten Ventile dargestellt. Sie sind hohlgebohrt und teilweise mit Natrium gefüllt. Dadurch wird die Wärme rascher vom Ventilsteller zum Ventilschaft abgeführt, von wo sie dann weiter weggeschafft werden kann. Auf den Sitzflächen ist eine dünne Lage Stellit, einem besonders widerstandsfähigen Material, aufgeschweisst.

Abb. 15

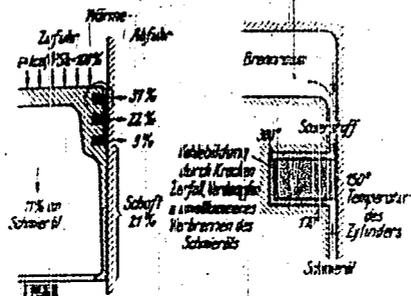
In der Abb. 15 ist ein durch Korrosion beschädigtes Auslassventil dargestellt, von dem ein Teil vollkommen weggebrannt ist. Ausser der bis jetzt beschriebenen, sogenannten "Heisskorrosion" der Ventile ist noch die "Kaltkorrosion" zu erwähnen, die im kalten Zustand des Motors an den Ventilschäften und an der Lauffläche der Zylinder auftritt und vielleicht durch das bei der Verbrennung freigewordene Brom verursacht wird. Hiergegen schützt man die Motoren, indem man in die Zylinder bei längerem Stillstand ein Korrosionsschutzöl einspritzt.

Auch bei den Zündkerzen treten bei längerem Betrieb mit stark gebleiten Kraftstoffen Störungen ein, indem sich auf der Kerzenisolatoren ein Niederschlag von Bleibromid und Bleisulfid bildet, der leicht zu elektrischem Kurzschluss führen kann. Diese Ablagerungen bilden sich besonders rasch, wenn die Kerzen zu kalt arbeiten. Der Niederschlag ist hygroskopisch. Wenn er keine Feuchtigkeit aufgenommen hat, ist er in kaltem Zustand ein schlechter elektrischer Leiter, ein besserer jedoch bei hoher Temperatur. Es können also Kerzenstörungen sowohl im kalten Zustand durch feuchte Kerzen als auch im heissen Zustand infolge des elektrischen Leitens der Bleiablagerungen eintreten. Von besonderer Wichtigkeit ist auch eine gute Kühlung der Kerzen, da durch glühende Kerzen Klopfen begünstigt wird. kann. Unter Umständen werden daher die Zündkerzen mit Kühlrippen versehen.

Als letzter der den Verbrennungsraum einschliessenden Teile kommt nun der Kolben, der die Aufgabe hat, die Kraft des Verbrennungsdruckes auf die Kurbelwelle zu übertragen und den Verbrennungsraum mittels der Kolbenringe gegen das Kurbelgehäuse abzudichten. Der Kolben ist mechanisch und thermisch den höchsten Beanspruchungen ausgesetzt, dabei soll er leicht sein, um die hin- und hergehenden Massen möglichst klein zu halten und muss aus einem gut leitenden ^{wärme-}Material bestehen, damit die von den heissen Verbrennungsgasen übergehende Wärme leicht an die Zylinderwand abgeführt werden kann und die Kolbenringe nicht so leicht festbrennen. Die Flugmotorenkolben werden heute durchweg aus Aluminiumlegierungen wie Elektron hergestellt. Welche Belastung ein Flugmotorenkolben aushalten muss, sieht man daraus, dass z.B. auf den Kolben des BMW-132 bei einem Verbrennungshöchstdruck von 45 atm eine Last von über 10 to wirkt.

Eines der wichtigsten motorischen Probleme ist das Festgehen der Kolbenringe. Es wird begünstigt durch Klopfen des Kraftstoffs, überhaupt durch übermässige thermische Beanspruchung des Kolbens, aber auch durch ungeeignete Schmieröle und Kraftstoffe, die zu starker Rückstandsbildung neigen. Der Konstrukteur sucht dem frühzeitigen Festgehen der Ringe dadurch zu begegnen, dass das seitliche Spiel der Kolbenringe in den Nuten so gross wie möglich gemacht wird; aber dem ist dadurch eine Grenze gesetzt, dass die Nuten sich ausschlagen und die Stege zwischen den einzelnen Ringanten zu schwach werden und brechen. Eine der Hauptaufgaben des Kolbenkonstruktors ist die, die Temperatur des Kolbens so niedrig ^{wie} als möglich zu halten, insbesondere die des obersten Ringes, der ja der höchsten Temperatur ausgesetzt ist und am leichtesten zum Festbrennen neigt. In Abb. 16 sind der Wärmefluss und die Temperaturverhältnisse

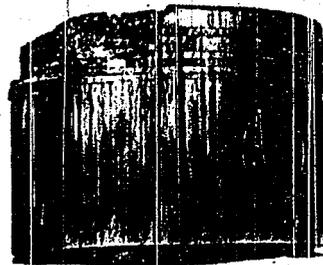
233



236. 10.

Abb. 16 an einem Flugmotorenkolben dargestellt. Von den heißen Verbrennungsgasen gehen je PS/Std. beispielsweise 64 kcal auf den Kolbenboden über. Diese werden zu etwa 90 % über die Kolbenringe und den Kolbenschaft an die Zylinderwand abgeführt, etwa 10 % gehen an das Schmieröl über. Die höchste Wärmebelastung hat der oberste Kolbenring mit beispielsweise 37 % auszuhalten, trotzdem mit allen Mitteln versucht wird, die Wärme auf die unteren Ringe und den Kolbenschaft zu verteilen. Die einzige Möglichkeit, den Kolben noch besser zu kühlen, scheint heute darin zu bestehen, dass man gegen die untere Seite des Kolbenbodens einen Ölstrahl spritzt; es sollen damit schon beachtliche Erfolge erzielt worden sein. Der Kolbenboden weist Höchsttemperaturen von 250 - 350 °C auf. Den Vorgang des Ringsteckens stellt man sich etwa folgendermassen vor: Im Verbrennungsraum findet ein Kracken des Kraftstoffes und des Schmieröls statt und es bilden sich hochmolekulare Oxydations- und Polymerisationsprodukte. Weiterhin entsteht durch unvollkommene Verbrennung des Kraftstoffes Russ, der sich mit dem Schmieröl vermischt. Diese Produkte gelangen vom Kolbenboden mit dem rücklaufenden Öl in die Ringnuten des Kolbens und lagern sich dort ab. Ohne Zweifel bilden sich auch in den Ringnuten selbst durch unvollkommene Verbrennung des Öles und des Kraftstoffes infolge des in den Nuten herrschenden Sauerstoffmangels Produkte, die das Festgehen der Ringe begünstigen. Bei längerem Betrieb sammeln sich in den Ringnuten, besonders in der obersten, sovielen, hauptsächlich stark klebrige, Rückstände an, dass die Ringe festkleben und sich nicht mehr bewegen können. Ist einmal ein Ring festgeklebt, dann folgen meist auch bald die übrigen Ringe und es ist keine genügende Abdichtung zwischen Verbrennungsraum und Kolben mehr vorhanden. Die heißen Verbrennungsgase blasen dann an den

mehr vorhanden. Die heissen Verbrennungsgase blasen dann an den



117 17

Kolbenringen vorbei, was zu einer unzulässig hohen Temperatursteigerung des Kolbens führt, der Schmierfilm an den Gleitflächen wird weggeblasen oder weggebrannt und es tritt dann das gefürchtete Fressen der Kolben ein; unter Umständen kann auch der Kolben bis zum Schmelzen erhitzt werden. Ein Bild von einem auf diese Weise entstandenen Kolbenfresser zeigt die Abb. 17. Ähnliche Kolbenschäden entstehen auch durch das Klopfen des Kraftstoffes. Solche plötzlich eintretenden Kolbenfresser können das Flugzeug nicht nur zur Notlandung zwingen, sondern unter Umständen sogar zum Absturz bringen; es ist schon vorgekommen, dass sich durch das plötzliche Fressen der Kolben der Motor vom Flugzeug losgerissen hat.

Ich komme nun nochmals zu der Formel für die Berechnung der Motorleistung zurück. Es wurde gezeigt, wie die Leistung des Motors durch Erhöhen des mittleren Nutzdruckes p_{me} durch Steigerung der Verdichtung oder des Ladedruckes verbessert werden kann, wie eine Vergrößerung des Hubvolumens nur in begrenztem Masse möglich ist, weil mit zunehmender Zylindergröße das Klopfen begünstigt wird; weiterhin wurde gezeigt, wie durch geeignete Gestaltung des Zylinderkopfes das Klopfen weitgehend vermieden werden kann und damit eine höhere Belastung des Motors möglich ist. Als weiteres Mittel zur Leistungssteigerung bleibt nun noch die Erhöhung der Drehzahl. Schon früher wurde angedeutet, dass man bei den ventilgesteuerten Motoren mit der Drehzahl von etwa 3 000 U/min schon eine gewisse Grenze erreicht hat und dass man für eine weitere Drehzahlsteigerung zum Schiebermotor übergehen muss, auf den noch kurz eingegangen werden soll.

Die Entwicklung des Schiebermotors wurde hauptsächlich

236



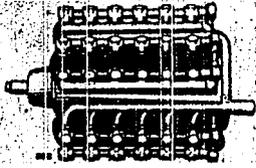
Leiftschalter II Zst.-Doppelarmiger Hebel „Horvath“

Abb. 18.

von der englischen Firma Bristol betrieben und sie hat heute schon sehr brauchbare Konstruktionen herausgebracht, die aber anscheinend noch nicht bei Frontflugzeugen verwendet werden, also doch wohl noch Kinderkrankheiten haben. Auf der Luftfahrt-Beute-Ausstellung in Berlin bei der DVL war so ein englischer Schiebermotor zu sehen, der in unbenutzten Zustände in Holland erbeutet wurde. Auch dies deutet daraufhin, dass der Schiebermotor für Kriegsflugzeuge sich noch in der Erprobung befindet. Ein 14-Zylinder-Schiebermotor der Firma Bristol ist in Abb. 18 dargestellt. Schon kasserlich fällt seine einfache Form auf, es fehlen die Stossstangen zur Betätigung der Federventile. Der Zylinderkopf lässt sich kasserst einfach ausbilden mit einer idealen Gestalt des Verbrennungsraumes, sodass der Schiebermotor kasserst 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 Sternmotore, 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 der Entwicklung von Schiebermotoren hineingesteckt; ^{ob} ~~man~~ jedoch bald damit zu rechnen ist, dass ein betriebsreifer Motor herauskommt, ist nicht bekannt.

Solange nun die Schiebermotoren noch nicht betriebsreif sind, bleibt als letzter Weg der Leistungserhöhung noch die Vergrößerung der Zylinderzahl. Noch 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

233



Oct. 19.

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 ~~hier~~ wir keine anderen Möglichkeiten haben, die Motorleistung zu erhöhen. Ein Bild von einem vielzylindrigen Reihenmotor, wie ihn die Zukunft vielleicht bringen wird, zeigt die Abb. 19, 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.

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 Strahlmotorantriebs ergeben.

TITLE PAGE

26. Über die Harzbildung in Benzinen bei
der Lagerung und künstlichen Alterung
und ihre Verhinderung.
Resin formation in gasolines
during storage and artificial
ageing and prevention thereof.

Frame Nos. 240 - 259

27. Januar 1942. La/Pf.

210

Zurück an
Vorzimmer Dir. Dr. Pier

26 Über die Harzbildung in Benzinen bei der Lagerung
und künstlichen Alterung und ihre Verhinderung.

referiert im Colloquium am 31.1.42.

Literaturverzeichnis.

1. H. Schildwächter : „Über das Verhalten von Peroxyden in Benzinen hinsichtlich Harzbildung und Lagerfähigkeit“
Brennstoffchemie 1938 Seite 117.
2. H. Schildwächter : „Beiträge zur Lagerfähigkeit von Kraftstoffen“
Kraftstoffe 1941 Seite 117, 151, 186.
3. Weller : „Zur Frage der Lagerbeständigkeit von Kraftstoffen“
Öl und Kohle, Erdöl und Teer 13, 935 (1937).
4. Egloff, Korrell, Lowry : Ind. Eng. Chem. 24, 1375 (1932).
5. Yabroff, Walters, Nixon, Minor : Oil Gas J. 19, Nr. 31, Seite 35 (1940)
ref. Öl und Kohle 37, Nr. 45, Seite 932 (1941).

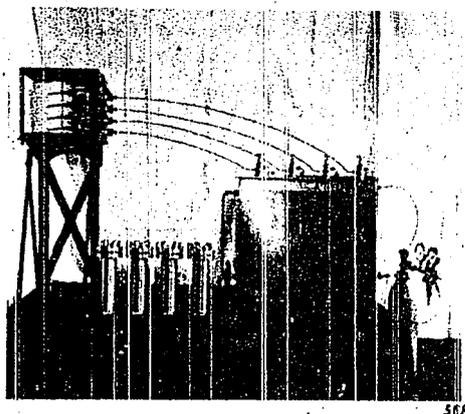
198851

In Benzin enthaltenes Harze können schwere Motorstörungen verursachen, insbesondere Verstopfung der Saugleitungen, Verpöcherung der Ventile und Kolbenringstecken. Da sich Harze aber auch bei mehr oder weniger langem Lagern neu bilden können, ist es von besonderer Bedeutung, nicht nur den Harzgehalt eines Benzines bestimmen zu können, sondern durch eine laboratorische Kurzprüfung ein Mittel in der Hand zu haben, um vorausszusagen, wie ein im Moment der Prüfung einwandfrei erscheinendes Benzin nach längerer Lagerung, z.B. einem Jahr in Bezug auf Harzgehalt aussehen wird, d.h. wie seine Lagerfähigkeit ist. Es wird daher in allen Ländern bei der Bewertung der Benzine nicht nur die zulässige Menge des im Benzin bereits enthaltenen Harzes (vorgebildetes Harz, actual gum) begrenzt (meistens 5 mg/100 ccm), sondern darüber hinaus, als Maß für die Lagerfähigkeit, auch die sich bei einer laboratorischen Kurzprüfung neu bildende Harzmenge (neugebildetes Harz, potential gum) genormt (10-20 mg/100 ccm). Die Bestimmung des vorgebildeten Harzes geschieht durch Verdampfung einer bestimmten Benzinmenge (100 ccm) in einer Glasschale (evtl. unter Aufblasen von Luft) und Wägen der nichtflüchtigen Harze. Für die Bestimmung des neugebildeten Harzes gibt es sehr viele Vorschläge und werden in verschiedenen Ländern auch verschiedene Methoden angewandt. Da es sich bei der Harzbildung im wesentlichen um Vorgänge der Oxydation und Polymerisation handelt, beruhen sämtliche Methoden auf der Herbeiführung dieser Vorgänge unter extrem harten Bedingungen (erhöhte Temperaturen, Drucke, Sauerstoffkonzentrationen, katalytischen Einwirkungen). Ich will hier nicht im einzelnen auf die Methoden eingehen. Sie sind in einer Zusammenstellung von Frl. Dr. Henkels (175801, 4.11.40) beschrieben. Die einfachste Methode zur Bestimmung des neu gebildeten Harzes, die bei vielen (nichtverbleiten) Krackbenzinen einen guten Hinweis auf die Lagerbeständigkeit liefert, ist die sog. Cu-Schale, d.h. die Bestimmung des beim Abdampfen des Benzines in einer blanken Cu-Schale verbleibenden Harzrückstandes. Durch den katalytischen Einfluß der Cu-Oberfläche wird beim Abdampfen die Neubildung von Harz sehr stark beschleunigt und das potentielle Harz mitbestimmt. Interessant ist hierbei die Tatsache, daß durch Vergleich des Glasschalen- und Cu-Schalen-Harzes für manche Krackbenzine, die durch Lagerung zu hohe Harzgehalte angenommen haben, vorausgesagt

werden kann, ob sie durch Zusatz von Inhibitoren wieder in Ordnung gebracht werden können oder nicht. Es hat sich nämlich gezeigt, daß Inhibitorzusätze nicht mehr genügend wirksam sind, wenn der Glasschalentest höher ist als der Cu-Schalentest.

In Deutschland wird zur Bestimmung des neu gebildeten Harzes, d.h. der Lagerbeständigkeit, von Benzinen der von Humm, Fisher und Blackwood ausgearbeitete und von Egloff verbesserte „Bombentest“ verwendet.

Abbildung 1.



568

200 ccm Benzin werden in einem Glaseinsatz in einer Stahlbombe unter 7 atm O_2 -Druck in Wasserbad 4 Stunden auf 100° erhitzt. Die Forderungen sind: es darf während 4 Stunden kein Druckabfall durch Sauerstoffaufnahme eintreten und der Glasschalentest des so behandelten Benzins darf 10 mg/100 ccm nicht übersteigen. In sämtlichen Fällen, wo die Rede von künstlicher Alterung sein wird, ist die Bestimmung nach diesem „Bombentest-Verfahren“ gemeint.

Bei der Harzbildung in Benzinen handelt es sich im wesentlichen um Vorgänge der Polymerisation und Oxydation gewisser ungesättigter Kohlenwasserstoffe, wobei der Oxydationsvorgang eine besondere Rolle spielt und die reine Polymerisation von untergeordneter Bedeutung erscheint. Dieses zeigt der verhältnismäßig hohe, ca. 13-20 % betragende, O_2 -Gehalt der Harze. Während der Zeit, bei der die Bildung

von größeren Harzmengen beobachtet wird, ist stets die Gegenwart von organischen Säuren, Aldehyden und insbesondere Peroxyden nachzuweisen. Obwohl die genauen chemischen Vorgänge bei der Harzbildung in Einzelnen noch nicht genügend bekannt sind, wird heute in der einschlägigen Literatur auf Grund vielfacher Untersuchungen als sicher angenommen, daß primär aus bestimmten ungesättigten Kohlenwasserstoffen durch Autoxydation zunächst Peroxyde entstehen, die sich weiterhin in Aldehyde, Ketone, Säuren usw. umwandeln und hierdurch die Grundlage zur Harzbildung schaffen. Die Peroxydbildung kann durch verschiedene Faktoren ganz bedeutend beschleunigt oder auch gehemmt werden. Beschleunigend wirken z.B. Temperaturerhöhung, O₂-Druckerhöhung, verschiedene Katalysatoren, wie z.B. Schwermetallsalze, gewisse S-Verbindungen etc.. Als Verzögerer wirken verschiedene in Benzinen enthaltene oder ihnen künstlich zugesetzte Stoffe (Inhibitoren) wie z.B. Phenole, Aminophenole etc. Von den Benzinbestandteilen, die besonders leicht zur Peroxydbildung neigen, sind in erster Linie die Diolefine, insbesondere die mit konjugierten Doppelbindungen zu nennen, während Doppelbindungen, die weiter voneinander entfernt sind, sich im allgemeinen wie Monoolefine verhalten. Zyklische Diolefine mit konjugierten Doppelbindungen sind noch weniger beständig als aliphatische Diolefine. Aliphatische Monoolefine sind in geringen Konzentrationen (bis 10%) im wesentlichen stabil, jedoch ist die Stellung der Doppelbindung in der Kette von Bedeutung, wobei endständige Doppelbindungen am stabilsten sind. Isoolefine sind weniger stabil als n-Clefine. Naphthenische Monoolefine mit einer Doppelbindung im Ring sind ungünstiger als aliphatische, während die Doppelbindung in der Seitenkette sich wie eine aliphatische auswirkt.

Schildwachter hat den Einfluß bekannter, Spaltbenzinen zugesetzter, Peroxyde auf die Harzbildung bei der Lagerung und künstlichen Alterung untersucht und die Ergebnisse der Untersuchung in einer Reihe von Aufsätzen, die 1935 begonnen und 1941 abgeschlossen wurden, veröffentlicht. Die benutzten Spaltbenzine entstammen verschiedenen Rohstoffen und Fabrikationsverfahren. Es wurden jeweils 3 Liter in Glasflaschen angesetzt und solche Mengen Peroxyde zugegeben, daß im Liter Benzin etwa 100 mg O₂ vorhanden waren. Durch ein im Verschlussstopfen angebrachtes, gebogenes Glasrohr mit einem Silica-Gel-Trockenrohr konnte Luft in die Flaschen diffundieren. Um den natürlichen Verhältnissen näher zu kommen, wurden

in die einzelnen Flaschen Streifen von rohem Eisenblech gegeben. Zum Vergleich wurde eine Kraftstoffserie ohne Peroxydzusatz aufgestellt. An Peroxyden wurden Zyklohexanperoxyd, Dioxyäthylperoxyd und Dioxyheptylperoxyd verwendet, deren Reinheit rd. 80%ig war. Sofort nach Lösen der Peroxyde wurden Harz-, Peroxyd- und Säuregehalt bestimmt und die Untersuchungen von Zeit zu Zeit wiederholt.

Neben den Lagerversuchen wurden mit den Kraftstoffen auch Bombenalterungen durchgeführt. Hierbei zeigte sich, daß im allgemeinen bei gutem Ausfall der Alterungsprüfung auch die Lagerfähigkeit gut ist. In verschiedenen Fällen wurde aber auch die Lagerbeständigkeit nach dem Bombentest viel schlechter beurteilt als sie tatsächlich war. Die Ursache liegt darin, daß für manche Kraftstoffe, insbesondere Mischkraftstoffe, die Bedingungen der Bombenalterung zu scharf sind. Weller vom Benzolverband hat nachgewiesen, daß durch entsprechende Wahl milderer Versuchsbedingungen (7 atm O₂, 70°, 240 Min.) in der Bombenapparatur mit Mischkraftstoffen Harzmengen ermittelt werden, die weitgehend mit denen einer 6-monatigen Lagerung übereinstimmen.

Die Ergebnisse der Bombenversuche sind im Auszug in der folgenden Abbildung 2 wiedergegeben.

Abbildung 2.

Künstliche Alterung von Benzolen
ohne und mit Zusatz von Iylohexanperoxyd¹⁾

	Benzol I (UF 98)		Benzol II (UF 152)		Benzol III (UF 170)	
	ohne Zusatz	mit 1% Iylohexanperoxyd	ohne Zusatz	mit 1% Iylohexanperoxyd	ohne Zusatz	mit 1% Iylohexanperoxyd
Vor Bombenalterung						
Peroxydzahl mg akt. O ₂ /g	0	104	8	117	96	176
Harz mg/100cm ³	4	6	1	3	35	44
Nach Bombenalterung 10j						
Peroxydzahl	73	302	85	2179	180	358
Harz	8	37	5	1064	59	45
Druckfall g	0	0	0	5	0	0,5
Induktionszeit Min.	-240	-240	-240	100	-240	120
Nach Bombenalterung 12j						
Peroxydzahl	30	154	22	178	108	214
Harz	4	18	4	29	46	72
Druckfall	0	0	0	0	0	0
Induktionszeit	-240	-240	-240	-240	-240	-240

¹⁾ Nach Angaben von Schödlbauer

Aus ihr geht hervor daß:

1) Der Zusatz von Peroxyden verursacht beim Abdampfen der Benzine keine wesentliche Harzneubildung.

2) Die Bombenbehandlung der Benzine ohne Peroxydzusatz bewirkt ebenfalls in den Benzinen 1 und 2 keine sehr wesentliche Harzneubildung. Im Benzin 3 dagegen kann eine etwas größere Harzneubildung von 24 mg festgestellt werden. Dieses Benzin, das vor der vorliegenden Untersuchung schon rund 1 Jahr gelagert hatte, wies bereits vor der Alterung den höchsten Harz- und Peroxydgehalt auf. Bei allen Benzinen ist zwar die Peroxydzahl beträchtlich angestiegen, jedoch anscheinend noch nicht in genügendem Maße, um eine wesentliche Harzneubildung einzuleiten.

3) Die Änderungen der Peroxydzahl und des Harzgehaltes werden aber in allen Fällen ganz beträchtlich, sobald geringe Mengen Peroxyde zugegen sind. Mit Ausnahme von Benzin 1 macht sich die große Angriffswirkung des Sauerstoffes auf die Benzine auch durch den Druckabfall und die Verkürzung der Induktionszeit bemerkbar.

4) Aus der Gegenüberstellung der Bombenversuche mit O_2 und mit N_2 geht ferner hervor, daß die rein thermische Wirkung eine verhältnismäßig geringe ist, daß also bei der Harzbildung reine Polymerisationsreaktionen in Abwesenheit von O_2 , wenn überhaupt, so nur in geringem Maße stattfinden und die Entstehung von Harzen beim Lagern stets Anwesenheit von Sauerstoff voraussetzt.

Die Anwesenheit geringer Mengen von Peroxyden in Benzinen beschleunigt also unter den gewählten Versuchsbedingungen die Aufnahme weiterer O_2 -Mengen, wodurch die Bildung von weiteren Peroxyden und von Harzen bewirkt wird. Neben unkontrollierbaren katalytischen Einflüssen ist selbstverständlich die Art der ungesättigten Kohlenwasserstoffe, ihre Fähigkeit Peroxyde zu bilden, sowie die Art der gebildeten Peroxyde ausschlaggebend. Die Peroxyde spielen demnach die Rolle von Sauerstoffüberträgern und man kann damit rechnen, daß Benzine, die solche Kohlenwasserstoffe enthalten, die zu schneller Bildung von instabilen Peroxyden fähig sind, bei der Lagerung bald den zulässigen Harzgehalt überschreiten werden. Um den Einfluß der vorhandenen und in der Bombe erzeugten Peroxyde festzustellen, wurden die bombenbehandelten Benzine 2 und 3 einer anschließenden 200-tägigen Lagerung ausgesetzt. Die

Ergebnisse sind in Abbildung 3 wiedergegeben.

Abbildung 3.

Znderung der in der Bombe behandelten Benzine nach 200 tägiger Lagerzeit ¹⁾

	Benzin 2		Benzin 3	
	ohne Zusatz	mit Zyklohexylperoxyd	ohne Zusatz	mit Zyklohexylperoxyd
Harz vor Alterung mg/100 cm ³	1	3	35	44
nach Alterung	5	1054	59	65
dagegl. nach anschließender Lagerung	21	2353	75	96
POZ vor Alterung mg akt. O ₂ /ltr.	8	112	96	176
nach Alterung	85	2179	180	338
dagegl. nach anschließender Lagerung	53	3546	128	187

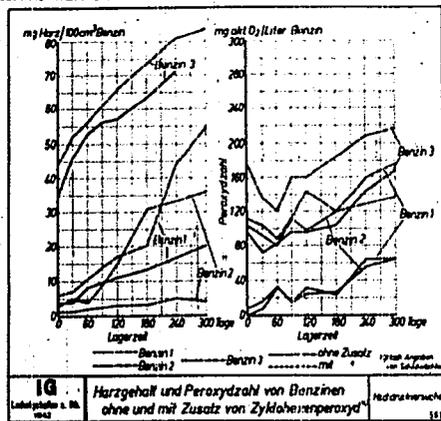
¹⁾ Nach Schütteln

572

Sie zeigen in allen Fällen eine beträchtliche Harzzunahme. Die Peroxydzahl hat teilweise zugenommen, teilweise abgenommen. Die Abnahme der POZ geschieht wohl auf Kosten der Harzbildung, was besonders dadurch erhärtet wird, daß die SZ in allen Fällen abgenommen hat.

Die Abbildung 4 zeigt die Ergebnisse der Lagerversuche.

Abbildung 4.



IG Harzgehalt und Peroxydzahl von Benzinen ohne und mit Zusatz von Zyklohexylperoxyd ¹⁾ Lagerversuche 553

Der Zusatz von Zyklohexenperoxyd beeinflusst auch hier bei sämtlichen Benzinen die Harzneubildung und den Anstieg der Peroxydzahl. Es wird allerdings vom Verfasser auch ein Beispiel angeführt, bei dem der Zusatz von Zyklohexenperoxyd den Anstieg der Peroxydzahl sehr stark beeinflusste (Anstieg von 88 auf 520), hingegen auf die Harzneubildung nicht einwirkte (3,2 mg auf 4,8 mg). Die anderen beiden Peroxyde hatten hinsichtlich Harzneubildung und PoZ eine wesentlich schwächere Wirkung.

Wollte man nun aus den Ergebnissen der Alterungsversuche Schlüsse auf das Lagerverhalten der Benzine ziehen, so würde man sagen:

Abbildung 5.

Lagerversuche ohne und mit Zyklohexenperoxyd-Zusatz

Lagerdauer in Tagen	Benzin 1			Benzin 2			Benzin 3					
	Harz		POZ	Harz		POZ	Harz		POZ			
	ohne	mit Peroxyd	ohne	ohne	mit Peroxyd	ohne	mit Peroxyd	ohne	mit Peroxyd			
0	4,0	4,0	0	104	1	3	8	112	35	44	96	176
30	4,2	7,0	8	92	1	5	16	104	46	52	72	136
60	8,0	10,4	32	80	2	4	32	88	53	56	82	170
90	-	-	16	112	0,5	9	16	112	56	73	96	160
120	11,0	17	32	144	3	15	24	98	57	66	96	160
180	13	20	24	120	3	31	26	120	63	68	104	184
240	22	44	64	160	5	33	56	128	71	81	144	208
300	18	55	64	176	4	36	64	136	51	84	168	248
Nach Einzel Alterung (C)	8	37	73	303	5	1064	85	2179	59	65	180	338
- - - (D)	4	18	20	154	4	29	22	178	46	42	108	214

577

1. Alle Benzine ohne Zusätze geben beim Lagern keine sehr erheblichen Harzzunahmen, was ja auch zutrifft. Die Übereinstimmung ist sogar zahlenmäßig recht gut.
2. Der Zusatz von Zyklohexenperoxyd gibt bei Benzin 1 und 3 einen deutlichen, wenn auch nicht außerordentlich hohen Harzzuwachs, was ebenfalls zutrifft.
3. Bei Benzin 2 mit Peroxydzusatz müßte man infolge seines abnorm hohen Harzgehaltes und der hohen Peroxydzahl beim Alterungstest bei der Lagerung schon in kürzester Zeit einen sehr hohen

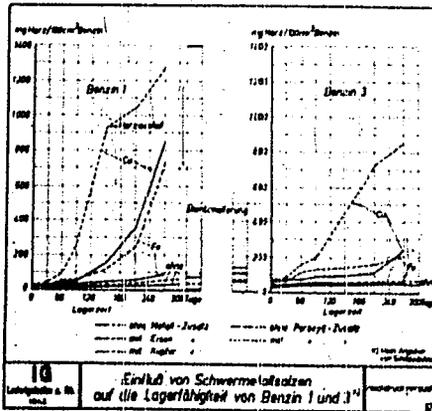
Gehalt an verharzenden Körpern erwarten. Die Lagerversuche zeigen jedoch gerade das Gegenteil.

Die Versuchsbedingungen der Alterungsprüfung erscheinen also für dieses Benzin als viel zu scharf, während bei den anderen Benzinen sich die Ergebnisse der Kurzprüfung mit dem tatsächlichen Lagerverhalten recht gut in Einklang bringen ließen. Will man nun aus den vorliegenden Versuchen die Ursachen erklären, warum unter Umständen die Bombenbehandlung viel ungünstigere Werte liefert als die praktische Lagerung, so kommt man zu folgenden Schlüssen: Je nach Art der ungesättigten Kohlenwasserstoffe im Benzin und geringer Mengen schon vorgebildeter oder bereits nach kurzer Lagerung entstandener Peroxyde werden letztere unter den thermischen Verhältnissen und der herrschenden Sauerstoffkonzentration in der Bombe, je nach den Umständen eine erhöhte Harzbildung hervorrufen, während die Peroxyde unter den Bedingungen der Lagerung viel langsamer zu wirken beginnen und über eine verhältnismäßig sehr lange Lagerzeit sich wenig bemerkbar machen. Diese Vorgänge hängen einerseits ab von der Fähigkeit bestimmter Kohlenwasserstoffe unter den Bedingungen der normalen Lagerung Peroxyde zu bilden und von der Menge der vorhandenen Peroxyde, andererseits dem Grad der Beständigkeit der gebildeten Peroxyde. Hinzu kommt noch, daß die Bedingungen der praktischen Lagerung auch wesentlich ungünstiger sein können, als die hier gewählten. So behielt z.B. das Benzin 2 bei der Lagerung in rohen Eisenfässern einen Harzgehalt von wenigen Milligrammen während 5 Monaten bei. Hierüber hinaus stieg er in kurzer Zeit auf 15 mg an und hatte nach weiteren 4 Monaten 62 mg erreicht (gegenüber etwa 5 mg bei den Lagerversuchen).

Eine besondere Rolle spielen bei diesen Vorgängen gewisse Verunreinigungen, die nicht nur die Autoxydation bestimmter Kohlenwasserstoffe ganz erheblich beschleunigen können, sondern auch den Zerfall gebildeter oder bereits schon vorhandener Peroxyde vorwärtstreiben. Kuhn und Meyer haben z.B. am Benzaldehyd gezeigt, daß er nicht mehr autoxydabel ist, wenn keine Spuren von Schwermetallsalzen zugegen sind. Es ist ferner durch Weller nachgewiesen, daß Spuren von Kupfer- oder Eisensalzen, wie sie häufig in Benzinen nachzuweisen sind, außerordentlich beschleunigend auf die Harzbildung wirken. Schildwächter hat daher an 2 verschiedenen Benzinen

den Einfluß ganz geringer Schwermetallzusätze auf das Lager- und Alterungsverhalten der Benzine bezüglich Harz- und Peroxybildung untersucht. Abbildung 6 zeigt die Ergebnisse.

Abbildung 6.



Hieraus ergibt sich für Benzin 1, daß sowohl Eisen, wie besonders Kupfer außerordentlich beschleunigend auf die Harzbildung einwirken. Das Benzin ohne Zusätze ist nach 90 Tagen bezüglich Harzgehalt einwandfrei, während die mit Kupfer und Eisen versetzten Proben schon nach 30-tägiger Lagerzeit weit über der zulässigen Grenze liegende Harzgehalte aufweisen. Der außerordentlich verstärkende Einfluß von Peroxydspuren in Gegenwart von Schwermetallsalzen fällt besonders auf. Auch hier ist Kupfer wesentlich aktiver als Eisen. Einen ähnlichen Verlauf, wenn auch keinen so regelmäßigen, zeigen auch die Peroxydzahlen. Zu bemerken ist, daß bei Kupfer + Peroxyd nach 200 Tagen bereits beträchtliche Mengen eines dickflüssigen, zähen, hellgelben Harzes am Boden abgeschieden waren. Die Ergebnisse der Bombenalterung sind im wesentlichen ebenso. Benzin 3 zeigt ein ähnliches Bild. Trotz höheren Anfangsgehaltes an Harz ist es aber bedeutend beständiger gegen Eisen- und Kupferwirkung.

Das Aussehen der anfallenden Harze ist je nach den Zusätzen verschieden. Bei beiden Benzinen sind die in Gegenwart von Eisen entstandenen Harze feste, klebrige Körper, während Kupfer zähflüssige Harze erzeugte. Die Bombenalterung gibt, bezüglich Harzbildung, wie bereits erwähnt, im wesentlichen ähnliche Resultate, gibt aber bei gleichen Harzgehalten bedeutend niedrigere Peroxydzahlen und höhere Säurezahlen als die Lagerung. Schildwächter führt das auf die höhere thermische Beanspruchung der Proben in der Bombe zurück.

Eine Bestrahlung der Benzine mit U.V.-Licht hatte zunächst keine wesentliche Wirkung auf Harzgehalt und Peroxydzahl. Daß aber trotzdem eine Veränderung mit den Benzinen vor sich gegangen ist, zeigen die Alterungsversuche mit den bestrahlten Proben. In Benzin 1 wurden sowohl Harzgehalt, wie Peroxydzahl ganz bedeutend erhöht, während bei Benzin 3 nur die Peroxydzahl um ein Mehrfaches anstieg, der Harzgehalt jedoch gleich blieb.

Die elementare Zusammensetzung der durch verschiedenartige Behandlung entstandenen Harze zeigt Abbildung 7.

Abbildung 7.

Elementarzusammensetzung von Harzen
aus Benzin 1 bei verschiedenartiger Behandlung¹⁾

	% C	% H	% O
<u>Nach 10monatiger Lagerung:</u>			
ohne Zusätze	75,5	8,2	16,3
mit 5 mg Cu/Liter	75,0	7,5	17,5
mit 5 mg Cu + Zyklohexenperoxyd	74,3	7,7	18,0
<u>Nach künstl. Alterung in der Bombe:</u>			
mit 5 mg Cu/Liter	74,8	7,6	17,3
desgl. mit U.V.-Licht bestrahlt	75,2	7,9	16,9
mit Zyklohexenperoxyd	73,8	8,0	18,2

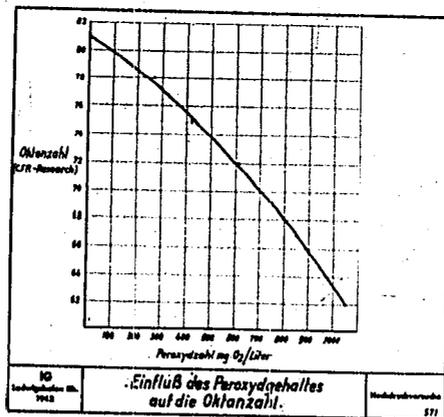
¹⁾ Nach S.M.M.-Mitar.

(Der O₂-Gehalt schließt auch die nicht ermittelten geringen Mengen an Schwefel, Stickstoff und Asche ein). Die Unterschiede in der elementaren Zusammensetzung sind nicht sehr groß, lediglich der

Sauerstoffgehalt der durch Peroxydzusatz entstandenen Harze ist etwas höher.

Außer der Begünstigung der Harzbildung haben die durch Autoxydation gebildeten Peroxyde noch einen wesentlichen Nachteil: die Erniedrigung der Oktanzahl. Egloff, Morell und Lowry fanden zum Beispiel in einem Krackbenzin, das 6 Monate lagerte, eine Abnahme der Research-Oktanzahl von 71 auf 40, während der Harzgehalt von 8 auf 628 mg/100 oom anstieg. Im allgemeinen steigen Harzgehalt und Peroxydzahl gleichzeitig an, jedoch gibt es, wie ich vorhin bereits sagte, auch Ausnahmen. Hier kann also die schlechte Lagerfähigkeit des Benzins sich im Abfall der Oktanzahl äußern, während der Harztest noch einwandfrei sein kann. Schildwächter hat für ein Benzin die Abhängigkeit der Oktanzahl vom Peroxydgehalt ermittelt.

Abbildung 8.



Die Stabilität der Spaltbenzine hängt nun in der Hauptsache von zwei Faktoren ab, und zwar einerseits vom Raffinationsgrad des Benzins, andererseits von der Menge und der Art in den Benzinen vorhandener, die Oxydation und damit auch die Harzbildung hemmender oder gar verhindernder Stoffe. Solche Substanzen, die die Geschwindigkeit bestimmter, freiwillig verlaufender chemischer

Reaktionen in hohem Maße herabsetzen, die also gewissermaßen als negative Katalysatoren anzusehen sind, bezeichnet man als Inhibitoren. Eine scharfe Trennung der Raffinations- und Inhibitorwirkung ist, zumindest bei Spaltbenzinen, garnicht möglich. Es wird heute angenommen, daß die Raffinationsverfahren (z.B. Säure- oder Tonerdebehandlung) die Lagerfähigkeit der Kraftstoffe dadurch erhöhen, daß sie die Reaktionsfähigkeit der Inhibitoren steigern, und zwar natürlich durch Polymerisierung und Beseitigung der labilsten Benzinbestandteile. So konnten Yabroff und Mitarbeiter nach Beseitigungsämtlicher Inhibitoren in keinem von ihnen untersuchten Spaltbenzin auch durch allergründlichste Raffination nicht Produkte erhalten, die die üblichen Stabilitätsprüfungen bestanden. Welche Bedeutung der Inhibitorfrage zukommt, geht vielleicht am besten aus der großen Zahl der genommenen Patente hervor, die von Byers 1937 zusammengestellt sind, und die auch Frh. Dr. Henkels in einem Literaturauszug zusammengefaßt hat. Als wirksame Stoffe werden hauptsächlich aromatische Amine und Phenole und deren Derivate genannt; ferner verschiedene Stickstoffverbindungen, schwefelhaltige Stoffe, Metallverbindungen, Teerdestillate und viele andere. Zur Erhöhung und Verlängerung der Wirkung werden auch Gemische mehrerer Zusätze vorgeschlagen. Die vorgeschlagenen Mengen schwanken zwischen 0,002 % und 1 %, meistens 0,01 und 0,1%.

Für die Bewertung der Wirksamkeit der Inhibitoren sind verschiedene Methoden vorgeschlagen worden, so z.B. von Egloff und Mitarbeitern die Verlängerung der Induktionszeit. Eine Verlängerung der Induktionszeit durch Zusatz von Hemmstoff um mehr als 150 Min. soll eine Lagerfähigkeit von mehr als 1 Jahr gewährleisten. Eine andere, ebenfalls von Egloff und seinen Mitarbeitern vorgeschlagene Methode ist die sog. Zyklhexenzahl, d.i. die Verlängerung der Induktionsperiode von Zyklhexen (in Minuten), die durch Zugabe von 0,002 % eines Hemmstoffes erzielt wird. Beiden Methoden darf jedoch keine allgemeine Gültigkeit zugesprochen werden, da sich Inhibitoren bei verschiedenen Benzinen ganz verschieden verhalten können. Es erscheint daher doch noch am zweckmäßigsten, die Kraftstoffe, falls der Zusatz von Inhibitor notwendig ist, von Fall zu Fall in der Bombe einer Kurzprüfung zu unterziehen, wobei gleichzeitig die benötigte Inhibitormenge festgelegt werden kann. Hierbei ist jedoch noch zu berücksichtigen,

daß die Kurzprüfung in der Bombe für manche Kraftstoffe, insbesondere für Gemischkraftstoffe als viel zu scharf angesehen werden muß. Die hohe Temperatur und der hohe Sauerstoffdruck in der Bombe einerseits, die stark variierenden Bedingungen der Lagerung (wie wechselnde Temperaturen, Material der Lagerbehälter, Gegenwart von Wasser, Zugänglichkeit von Luft, Restbestände an Kraftstoffe, Anwesenheit von Verunreinigungen, Schwermetallsalzen u.a.m.), andererseits müssen natürlich auch die zugesetzten Inhibitoren so verschiedenartig beeinflussen, daß hier die Aufstellung einer exakten Beziehung zwischen Kurzprüfung und praktischer Lagerung außerordentlich schwierig ist und eigentlich bis heute noch als ungelöstes Problem anzusehen ist. Schildwächter untersucht an 2 Beispielen die Abhängigkeit der Inhibitorwirkung einiger dieser Faktoren bei der Lagerung und Kurzprüfung. Die Abbildung 9 gibt die

Abbildung 9.

Einfluß von Aethylendiamin auf Benzin 5
ohne und mit Zusätzen bei der Bombencharung und Lagerung¹⁾

Zusätze	ohne		5 mg Cu/Liter		Zylolosen peroxyd 100 mg O ₂ /Liter		Cu + Zylolosenperoxyd	
	-	+	-	+	-	+	-	+
Inhibitor 0,006% Aethylendiamin								
Vor der Alterung								
Harzrest mg/100 cm ³	4	5	10	8	6	12	14	17
Peroxydzahl mg O ₂ /Liter	0	0	0	8	112	99	96	76
Nach der Alterung								
Harzrest	28	13	1356	10	761	68	1877	88
Peroxydzahl	108	48	1128	65	1548	288	1320	252
Induktionszeit Min	-240	-240	80	+240	195	-240	30	-240
Druckabfall at	0	0	1	0	12	0	5,6	0
Nach 300 tägiger Lagerung								
Harzrest	32	18	1984	913	64	29	2674	32
Peroxydzahl	72	28	440	454	180	156	776	72

¹⁾ Nach Angaben von Schildwächter

578

Ergebnisse der Kurzprüfung und der Lagerversuche mit dem einen der untersuchten Benzine (Benzin 5) wieder. Das Benzin ist ohne Zusätze einigermaßen stabil. Anwesenheit von Kupfer oder Peroxyde oder beider zusammen bewirkt starke Verschlechterung bei der Bombenalterung (Erhöhung der Harz- und Peroxydbildung, Abfall der

Induktionszeit). Der Zusatz von 0,06 % Äthylendiamin erhöht die Induktionszeit auf über 240 Minuten, wobei gleichzeitig die durch Kupfer und Peroxyd hervorgerufene Beschleunigung der Harzbildung aufgehoben wird. Die Empfindlichkeit gegen die beiden Zusätze ist jedoch verschieden groß. Während die Wirkung des Kupfers durch den Inhibitor vollständig aufgehoben wird, macht sich die Wirkung des Zyklohexenperoxydes trotz des Inhibitors noch bemerkbar. Zyklohexenperoxyd wirkte ohne Inhibitor nur etwa halb so stark wie Kupfer, jedoch war trotzdem die Wirksamkeit des Inhibitors nicht so radikal. Hieraus wäre zu schließen, daß der Inhibitor Äthylendiamin gegen Peroxyd wesentlich empfindlicher ist als gegen Kupfer. Da aber andererseits dem Kupfer durch Anwesenheit von Äthylendiamin die Fähigkeit genommen wird, katalytisch eine schnellere Oxydationswirkung herbeizuführen, so wird es in Gegenwart dieses Inhibitors auch nicht zur Bildung größerer Peroxyd- und Harzmengen kommen. Aus den Ergebnisse der Bombenversuche würde man schließen, daß die Lagerfähigkeit in allen Fällen mit Inhibitorzusatz verhältnismäßig gut sein würde, und der auf das ursprüngliche Benzin stark beschleunigend wirkende Zusatz von Kupfer und Peroxyd durch den Inhibitor vollständig ausgeschaltet wird. Die Lagerversuche über 360 Tage zeigen ein ähnliches Bild wie die Kurzprüfung, mit Ausnahme der mit Kupfer versetzten Proben. Hier ist die Wirkung des Inhibitors nicht so groß, wie man nach der Kurzprüfung hätte erwarten sollen. Der Verfasser führt das auf die Einwirkung der bei den Lagerversuchen ins Benzin getauchten Eisenstreifen zurück, jedoch ist diese Erklärung nicht befriedigend, da, wie die beiden letzten Spalten zeigen, die Wirksamkeit des Inhibitors bei gleichzeitiger Anwesenheit von Kupfer und Peroxyd außerordentlich gut ist.

Abbildung 10 zeigt die Versuchsergebnisse mit einem anderen

Abbildung 10.

Einfluß von Phenyldiamin auf Benzin 6
(ohne und mit Zusätzen bei der Bombenalterung¹⁾)

Zusätze	ohne		5 mg Cu/Liter		Zyllohexan peroxyd 100 mg O ₂ /Liter		Cu + Zyllo- hexperoxyd	
	-	+	-	+	-	+	-	+
Vor der Alterung								
Horzeit mg/100 com	2	5	10	9	11	10	26	19
Peroxyzahl mg O ₂ /Liter	16	4	20	37	112	116	128	160
Nach der Alterung								
Horzeit	1095	484	1620	970	1613	1007	1808	1290
Peroxyzahl	2570	1040	1220	1920	2520	1880	1200	2420
Induktionszeit Min	55	155	38	66	38	112	37	40
Druckabfall at	5,5	7	5,3	5	5,8	4	6,2	6
Nach 300 Umläufen Lagerzeit								
Horzeit	1062	18	1896	17	1864	74	2206	1310
Peroxyzahl	3160	20	1152	50	1200	88	520	1680

¹ Nach Angaben von Seltmann

579

Benzin. Es ist Sauerstoff und thermischen Einflüssen gegenüber viel zugänglicher als Benzin 5. Das reine Benzin zeigt schon äußerst schlechte Alterungsteste, die durch Zusatz von Kupfer und Peroxyd noch wesentlich verschlechtert werden. Die hemmende Wirkung des Inhibitors ist zwar deutlich erkennbar, jedoch zeigen auch die inhibierten Proben außerordentlich hohe Teste. Nach den Alterungsversuchen müßte man hier in allen Fällen ein sehr schlechtes Lagerverhalten erwarten. Zur Erreichung befriedigender Lagerzeiten müßte man mit viel höheren Inhibitorzusätzen rechnen. Die Lagerversuche zeigen jedoch hier wiederum ein wesentlich günstigeres Bild, insbesondere in Bezug auf die Wirksamkeit des Inhibitors. Trotz der wenig zuversichtlichen Werte der Alterungsprüfung ist die Wirkung des Phenyldiamines auch in Gegenwart von Kupfer und Peroxyd eine ganz ausgezeichnete. Der Verfasser schließt hieraus, daß die geübten Versuchsbedingungen in der Bombe für die Prüfung und insbesondere Bemessung eines notwendigen Hemmstoffzusatzes, genau wie bei den Mischkraftstoffen, viel zu

scharf sind. Das gelte nicht nur dann, wenn Verunreinigungen in dem Kraftstoff sind oder bei der Lagerung Stoffe hinzutreten können, die die Autoxydation begünstigen, sondern schon bei reinen Kraftstoffen. „Allerdings“, so führt Schildwächter aus, „ist mit dieser Prüfung ein nicht zu unterschätzender Vorteil verknüpft: Ein Benzin, dem so viel Inhibitor zugesetzt wird, daß die Kurzprüfung in der Bombe eine Induktionszeit über 240 Minuten ergibt und die Harzneu-, Säure- und Peroxybildung auf ein bescheidenes Maß beschränkt bleibt, wird eine bestimmte Höhe an Fremdstoffen unbedingt tragen können, ohne daß bei längerer Lagerung erhöhte Autoxydation zu befürchten sein wird.“

Über die Lagerbeständigkeit hocharomatischer Kraftstoffe.

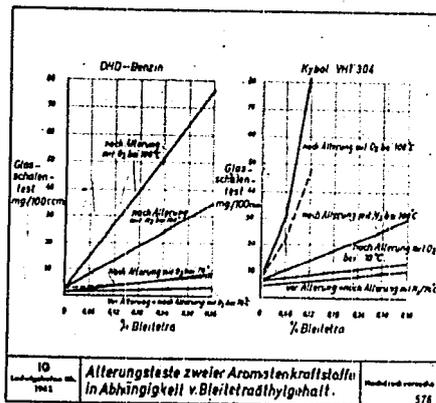
Zum Schluß will ich noch kurz auf das Lager- und Alterungsverhalten unserer synthetischen Fliegerbenzine, insbesondere der aromatischen Hochleistungskraftstoffe CV₂b und DHD eingehen.

Sowohl die 87er-Fliegerbenzine aus verschiedenen Rohstoffen, wie auch die aromatenreichen Benzine CV₂b und DHD und selbst reine Aromaten (Kybole) sind auf Grund praktischer Lagerung und künstlicher Alterung nach dem Bombenverfahren als durchaus einwandfrei zu bezeichnen. Anders gestalten sich die Verhältnisse, wenn die Benzine in hochverbleitem Zustand (C, 12 VOL.-% Bleitetra) gelagert oder gealtert werden. Während die 87er-Benzine bei sachgemäßer Lagerung und bei der künstlichen Alterung so durchweg einwandfrei sind, zeigen die aromatenreichen Benzine und in noch stärkerem Maße die reinen Aromaten öfters recht hohe Glasschalenteste nach der künstlichen Alterung in der Bombe und bisweilen auch Druckabfall bis zu etwa 1 atm. Diese „schlechten Alterungsteste“ gehen stets mit einer mehr oder weniger starken Zersetzung des Bleitetraäthyles Hand in Hand. Ja es kann sogar gesagt werden, daß bei den Aromatenbenzinen, die schlechte Bombenteste haben, in der überwiegenden Mehrzahl der Fälle viel mehr zersetztes Blei im Glasschalentest bestimmt wird, als Harz. In vielen Fällen werden sogar neben ganz unbedeutender Harzneubildung von nur wenigen

Milligrammen, 20, 30 und mehr Milligramm Bleitetraäthylzerse-
 tzung-
 produkte gefunden. Offenbar hat man es hier unter den extremen
 Oxydationsbedingungen des Bombentestes mit einer wechselseitigen
 katalytischen Beeinflussung des Bleitetraäthyls und der Aromaten-
 kraftstoffe zu tun. Da es einerseits genügend Beispiele für solche
 Alterungsversuche mit verbleiten Aromatenkraftstoffen und auch
 Einzelaromaten gibt, die vollk. befriedigend sind, anderer-
 seits hochverbleite nichtaromatische Benzine ebenfalls fast immer
 gute Alterungsteste haben, muß angenommen werden, daß weder die
 aromatischen Kohlenwasserstoffe selbst, noch das Bleitetraäthyl
 primär für die schlechten Alterungsteste verantwortlich sind. Es
 erscheint vielmehr wahrscheinlich, daß bei der Herstellung der
 aromatischen Kohlenwasserstoffe Spuren von analytisch nicht fa-
 baren, labilen Begleitstoffen entstehen, die bei den extremen Be-
 dingungen des Bombentestes selbst Sauerstoff aufnehmen und durch
 katalytische Beeinflussung zunächst die Bleizersehung und sekun-
 där die Harzbildung einleiten. Es ist auch möglich, daß diese Be-
 gleitstoffe nicht erst beim Aromatisierungsprozeß gebildet werden,
 sondern nur dadurch wirksam werden, daß die im Benzin enthaltenen
 natürlichen Hemmstoffe zerstört werden.

Einen wie großen Einfluß Temperatur, Sauerstoff und vor allem
 Bleitetraäthyl auf diese Vorgänge haben, zeigt Abbildung 11 am
 Beispiel eines DHD-Benzines und eines Kymbols.

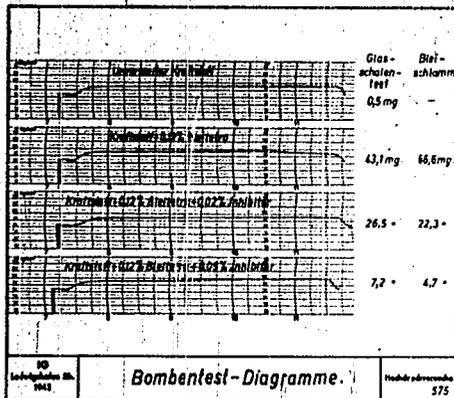
Abbildung 11.



Einwandfrei abgeschlossene Lagerversuche mit verbleiten Aromatenkraftstoffen gibt es noch viel zu wenig, um eine exakte Beziehung zwischen Alterungsverhalten und Lagerfähigkeit aufstellen zu können. Es haben jedoch verschiedentlich kleinere Mengen verbleiter Aromatenkraftstoffe unter den verschiedensten Bedingungen gelagert und konnten nach z.T. 2-jähriger Lagerung untersucht werden. Als Ergebnis dieser Untersuchungen kann gesagt werden, daß in manchen Fällen wohl ein geringer Teil des Bleitetraäthyls zersetzt war und auch eine unwesentliche Harzneubildung stattgefunden hatte, daß aber sowohl die Bleierzersetzung wie auch die Harzneubildung nie so hohe Werte angenommen haben, wie sie ab und zu bei der künstlichen Alterung gefunden werden. Der Bombentest ist daher für verbleite Aromatenkraftstoffe als viel zu scharf anzusehen. Hierin sind sich heute wohl sämtliche an dieser Frage interessierten Stellen einig. Es hat nicht an Vorschlägen gefehlt für die Beurteilung der Lagerfähigkeit von verbleiten hocharomatischen Kraftstoffen einen anderen, milderen Maßstab anzulegen, so z.B. die Zersetzungsprodukte des Bleitetraäthyls vor der Harzbestimmung zu entfernen, oder die Menge des zulässigen neu gebildeten Harzes höher zu setzen. Auch ist der Vorschlag gemacht worden, als Maß für die Beurteilung der Lagerfähigkeit der verbleiten Kraftstoffe die Menge des bei der Bombenalterung zersetzten Tetraäthyls zu nehmen. Alle diese Vorschläge sind z.Zt. mindestens ebenso unsicher, wie die normale Bombenalterung. Ihre Überprüfung, die z.Zt. bei verschiedenen Stellen durchgeführt wird, wird noch viel Zeit erfordern.

Da es aber feststeht, daß verbleite aromatische Benzine bei der Lagerung unter Umständen zersetztes Bleitetraäthyl als Schlamm abscheiden und auch unzulässig hohe Harzmengen bilden können, wodurch Störungen am Motorbetrieb verursacht werden können, muß als Sofortlösung eine möglichst weitgehende Sicherheit bezüglich Lagerfähigkeit gegeben werden. Hierzu erscheint es erforderlich, die Benzine auf geeignete Weise zu raffinieren und in jedem Fall noch zur Sicherheit einen geeigneten Inhibitor zuzusetzen, wie das ja auch bei uns geschieht. Die Abbildung 12 zeigt die Bombenteste eines DHD-Benzines in unverbleitem und verbleitem Zustand und mit Inhibitorzusatz.

Abbildung 12.



Ein auf die Art erreichter guter Alterungstest dürfte eine gute Lagerfähigkeit, auch unter den besonders ungünstigen Bedingungen, die im Kriege gegeben sind, durch den Transport und Stapelung in Frontnähe verbürgen.

TITLE PAGE

27. Zur Frage des Krackens mit bewegtem Kontakt.

Note on the question of moving catalysts for cracking.

Frame Nos. 260 - 264

Hochdruckversuche
Lu 558

10. Januar 1942 Gs/M

K. Peters

Kolloquium
Vorlesung für die Chemie

(27) Zur Frage des Krackens mit bewegtem Kontakt.

280

Referiert im Kolloquium am 10.1.1942

von K. Peters.

Das Abklingen des Kontaktes erfolgt für die verschiedenen Teilreaktionen des Krackprozesses sehr verschieden schnell. Ein Krackkontakt erfordert deshalb in jeder Phase seines Abklingens eine besonders sorgfältige Anpassung der Arbeitsbedingungen an seinen jeweiligen Aktivitätszustand. Bei der diskontinuierlichen Fahrweise stellen die gewählten Arbeitsbedingungen immer eine Kompromisslösung dar, die einen gewissen Verzicht auf optimale Ausnutzung der Kontaktwirkungen bedeutet. Bei bewegtem Kontakt hat man demgegenüber in der Apparatur einen stationären Zustand, der für jeder Teil des Reaktionsgrades eine entsprechende Wahl der Reaktionsbedingungen erlaubt, die eine optimale Ausnutzung der dort im Dauerzustand herrschenden Kontaktaktivität ermöglicht.

Bei der künftigen Entwicklung der Krackverfahren wird man deshalb den Verfahren mit bewegtem Kontakt besondere Beachtung schenken müssen. Abgesehen von der zweifellos schwierigen Aufgabe, brauchbare großtechnische Apparaturen für das katalytische Cracken mit bewegtem Kontakt zu konstruieren, interessieren vor allem die allgemeinen Zusammenhänge zwischen dem Abklingen des Kontaktes einerseits und dem Spaltvorgang andererseits.

Einen Beitrag zu diesen Fragen liefern einige Versuche, die hier in der Kammer 505 von drei Jahren ausgeführt worden sind.

1987m

Es wurde ein Schneckenofen verwendet, der eine Veränderung des Kontaktdurchsatzes in weiten Grenzen erlaubte.

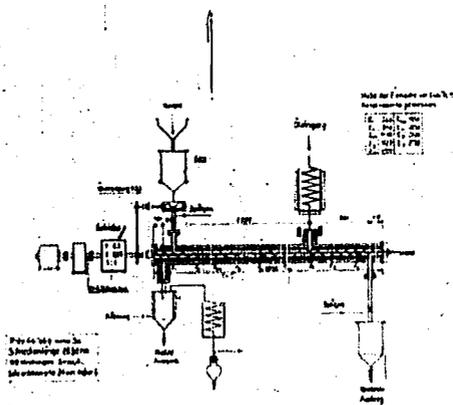


Abb. 1

Als Ausgangsöl wurde Elverather Gasöl und als Kontakt Granosil, eine gekörnte Bleicherde verwendet. Diese hat zwar als Krackkontakt keine besonders hohe Aktivität, das ist aber für die grundsätzlichen Versuche nicht besonders wichtig, weil es dabei weniger auf die absolute Höhe der Spaltung, als auf ihre Abhängigkeit vom Kontaktdurchsatz ankommt. Die Temperatur wurde bei allen Versuchen mit etwa 430° am Kontakteingang und 460° im Hauptteiler der Krackzone eingehalten. Der Kontakt wurde in Gegenstrom zum Produktdampf bewegt. Variiert wurde der Öl- und Kontaktdurchsatz. Der Füllungsgrad des Krackraumes mit Kontakt betrug 50 bis 75 %.

Wie sich die Ausbeuten an Benzol, Flüssiggas, Trockengas und Koks in Abhängigkeit vom Öl-Durchsatz ändern wenn man den Kontaktdurchsatz verdoppelt, zeigt Abb. 2.

262

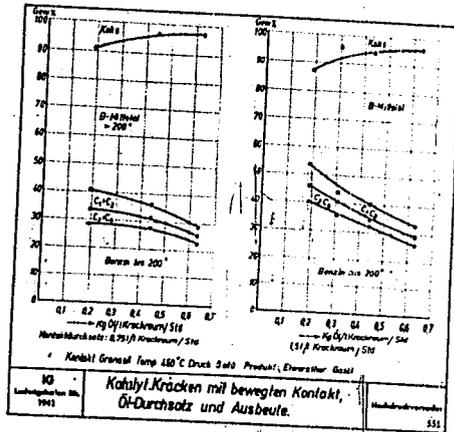


Abb. 2

Für Öldurchsatz 0,5 kg Öl je Liter Krackraum und Stunde bekommt man z.B. eine Steigerung der Benzinausbeute von 26 auf 33 %. Bei kleineren Öldurchsätzen sind die Unterschiede noch wesentlich größer. Bei Durchsatz 0,2 wurden so z.B. bei 0,75 l Kontakt je Liter Krackraum und Stunde 28 % Benzol erhalten gegenüber 40 % bei der doppelten Kontaktmenge.

Abb. 3 zeigt die Abhängigkeit der Olepaltung von der Zeiteinheit durchgesetzten Kontaktmenge bei vier verschiedenen Öldurchsätzen. Auch in diesem Diagramm sind die aus 100 kg

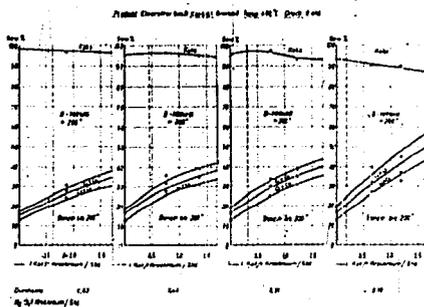


Abb. 3

Katalyt. Kracken mit bewegtem Kontakt
Öldurchsatz und Ausbeute

Öl unter den verschiedenen Versuchsbedingungen gebildeten Mengen Benzin, Flüssiggas, Trockengas und Koks abzulesen. Man erkennt den starken Anstieg der Crackwirkung mit steigendem Kontaktdurchsatz, der naturgemäß beim kleinsten Öldurchsatz am größten ist. Als besonderer Vorteil des bewegten Kontaktes zeigt sich hier besonders deutlich der steigende Umsatz von Mittelöl zu Benzin bei einmaligem Durchgang. Mit steigendem Kontaktdurchsatz steigt natürlich auch die Koks- und Gasbildung an. Sie nimmt aber nicht in gleich starkem Maße zu wie die Spaltung zu Benzin, d.h. die bevorzugte Spaltung von Mittelöl zu Benzin tritt umso stärker in Erscheinung je schneller der Kontakt bewegt wird. Diese Zunahme der Selektivität des Crackprozesses wird aus dem folgenden Diagramm (Abb. 4) deutlich,

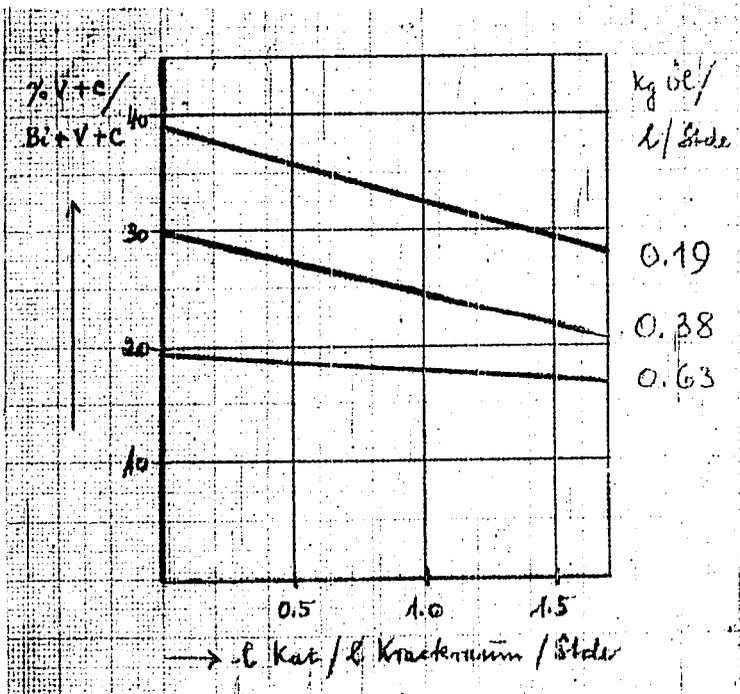


Abb. 4

in dem als Ordinate das Verhältnis von C_1C_2 -Gas + Koks zu Benzin + Flüssiggas + C_1C_2 Gas + Koks aufgetragen ist, was dem Gas + Koks-Verlust entspricht, der eintreten würde, wenn die Crack-B-Mittelöle nach dem Aufhydrieren in den Crackprozess zurückgeführt würden.

Erwähnt sei noch, daß verschiedene Beobachtungen darauf schließen lassen, daß eine 100 %ige Ausfüllung des Kontaktraumes mit Katalysator nicht unbedingt die besten Ausbeuten geben muß. Vielmehr scheint zwischen 50 und 75 %igem Füllungsgrad ein Optimum der Benzinausbeute und ein Minimum der Koksabscheidung zu liegen. Diese Beobachtungen bedürfen jedoch noch einer Bestätigung.

Die folgende Tabelle gibt einen Vergleich der Aktivität des verwendeten Granosil-Kontakts (3) mit der Aktivität von Terrana (2) und dem synthetischen Aluminiumsilikat (1) nach Versuchsergebnissen, die Herr Dr. Free ebenfalls vor etwa drei Jahren beim Cracken von Elverather Gasöl in 200 cm^3 Ofen bei 1-Stunden-Cyklen gewonnen hat.

	1	2	3	4	5
	Synthet. Al-Silikat	Terrana	Granosil	Granosil	Granosil
Kontakt	ruhend	ruhend	ruhend	ruhend	bewegt
Apparatur	200 cm^3	200 cm^3	200 cm^3	Schneckenofen	
Cyklus	1 Stde	1 Stde	1 Stde	3 Stden	ca 20 Min.
% Bi bis 200°	35	28	24,7	13	35
C_3C_4 Gas	4	3	4	4	5
C_1C_2 Gas	1,5	2,5	0,8	2	3
Koks	4	6	5,3	5	6
M'öl $> 200^\circ$	55,5	60,5	65,1	76	51

Die beiden letzten Spalten geben die Versuchsergebnisse im Schneckenofen bei ruhendem Kontakt im 3 Stunden Zyklus und bei bewegtem Kontakt wieder, wobei die Verweilzeit des Kontaktes im Ofen etwa 20 Min. betrug. Man sieht, daß bei der Fahrweise mit bewegtem Kontakt mit Granosil die gleiche Spaltung und eine nur wenig schlechtere Selektivität erreicht wurde wie mit dem damaligen synthetischen Kontakt bei 1 Stunde Zyklus.

Free

TITLE PAGE

28. Untersuchungen bei Drucken bis zu
50 000 atm.
Researches at pressures up to
50,000 atms.

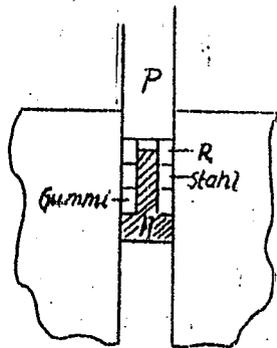
Frame Nos. 265 - 284

(28) Untersuchungen bei Drucken bis zu 50 000 atm.

Referat nach Arbeiten von Bridgman, gehalten im Kolloquium am 10. Dezember 1941 von Dr. Wittmann.

Seit rund 30 Jahren beschäftigt sich Bridgman mit Arbeiten unter hohen Drucken, bei denen er in jüngster Zeit Drucke bis zu 50 000 atm. erreicht hat. Seine Arbeiterichtung ist prinzipiell statischer Natur, d.h. es werden variable Eigenschaften der Elemente oder ihrer Verbindungen in Abhängigkeit vom Druck gemessen. Vor allem erstrecken sich diese Messungen auf die Kompressibilität von Gasen, Flüssigkeiten und festen Stoffen, auf Schmelzkurven, auf polymorphe Umwandlungen, auf die Wärmeleitfähigkeit, auf die Viskosität und dergleichen mehr.

Zur Erzeugung von hohen Drucken hat Bridgman mit Erfolg das Prinzip der Druckmultiplikation auf das Gebiet von hohen Drucken erweitert, das allgemein von der hydraulischen Presse her bekannt ist. Bei Drucken über 1000 atm. beginnen (im allgemeinen) Schwierigkeiten in den Dichtungen der Apparaturen aufzutreten. Bridgman hat hier eine Dichtungsart konstruiert, die bis 50 000 atm. und darüber verwendet werden kann.



Der Kolben P drückt über einen harten Ring, einen weichen Stahlring, eine Gummipackung und einen Stempel A auf die Flüssigkeit. Der Stempel A reicht nicht bis an den Kolben P. Dadurch ist der Druck auf die Flächeneinheit bei der Gummipackung größer als beim Stempel A und daher kann die Flüssigkeit längs der Gummipackung nicht lecken.

Als Baumaterial verwendet Bridgman Bessemerstahl und hauptsächlich hochwertige CrNi-Stähle. Die Baudimensionen müssen so bemessen sein, daß die Zugfestigkeit nicht überschritten wird.

19805c

Bild 1 zeigt das allgemeine Bauprinzip einer Bridgman - Hochdruckapparatur. Sie besteht aus zwei wesentlichen Teilen. Im obigen Zylinder A wird mit Hilfe einer bei D angeschlossenen Handpumpe ein Druck von 1 - 2 000 atm. erzeugt. Sodann wird das hinterher angebrachte Ventil geschlossen. Nun wird der Kolben P heruntergedrückt, dabei geht der Stempel über die Einspritzöffnung bei D weg und die Apparatur ist damit geschlossen. Das Flächenverhältnis vom Kolben P zum Kolben Q ist das maßgebende Druckverhältnis. Der untere Zylinder C dient für das auszuführende Experiment. Dieser untere Zylinder kann beliebig in seiner Form abgeändert werden. In derartigen Apparaturen hat Bridgman Drucke bis zu 12 000 atm. verwirklicht.

Bild 1

Für die Bestimmung der Linear-Kompressibilität von festen Körpern, wie z.B. Eisen, wird folgende Ausführung benutzt:

Ein Eisenstab S ruht in einem Chromnickelstahlschuh. Der obere Schuh wird durch die Feder M festgehalten. Im oberen Schuh ist ein Stab mit hohem, elektrischen Widerstand angebracht, der durch die Feder N an den Kontakt D gepresst wird. Die fest angelötete Stelle E gestattet nun die Verschiebung bei D durch Widerstandsmessung festzustellen, die die Druckerhöhung zur Folge hatte. Der ganze Apparat ist natürlich in einem Druckzylinder untergebracht und der Druck selbst wird mit Kerosin übertragen. Kerosin, ein Leichtpetroleum dient allgemein als Drucküberträger, da es selbst bei hohen Drucken noch genügend beweglich bleibt.

Bild 2

Für noch höhere Drucke, vor allen zur Untersuchung von festen Stoffen hat Bridgman folgende Anordnung getroffen.

Die feste Substanz wird in einem Stahl-Zylinder von beiden Seiten durch Stempel zusammengedrückt. Dabei kann die Ausführung noch durch weitere konisch ineinandergesetzte Stahlzylinder wie Figur 1 zeigt, verstärkt werden. Durch die konische Form der äußeren Stahlzylinder wird eine Ausweitung des inneren Zylinders verhindert. Als Stempel wurde hier ein Material verwendet, das als Carboloy, ein wolfram-carbidhaltiges Material, bezeichnet wird. Damit ist nicht

Bild 3

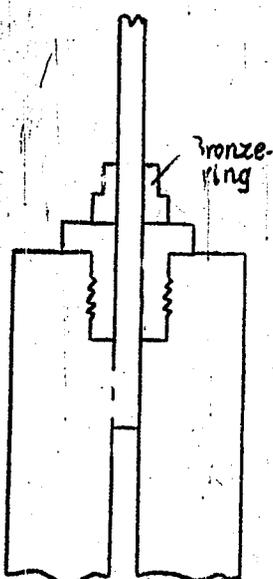
mehr der Zylinder wie bisher, sondern der Stempel der bruchgefährdete Teil der Hochdruckapparatur. Derartige Anordnungen sind bis 50 000 atm. brauchbar.

Für Flüssigkeiten hat Bridgman zwei verschiedene Methoden ausgearbeitet, die zu übereinstimmenden Ergebnissen geführt haben.

Die eine Methode stellt eine wesentliche Verbesserung des Apparates von Aimé (1843). In einem Stahlzylinder von 3 - 4 cm passt ein Verschlußstück mit einem sehr feinen Kanal - E. Wird das Verschlußstück festgeschraubt, so wird ein dichter Schluß durch Anpressen der scharfen Kanten gegen die Verschlußfläche erreicht. Im Zylinder selbst wird die zu untersuchende Flüssigkeit, z.B. Wasser, eingefüllt und in die Vertiefung Quecksilber. Der Zylinder kann in aufrechter oder auch umgekehrter Stellung verwendet werden. Wird das Ganze dann unter Druck gesetzt, so

Bild 4

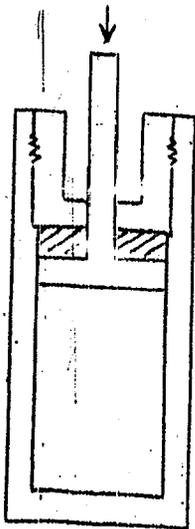
dringt das Quecksilber in den Zylinder ein und sinkt zu Boden. Hebt man den Druck auf, so perlt etwas Wasser durch das Quecksilber in die Vertiefung nach oben. Nach Aufschrauben des Piezometers wischt man das Quecksilber im Zylinder. Man benötigt natürlich zur Korrektur die Kompressibilität des Quecksilbers. Diese bekommt man, wenn man das Piezometer fast ganz mit Quecksilber füllt und nur mit einer geringen Schicht Wasser bedeckt. Die Gewichtszunahme des Quecksilbers vermittelt die Kompressibilität des Quecksilbers. Die Wägungen werden bis auf $1/10 \mu\text{g}$ genau ausgeführt.



Die zweite Methode für Flüssigkeiten benützt die Längsverschiebung eines Kolbens in einem Druckzylinder mit Hilfe eines beweglichen Bronzeringes. Vor Beginn des Versuches wird die Lage des Ringes genau gemessen. Dann gibt man den ganzen Apparat in die Druckkammer einer hydraulischen Presse. Infolge des Druckes verschiebt sich der Kolben weit in den Zylinder und der Bronzering selbst auf dem Kolben. Bei der Entspannung wird der Kolben gehoben ohne daß aber der Ring sich auf dem Kolben verschiebt, da dessen Bewegung kein Hindernis im Wege steht. Multipliziert man die nach dem Auseinandernehmen des Apparates gemessene Verschiebung des Ringes mit dem Querschnitt des Kolbens, so hat man die scheinbare Volumenver-

minderung des Quecksilbers bei der gemessenen Druckerhöhung im Stahlzylinder. Dividiert man durch das ausgemessene Volumen des Zylinders und durch die Druckerhöhung, so erhält man die scheinbare Kompressibilität des Quecksilbers und endlich durch die Addition der vorher gemessenen Kompressibilität des Stahles die wahre Kompressibilität des Quecksilbers. Bei Stahlzylindern beträgt die Korrektur nicht mehr als 15%, während Glaspiezometer bis über 60% der direkt gemessenen scheinbaren Kompressibilität des Quecksilbers erfordern.

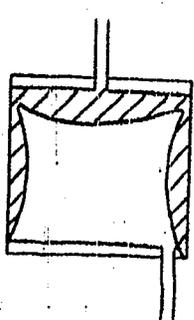
Für die Messung der Kompressibilität von Gasen wird folgender Kunstgriff verwendet. Um hohe Drucke zu erreichen geht Bridgman gleich von stark komprimierten Gasen aus. Er komprimiert zunächst in einer kleinen Crli - Stahlbombe außerhalb der Druckapparatur das zu messende Gas auf 2 000 atm.



Die Bombe hat an ihrem unteren Ende ein sich nach innen öffnendes Ventil. Die Gewichtszunahme durch die Gasfüllung wird festgestellt um die Gasmenge zu bestimmen. Die Bombe wird dann in einen Druckzylinder gebracht, deren übriger Raum mit Kerosin gefüllt ist. Wird dann das Kerosin mit 2 000 atm. komprimiert, so öffnet sich das Ventil der kleinen Bombe und das Kerosin drängt unter Kompression des Gases in die Bombe ein. Das Fortschreiten des beweglichen Stempels des Druckzylinders wird gemessen und da der Querschnitt der Zylinderbohrung bekannt ist, weiß man die jeweilige Volumenverminderung von Gas und Kerosin. Im Moment der Ventilöffnung der kleinen Gasbombe zeigt die Druckvolumenkurve einen Knick. Es

müssen natürlich Blindversuche ausgeführt werden, bei denen das Gas durch einen festen Stahlzylinder ersetzt ist, wodurch man die Kompression des Kerosins allein bekommt. Die Löslichkeit der Gase im Kerosin ist auch bei hohen Drucken sehr klein, so daß sie vernachlässigt werden kann.

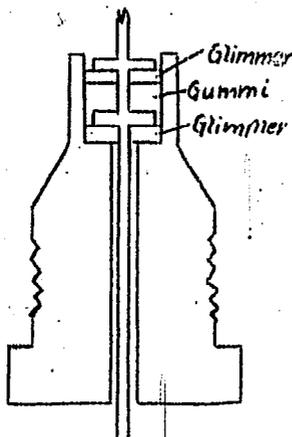
Für die Viskositätsmessungen werden Fall-Viskosimeter benützt. Der Fallkörper ist aufschraubbar und kann mit verschiedenen schwereren Metallen gefüllt werden, und hat ausserdem vorspringende Kontaktstellen. An beiden Enden des Stahlzylinders ist eine Platin - Kontaktstelle angebracht, sodaß die Fall-



zeit elektrisch gemessen werden kann. Das Viskosimeter läßt sich um 180° drehen. Damit die zu untersuchende Flüssigkeit nicht mit der Druckflüssigkeit in Vermischung gerät, wird ein Reservoir mit sehr dünnen Zinneinlagen dazwischen-geschaltet. Der Druck überträgt sich durch die sehr dünnen Zinnwände von außen nach innen, so daß der Unterschied nicht größer als 1, kg. pro cm^2 ist. Die Zeitmessung geschieht auf elektro-automatischem Wege. Bei der Viskositätsmessung muß

die Änderung der treibenden Kraft infolge Veränderung des Auftriebes berücksichtigt werden.

Für die Messung der Leitfähigkeit bzw. des elektrischen Widerstandes von Lösungen wird das oben erwähnte Zwischengefäß mit Zinnfolien ebenfalls benützt.



Die Durchführung der Elektroden bedarf besonderer Erwähnung: Die Elektrode wird in Glimmer- und Gummischeiben gelagert. Der Druck auf die erweiterte Stempelplatte der Elektrode schließt die Elektrodenführung druckdicht ab.

In gleicher oder ähnlicher Weise sind auch die zu anderen Zwecken benützten Stromdurchführungen gestaltet. Es wurden damit Drucke bis zu 20 000 atm. erreicht.

Bei der Messung der Wärmeleitfähigkeit von Flüssigkeiten wird zwecks Sauberhaltung der zu messenden Flüssigkeit ebenfalls das erwähnte Zwischengefäß mit den dünnen Zinnwänden benützt. Die Wärmeleitfähigkeit von Flüssigkeiten selbst wurde mit konaxialen Zylindern in geringer Schichtdecke erfasst.

Außerdem hat Bridgman Ventile bis zu 7 000 atm. verwendet, deren Gestaltung den heute üblichen Hochdruckventilen durchaus ähnlich ist.

Zur Beobachtung von polymorphen Umwandlungen sind außerdem von Bridgman Glas- und Quarzfenster, die durch den Druck allein gehalten werden, bis zu 20 000 atm. beschrieben worden.

Eine erst in den letzten Jahren entwickelte Methode zur Beobachtung von Schmelzkurven beruht auf den Abscher-Erscheinungen unter hohem Druck.



Zwischen zwei drehbaren Stempeln wird die zu untersuchende Substanz gebracht und bei konstantem Druck die Stempel solange hin und her bewegt, bis sich eine konstante Scherkraft ergibt. Beim Schmelzpunkt zeigt sich ein Knick, da eine sprunghafte Änderung der Scherkraft eintritt.

Zur Messung des Druckes selbst hat Bridgman ein absolutes Manometer entwickelt, das im Prinzip eine Druckwaage darstellt. Die Druckwaage hat eine Empfindlichkeit von 2 atm. bei einem Druck von 10 000 atm. und eine Genauigkeit von 1, pro mille bei der Messung von hohen Drucken. Eine wesentlich bequemere Methode der Druckmessung stellt die Messung des elektrischen Widerstandes einer Manganindrechtspule in Abhängigkeit des Druckes dar. Eine Rolle Manganindraht befindet sich in einem mit Kerosin gefüllten Stahlzylinder, der mit der übrigen Druckapparatur in Verbindung steht. Die Zuführungs- und Ableitungsdrähte der Manganinrolle sind druckdicht durch den Stahlzylinder geführt. Man stellt durch sehr genaue Messungen in der Wheatstone'schen Brücke die Widerstandsverminderung fest, die für je eine atm. Druckerhöhung nur $2 \times 10^{-4} \%$ beträgt. Dieser Druckkoeffizient ist bis zu Drucken von 30 000 atm. konstant, wie durch absolutmessungen festgestellt ist. Die Messung der Umwandlungspunkte von Bi I in Bi II nach der Abschermethode hat die lineare Abhängigkeit des Widerstandes vom Druck für die Manganin-pule bestätigt. Diese Methode eignet sich wegen des kleinen Druckkoeffizienten besonders für sehr hohe Drücke. Die verschiedenen Manganindrähte weichen in ihrer Beschaffenheit voneinander ab und müssen daher einzeln geeicht werden.

Ich komme nun zu den neuen Erkenntnissen, die Bridgman bei seinen Untersuchungen gewonnen hat.

Besonders genaue Untersuchungen über die Eigenschaften des Wassers in Abhängigkeit vom Druck sind gemacht worden. In diesem Diagramm sind die Volumina von Wasser gegen die Temperatur aufgetragen und zwar für verschiedene Drücke. Man sieht, daß mit zunehmendem Druck die Anomalie verschwindet und Wasser sich bei hohen Drucken wie eine normale Flüssigkeit verhält. Bemerkenswert ist das Maximum bei 10^9 und 15 000 atm. Allgemein läßt sich für alle Flüssigkeiten, die bei gewöhnlichem Druck Volumen-anomalie

zeigen, daß bei hohen Drucken die Anomalie verschwindet. Es ist aber möglich, daß bei sehr hohen Drucken eine neue Anomalie auftritt, die aber bei noch höheren Drucken wieder verschwindet, wie dies auch beim Wasser der Fall ist.

Die thermische Ausdehnung des Wassers ist sehr stark vom Druck und von Temperatur abhängig wie aus dem Diagramm hervorgeht. Für die 0° Kurve wächst die thermische Ausdehnung bis zu einem Maximum von 4 000 atm. und fällt dann wieder ab. Einen ähnlichen Verlauf nimmt die 20° Kurve, nur daß hier die Werte nochmals einem Maximum bei 8 000 atm. zustreben. Die 60° und 80° Kurve fällt dauernd und wird bei hohen Drucken immer flacher, d. h. die thermische Ausdehnung nimmt mit steigendem Druck ab.

Bild 6

Bei den Arbeiten über Wasser wurden eine Reihe neuer Eismodifikationen erkannt, deren Phasendiagramm hier aufgezeichnet ist. Es sind insgesamt 6 verschiedene Modifikationen bekannt. Die Genauigkeit der Messungen geht aus den eingezeichneten Messpunkten hervor. Die Messungen sind zum Teil dadurch erschwert, daß die Umwandlungsgeschwindigkeiten bei tiefen Temperaturen sehr klein sind. Die verschiedenen Modifikationen des Eises sind zum Teil erheblich dichter als Wasser, so z. B. Eis II ca. 22% dichter als Wasser. Nur Eis I ist weniger dicht als Wasser.

Bild 7 und 8

Das Diagramm des Wassers über das gesamte gemessene Gebiet ist hier aufgezeichnet. Es läßt sich ersehen, daß z.B. bei 20 000 atm, und 65° das Gleichgewicht auf der Seite des Eises liegt. Das Phasendiagramm des schweren Wassers wurde ebenfalls bestimmt. Es zeigt sich weitgehende Übereinstimmung, wenn auch die Phasengrenzlinien für D_2O nach höheren Temperaturen rücken und ebenso die Tripelpunkte auch bei höheren Temperaturen liegen.

Die Kompressibilitäten von verschiedenen Gasen wurden bestimmt. Es zeigt sich dabei, daß es kein Gas gibt, das sich ideal verhält. Am nächsten kommt Helium bei hohen Drucken. Für Stickstoff und Argon werden die Kompressibilitäten bei hohen Drucken etwas kleiner, während bei Helium und Wasserstoff Verhältnismäßigkeit herrscht.

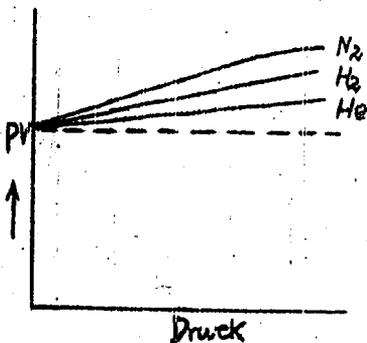


Bild 9

Bei der Bestimmung der Kompressibilitäten der Elemente ergibt sich Abhängigkeit vom Atomvolumen, d.h. die Elemente mit den größten Atomvolumen sind am kompressibelsten. In dem Diagramm sind die Kompressibilitäten für die Alkali-Metalle aufgetragen und man sieht daß Cs weitaus am meisten komprimierbar ist. Ge ist übrigens das kompressibelste aller bisher gemessenen Elemente und es hat bei 20 000 atm. ein erheblich kleineres Volumen als Äther auf ein Mol bezogen. Bei 10 000 atm. zeigt Cs eine

Volumenverminderung von 27 %. Am wenigsten komprimierbar ist Ir, dessen Volumenverminderung bei 10 000 atm. nur 0,25 % beträgt.

Bild 10

Bild 11

Die Abhängigkeit der Schmelzpunkte für die Alkalimetalle vermittelt das nächste Bild. Die Schmelzpunkte erhöhen sich mit dem Druck und zwar wird die relative Erhöhung um so kleiner, je höher der Druck wird. Interessant ist dabei, daß bei hohen Drucken die Schmelzkurve von K über Na zu liegen kommt, von 10 000 atm. ab. Da der Druck-koeffizient bei den Metallen mit niedrigem Schmelzpunkt am größten ist, überschneiden sich bei hohen Drucken die Schmelzkurven der Alkalimetalle, sodaß für Rb und Cs bei sehr hohen Drucken die Überschneidung ebenfalls zu erwarten ist.

Weitere Schmelzpunktkurven vermittelt das nächste Bild. Die Schmelzpunkte aller Elemente und Verbindungen steigen mit zunehmendem Druck an. Bisher sind zwei Elemente bekannt, bei denen eine Schmelzpunktserniedrigung mit steigendem Druck eintritt. Und zwar ist dies Bi und Ga. Dies steht mit den sonstigen Eigenschaften dieser beiden Elemente im Einklang. Doch bei sehr hohen Drucken zeigen diese beiden Elemente nach einer Umwandlung in eine andere Modifikation ein normales Verhalten. Es wandelt sich

Bi I bei 25 420 atm. und 30°C , oder bei 23 350 atm. und 75°C in Bi II um, wie eine direkte Bestimmung zeigte. Diesen Umwandlungspunkt von Bi I in Bi II benützt dann Bridgman zur Eichung seiner Manganinmanometer. Diese Umwandlung geht unter einer Volumenabnahme von 9% von statten und Bi II ist um 4% dichter als die flüssige Phase.

Aus dem Gebiet der polymorphen Umwandlungen sei noch erwähnt, daß es Bridgman gelungen ist, eine schwarze, kristallisierte Phosphor-Modifikation zu erzeugen. Schwarzer P ist irreversibel aus weißem P bei 200° und 12 000 atm. zu erhalten. Auffallend ist seine hohe Dichte mit 2,69. Er ist in reinem Zustande durchaus luftbeständig und löst sich nicht mehr in Schwefelkohlenstoff. Er ist ein ziemlich guter elektrischer Leiter.

Die Messung der elektrischen Widerstände von Metallen zeigt im allgemeinen Zunahme der Leitfähigkeit mit steigenden Drucken. Bei einigen Metallen geht der elektrische Widerstand durch ein Minimum bei hohen Drucken. Diese Erscheinung betrachtet Bridgman als erste Andeutung einer endlichen Auflösung der Quantenbahnen unter hohem Druck. Doch ist diese Erscheinung nicht geklärt.

Bei einigen Salzlösungen ergibt sich eine interessante Abhängigkeit des elektrischen Widerstandes vom Druck.

In Abhängigkeit vom Druck ist das Verhältnis des jeweiligen Widerstandes zum Widerstand bei einer Atmosphäre aufgetragen. Bei verdünnten NaCl - Lösungen nimmt der Widerstand erst ab und dann zu; Bei konzentrierten Lösungen nimmt der Widerstand sofort zu.

Für die Wärmeleitfähigkeit fand Bridgman zunächst bei 1 atm bei allen untersuchten Flüssigkeiten eine Abnahme der Wärmeleitfähigkeit mit der Temperatur. Bei steigendem Druck stieg bei allen Flüssigkeiten die Wärmeleitfähigkeit und zwar bis 12 000 atm., bei Wasser am wenigsten (1,5 fach), bei n-Pentan am stärksten (2,7 fach). Der Druckkoeffizient ist nur klein; Die zweiten 6 000 atm. bringen im allgemeinen mehr als die Hälfte von den ersten 6 000 atm., während bei einer atm. bei der höheren Temperatur die Wärmeleitfähigkeit mit Ausnahme von Wasser schlechter als bei tieferen Temperaturen ist, kehrt sich dies bei etwa 3 000 atm. um, sodaß bei hohen Drucken bei allen Flüssigkeiten, einschließlich Wasser, der Temperaturkoeffizient der Wärmeleitfähigkeit positiv wird.

Die Messung der Wärmeleitfähigkeit bringt eine Bestätigung für die Richtigkeit der Theorie der Wärmeleitfähigkeit von Bridgman. Bridgman nimmt an, daß die Flüssigkeitsmoleküle in Gleichgewichtslagen angeordnet sind und daß die Gleichgewichtslagen ein kubisches Raumgitter bilden. Die Gleichgewichtslagen bilden also die Eckpunkte von elementaren Würfeln, die sich nach allen drei Richtungen des Raumes kückenlos aneinanderreihen. Bridgman denkt sich nun, daß die Energiedifferenz längs einer Reihe von Molekülen mit Schallgeschwindigkeit läuft. Die ganze durch einen bestimmten Punkt der Moleküle pro Sekunde transportierte Energiemenge ist dann gleich dem Produkt der Energiedifferenz mal der Zahl der Energiesprünge, die auf der Raumeinheit erfolgen. Infolge verschiedener Atom- oder Molekülabstände und verschiedener Schallgeschwindigkeiten ergeben sich dann die verschiedenen Wärmeleitfähigkeiten. Die Berechnung nach dieser Theorie:

$$k = 4,04 \times 10^{-16} \frac{Q}{d^2}$$

ergibt gute Übereinstimmungen mit den gemessenen Werten.

Verzeichnis der Diapositive.

277

<u>Di.</u> No.	<u>Abb.</u> No.	<u>Literaturstelle.</u>	<u>Titel.</u>
<u>Aus Zeitschrift für anorganische Chemie 77, 1912:</u>			
84	5	S. 387	Fig. 3 Volumen-Temperatur-Kurven von Wasser bei verschiedenen Drucken.
85	6	" 390	" 6 Thermische Ausdehnung von Wasser in Abhängigkeit vom Druck.
86	7	" 408	" 10 Phasengleichgewicht des Wassers im T/p Diagramm.
87	8	" 448	" 25 Zur Theorie des festen Zustandes.
<u>Aus Phys. Review (2) 48, 1935:</u>			
88	3	S. 894	Fig. I u. II Druckapparate.
<u>Aus The Physics of high pressure:</u>			
89	1	S. 42	Fig. 9 Hochdruckapparatur.
90	4	" 120	" 34 Piezometer.
91	2	" 156	" 40 Apparate für Messung linearer Kompressibilität.
92	9	" 177	" 43 Kompressibilität der Alkalimetalle.
93	11	" 195	" 51 Schmelzkurven typischer Substanzen.
94	10	" 211	" 57 Schmelztemperatur der Alkalimetalle in Abhängigkeit vom Druck.
95	12	" 361	" 87 Elektrischer Widerstand von NaCl-Lösungen in Abhängigkeit vom Druck.

In Generalregister des C.B. registrierte Veröffentlichungen von
P.W. Bridgman, Harvard Universität:

- C.B. 1914 I 1148: Über Tamman's vier neue Eisarten: (Ztschr. für
physik. Ch. 86, 513-24, 24/2; 744, 17/3. 6/11. 1913)
- C.B. 1914 I 2138: Hohe Drucke und 5 Eisarten: (Journ. Franklin
Inst. 177, 315-32. März 1914).
- C.B. 1913 I 215: Vernalten des Wassers als Flüssigkeit und in
5 festen Formen unter Druck: (Ztschr. f. anorg.
Ch. 77, 377-455. 1912.)
- C.B. 1914 II 1025: Zwei neue Modifik. des Phosphors: (Journ. Amer.
Chem. Soc. 36, 1344-63. Juli 1914).
- C.B. 1915 I 1126: Die Koagulation von Eiweiß durch Druck: (Journ
of Biol. Chem. 19, 511-12. Dez. 1914).
- C.B. 1915 I 1297: Nochmals die Frage des unbeständigen Eisess
(Ztschr. phys. Ch. 89, 252-53. 1914).
- C.B. 1916 I 1120: Weitere Mitt. über schwarzen Phosphor: (Journ.
Amer. Chem. Soc. 38, 609-12. März 1916).
- C.B. 1918 II 144: Der Zerfall von Höhlungen in Gesteinen und Kri-
stallen unter Druck: (Amer. Journ. Science,
Sillman (4) 45, 243-68. April 1918).
- C.B. 1918 II 145: Beziehungen zwischen Druck und Spannung in Kri-
stallzylindern: (Amer. Journ. Science, Sillman, 45.
269-80 April 1918).
- C.B. 1920 I 359: Ein Vergleich gewisser elektrischer Eigenschaf-
ten von Blei und Uranblei: (Proc. Nat. Acad. Sc.
Washington 5, 351-53. Aug. 1919.)
- C.B. 1921 III 21: Weiter Messungen über die Wirkung des Widerstan-
des: (Pr. Nat. Acad. Sc. Washington (6, 505-8. Sept.
1920).
- C.B. 1922 I 1: Was geschieht bei einem Druck von 300 000 Pfund
pro Quadratzoll? (Engin. Mining Journ. 112-535
1921.
- C.B. 1922 III 1115: Die Wirkung des Druckes auf die Wärmeleitfähig-
keit der Metalle: (Physikal. Review, (2) 18.
115. 1921).

- G.B. 1923 X 492: Die Kompressibilität von Metallen bei hohen Drucken: Proceeding National Acad. Washington 8. 361-65. 1922.
- G.B. 1924 I 404: Die Vol.-Änderungen von 5 Gasen unter hohem Druck: (Pr. Nat. Acad. Sci. Washington 9. 370-72. 1923.)
- G.B. 1924 X 539: Die Wärmeleitfähigkeit von Flüssigkeiten: (Pr. Nat. Acad. Sci. Washington 9. 341-45. 1923.)
- G.B. 1924 II 455: Die thermische Leitfähigkeit und Kompressibilität verschiedener Gesteine unter hohem Druck: (Amer. Journ. Science, Sillman (5) 7. 81-102.)
- G.B. 1925 I 1274: Einige Eigenschaften einzelner Metallkristalle (Pr. Nat. Acad. Sci. Washington 10. 411-15. 1924.)
- G.B. 1926 I.1 296: Die Kompr. einiger künstlicher und natürlicher Gläser: (Amer. Journ. Science, Sillman (5) 10. 359-67. 1925.)
- G.B. 1924 I.1 1499: Linearkompr. von 14 natürlichen Kristallen: (Amer. Journ. Sci. Sillman (5) 10. 483-98. 1925)
- G.B. 1926 I.2 1919: Die Viskosität unter Druck von Flüssigkeiten: (Pr. Nat. Acad. Sci. Washington 11. 603-06. 1925.)
- G.B. 1926 I.2 2301: Die 5 Alkalimetalle unter hohem Druck: (Phys Review 2. 27. 68-86. 1926.)
- G.B. 1926 I.2 3382: Einige Ausblicke bei Versuchen unter hohem Druck: (Journ. Franklin Inst. 200. 147-60.)
- G.B. 1926 II.2 1923: Die Wirkung des Druckes auf 43 reine Flüssigkeiten: (Pr. Amer. Acad. of Arts and Sci. 61. 57-99.)
- G.B. 1928 I.2 2043: Die Viskosität unter Druck von Quecksilber: (Proceed. Amer. Acad. Arts Sci. 62 (1927) 187-206)
- G.B. 1928 I.2 2043/44: Die Kompressib. und der Druck-Koeffizient des Widerstandes von 10 Elem. (Proceed Amer. Acad. Arts Sciences 62 (1927) 207-26.)
- 1928 I 2591: Die Linearkompressib. von 13 natürlichen Kristallen: (Amer. Journ. Sci. (SILLMAN) (5) 15. 287-96.)

- 28 II: 317 Die Druckumwandlungen der Rubidiumhalogenide.
(Zachr. Krystallogr. Mineral. 67, 363-76).
- 27 I: 2795 Die Aufspaltung von Atomen bei hohen Drucken.
(Physikal. Rev. (2) 29, 188-91.)
- 29 I: 1666 Die Kompressibilität und der Druckkoeffizient des Widerstandes von Zirkon und Hafnium. (Proceed Amer. Acad. Arts. Sciences 63, 347-50, Dez. 1928).
- 29 I: 2105 Die Eigenschaften von Metallen unter hohen hydrostatischen Drucken. (Metallwirtschaft 8, 229-33.)
- 29 I: 2725 Die Wirkung des Druckes auf die Starrheit des Stahles und verschiedener Glassorten. (Proceed. Amer. Acad. Arts Sciences 63, 401-20, Febr.)
- 30 I 1530: Der Einfluß des Druckes auf die Starrheit von verschiedenen Metallen. (Pr. Amer. Arts Sc. 64, 39-40 Dez. 1929).
- 30 I 1909: Die Kompressibilität und der Druckkoeffizient des elektrischen Widerstandes verschiedener Elemente und Einzelkristalle. (Proceed. Amer. Arts Sciences 64, 51-73, Dez. 1929).
- 30 I 3530: Das Minimum des elektr. Widerstandes bei hohen Drucken. (Proceed. Amer. Acad. Arts Sciences 64, 75-90, Jan. 1930.)
- 30 I 1424: Die Elastizitätsmoduln von fünf Alkalihalogeniden. (Proceed. Amer. Acad. Arts Sciences 64, 19-38, Dez. 1929.)
- 31 I: 3337 Das Volumen von achtzehn Flüssigkeiten als eine Funktion von Druck und Temperatur. (Proceed. Amer. Acad. Arts Sciences 66, 185-233, Febr. 1931.)
- 31 I: 3338 Kompressibilität und Druckkoeffizient des Widerstandes mit Bestimmungen an Magnesium-Einkristallen. (Proceed. Amer. Acad. Arts Sciences 66, 255-70, März 1931).
- 32 II: 2589 Eine Umwandlung von Silberoxyd unter Druck. (Rec. Trav. chim. Pays-Bas 51 (4) 13, 627-32, 15/6, 1932).

- 34 II: 3899 Zwei neue Phänomene bei sehr hohem Druck.
(Physio. Rev. (2) 45. 844-45. 1/6. 1934.)
- 31 II: 378 Eigenschaft von Magnesiuminkristallen.
(Physical. Rev. (2) 37. 460. 15/2. 1931.)
- 32 I: 504 Die P-T-V- Beziehungen von NH_4Cl und NH_4Br
und im besonderen die Wirkung des Druckes
auf die Volumenomalien. (Physical Rev. (2) 18.
182-91. 1/7. 1931.)
- 32 I: 1995 Volun-Temperatur-Druckbeziehungen für einige
nichtflüchtige Flüssigkeiten. (Procead. Amer.
Acad. Arts Sciences 67. 1-27. Jan. 1932.)
- 33 I: 907 Der Einfluß des Druckes auf den elektrischen
Widerstand von fünfzehn Metallen bis zu den
Temperaturen des flüssigen Sauerstoffs hinunter. (Physio. Rev. (2) 42. 587-88. 15/11. 1932)
- 33 I: 1417 Die Kompressibilität von achtzehn kubischen
Verbindungen. (Proc. Amer. Acad. Arts Sci. 67.
345-75. Dez. 1932.)
- 33 I: 1591 Der Druckkoeffizient des Widerstandes von
fünfzehn Metallen bis zu Temperaturen des
flüssigen Sauerstoffs hinunter. (Proc. Amer.
Acad. Arts Sci 67. 305-44. Dez. 1932.)
- 33 III: 347 Die Druck-Volumen-Temperaturbeziehungen von
fünfzehn Flüssigkeiten. (Proc. Amer. Acad. Arts.
Sci. 68. 1-25. März 1933.)
- 33 II: 21 Die Wirkung des Druckes auf den elektrischen
Widerstand von Metalleinkristallen bei nie-
drigen Temperaturen. (Proc. Amer. Acad. Arts Sci
68. Nr. 3. 95-123. März 1933.)
- 33 III: 348 Kompressibilitäten und Druckkoeffizienten
des Widerstandes von Elementen, Verbindungen
und Legierungen; viele von diesen sind anomal
(Proc. Amer. Acad. Arts. Sci. 68. 27-93. März 1933)
- 35 I: 1507 Die Größen die das Schmelzen von Stickstoff
und Argen unter Druck beeinflussen, und die
Natur der Schmelzkurve (Phys. Rev. (2) 46.
930-33. 15/11. 1934.)

- 35 I: 3519 Die Schmelzkurven und Kompressibilitäten von Stickstoff und Argon. (Proceed. Amer. Acad. Arts Sci. 70. 1-32. März 1935.)
- 36 I: 284 Änderungen des elektr. Widerstandes und des Volumens bis 20 000 kg/qcm. (Proc. Nat. Acad. Sci. U.S.A. 21. 109-13. 1935.)
- 36 II: 8 Theoretisch interessierende Gesichtspunkte von Hochdruckerscheinungen. (Rev. mod. Physics 7. 1-33. 1935.)
- 36 I: 3456 Über den Einfluß kleiner Verunreinigungen auf die elastischen Konstanten, insbesondere auf die Kompressibilität des Zinks. (Phys. Rev. 47. 393-97. 1935)
- 36 I: 4680 Messungen gewisser elektrischer Widerstände Kompressibilitäten und thermischer Ausdehnung bis 20 000 kg/qcm. (Proc. Amer. Acad. Arts Sci. 70. 71-101. 1935.)
- 36 I: 27 Die Druck-Volumen-Temperaturbeziehungen im flüssigen Zustand und Phasendiagramm des schweren Wassers. (J. chem. Physics 3. 597-605. Okt. 1935.)
- 36 I: 2504 Polymorphismus, hauptsächlich der Elemente, bei Drucken bis zu 50 000 kg/qcm. (Physic. Rev. (2) 48. 893-906. 1/12. 1935.)
- 37 I: 3923 Absorptionserscheinung bei hohen Drucken, besonders in anorganischen Verbindungen. (Proc. Amer. Acad. Arts Sci. 71. 387-460. Jan. 1937.)
- 37 I: 4610 Kompressibilitäten und elektr. Widerstand unter Druck mit besonderer Berücksichtigung der intermetallischen Verbindungen. (Proc. Amer. Arts Sci. 70. 285-317. Dez. 1935.)
- 37 II: 338 Polymorphe Umwandlungen anorganischer Verbindungen bis zu 50 000 kg/qcm. (Proc. Nat. Acad. Sci. USA 23. 202-05. April 1937.)
- 38 II: 3385 Polymorphe Umwandlungen einiger organischer Substanzen bis zu 50 000 kg/qcm. (Proc. Amer. Acad. Arts Sci. 72. 227-69. Febr. 1938.)

- 39 II: 3534 Über die Natur der Metalle in Zusammenhang mit der Untersuchung ihrer Eigenschaften bei hohen Drucken. (Metals Technol. 5. Nr. 3. Techn. Publ. Nr. 922. 22. Seiten; Trans. Amer. Inst. Min. Metallurg. Engr. 128. 5. 36.-9. 1939. I. 4437.)
- 39 II: 3789 Gedanken über d. Bruch. (J. appl. Physics 9. 517-28. Aug. 1938.)
- 38 II: 4026 Fließphänomen in stark gepressten Metallen. (J. appl. Physics 8. 328-36. Mai 1937.)
- 38 II: 4188 Das Phasendiagramm des Wassers bis zu 45 000 kg/qc^m (J. chem. Physics 5. 964-66. Dez. 1937.)
- 38 I: 3751 Der Widerstand von neunzehn Metallen bis zu 30 000 kg./qcm. (Proc. Amer. Acad. Arts Sci. 72. 157-205. Febr. 1938.)
- 39 I: 4437 Über die Natur der Metalle in Zusammenhang mit der Untersuchung ihrer Eigenschaften bei hohen Drucken. (Fortsohr. Physik. Wissen. (russ.) 20. 513-35. 1938.)
- 39 I: 2713 Das Verhalten der Materie unter extremen Bedingungen. (Trans. Amer. Geophysic. Union 18. 50-51 1937.)
Das Verhalten verschiedener Minerale bei hohem Druck. (Amer. J. Sci. 237. 7-18. Jun. 1939.)
- 1940 40: 3498 Absolute Messungen im Druckbereich bis zu 30 000 kg/qcm. (Physic. Rev. (2) 57. 235-37. 1/2. 1940.)
- 38 II: 2069 Eigenschaft der Materie unter hohen Drucken. (Sci. American 159. 80-82. Aug. 1938.)
- 38 II: 1547 Angenäherte Kompressibilität von vierzehn Substanzen bis zu 45 000 kg/qcm. (Proc. Amer. Acad. Arts. Sci. 72. 207-25. Febr. 1938.)
- 40 I: 3498 Drücke bis 50.000 kg/qcm. (Physic. Rev. (2) 57. 237-39. 1/2. 1940.)

41 II 3039 Die Messung hydrostatischer Drucke bis 30 000kg/cm²
Proc. Amer. Acad. Arts Sci. 74. Okt. 1940. 1-10.

Die lineare Kompression von Fe bis 30 000kg/cm²
11-20.

Die Kompression von 46 Stoffen bis 50 000 kg/cm²
21-51.

Bücher:

P.W. Bridgman: *Physik of High Pressures* (1931)
Jellinek, *Lehrbuch der physikalischen Chemie*,
Bd. I. 2. Auflage (1927). S. 324, 328, 422, 447,
471, 489, 497 und 831.

K.K. Darrow: *Moderne Apparate*. *Rev. of Scient. In-*
struments Jan. 1941. Vol. 12. No. 1. S. 1.

TITLE PAGE

29. Zündgrenzen und Zündwilligkeit
von Kohlenwasserstoffen.
Limits of ignition and
ignitability of hydrocarbons.

Frame Nos. 285 - 287

Zurück an
Vorsitzender: Dr. Dr. F. B. P.

(29) Zündgrenzen und Zündwilligkeit von Kohlenwasserstoffen.

Referat nach G. Rentenauer C.A. 212, 1148 (1941)
im Kolloquium am 6.12.1941.

Die Zündgrenzen von Ceten- α -Methylnaphthalin-Gemischen mit 90, 75, 50, 25 und 10 % Ceten werden gemessen. Die Mischung dieser beiden Kohlenwasserstoffe hat besonderes Interesse, da sie als Standard für die Beurteilung des Verhaltens von Kraftstoffen im Dieselmotor (Cetanzahl) dient. Fig. 1 zeigt die

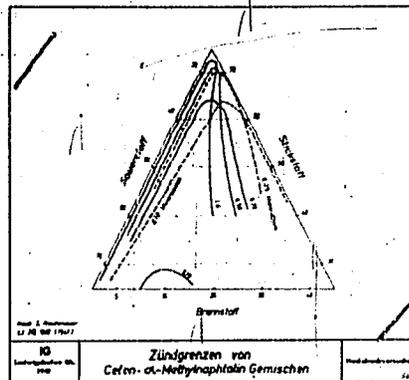


Fig. 1

Konzentrationsgebiete in Abhängigkeit von den Konzentrationen der 3 Gemischpartner C_2 , N_2 und Brennstoff, in denen Entzündung auftritt. Die verschiedenen Kurven entsprechen den verschiedenen Ceten- α -Methylnaphthalin-Gemischen. An der unteren Zündgrenze erkennt man, daß bei gegebenem Sauerstoffpartialdruck (Gesamtdruck 1 atm) zur Entzündung eine konstante Mindestkonzentration an Ceten erforderlich ist, solange der Brennstoff nicht über 50% Methylnaphthalin enthält. Bei größeren Gehalten an diesem Kohlenwasserstoff steigt die an der Zündgrenze erforderliche Konzentration an Ceten an. Offenbar wird durch größere Konzentrationen von Methylnaphthalin die Bildung der Reaktionsketten, die zur

Entzündung des Cetens führen, genannt.

Wie man aus der Betrachtung der unteren Zündgrenzen erkennt, liegt diese bei umso geringerer Brennstoffkonzentration, je leichter entzündlich der Brennstoff ist (je höher der Cetengehalt = Cetenzahl). Fig. 2 zeigt die relative Entflammbarkeit, die sich aus der unteren Zündgrenze nach Fig. 1 ergibt, gegen den Cetengehalt des Ceten-Methylnaphthalin-Gemisches aufgetragen (Kurve I). Zwischen 50 und 100 % Ceten entspricht einer Hyperbel

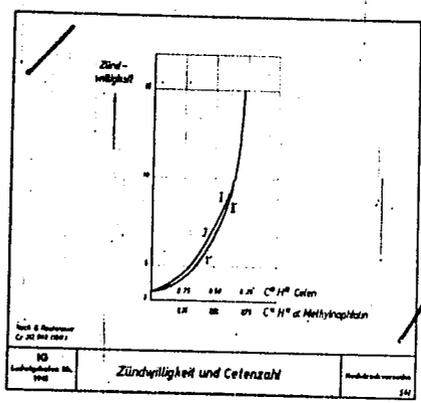


Fig. 2

der Gleichung $1.3 = \text{konst.}$ ($1. =$ Entflammbarkeit aus unterer Zündgrenze, $C =$ Cetengehalt). Bei Methylnaphthalingehalten über 50 % steigt die Kurve stärker als dieser Gleichung entspricht. Wählt man den Maßstab so, daß die Konstante den Wert 3,5 erhält, so deckt sich die Kurve I fast genau mit einer Kurve, die von Michailowa u. Neumann (G. r. Acad. U.S.S.R. 11, 4 (1936) angegeben wurde, für die Abhängigkeit des Zündverzugs τ von der Cetenzahl bei 580° und 21 atm Druck. Diese Autoren massen in der gleichen Versuchsanordnung unter denselben Bedingungen auch die Zündverzögerungen anderer Stoffe, wobei sich die gleiche Cetenzahl ergab wie am Motor unter Standardbedingungen.

Man kann daher durch die Bestimmung der unteren Zündgrenzen einen Wert für die Cetenzahl eines Stoffes erhalten, der genügend genau mit Motorbestimmungen übereinstimmt. B.S. ist die Cetenzahl von Decalin, berechnet aus der Zündgrenze, 33, was sehr dicht bei dem motorischen Wert von 35 liegt.

Diskussionsbemerkungen.

Es wurde von Herrn Raichle und Herrn Dr. Dahn darauf hingewiesen, daß die beschriebenen Bedingungen nicht jenen des ^{Fr} Autors entsprechen. Dagegen machten Herr Dr. Pier und Herr Dr. Pfirrmann geltend, daß es auf diese Weise aber möglich ist, ohne Motor, der ja nicht jedem zur Verfügung steht, Messungen vorzunehmen und auch von solchen Stoffen, die im Motor nicht zünden.

TITLE PAGE

30. Isomerisierungsgleichgewichte
aliphatischer Kohlenwasserstoffe.
Isomerization equilibria of
aliphatic hydrocarbons.

Frame Nos. 288 - 295

Coll. 19/11/11

288

Hochdruckversuche
In 518

1.1.1. 1.1.1. 1.1.1.

(30) Isomerisierungsgleichgewichte aliphatischer Kohlenwasserstoffe.

Theoretische und experimentelle Grundlagen
des Gleichgewichts.

Referat in Kollensal 1.1.1. 1.1.1. 1.1.1.

Obst in den letzten Jahren ist es möglich geworden, die Schwierigkeiten zu überwinden, die bei der Gewinnung von Gleichgewichtsdaten für die Isomerisierung von Kohlenwasserstoffen auftreten. Die Gewinnung von Isomerisierungsgleichgewichten für die Isomerisierung von Kohlenwasserstoffen zur Totalisomerisierung (z.B. an Kohlenwasserstoffen mit 10 bis 12 Kohlenstoffatomen) ist möglich (n-Butan i-Butan, n-Pentan i-Pentan, n-Hexan i-Hexan, n-Heptan i-Heptan, n-Octan i-Octan, n-Nonan i-Nonan, n-Decan i-Decan, n-Undecan i-Undecan, n-Dodecan i-Dodecan); bei den höheren Kohlenwasserstoffen sind die Isomeren und auch die der Nebenketten (z.B. bei n-Heptan i-Heptan, n-Octan i-Octan, n-Nonan i-Nonan, n-Decan i-Decan, n-Undecan i-Undecan, n-Dodecan i-Dodecan) stark an, was eine genaue Bestimmung der Gleichgewichte unmöglich macht. Deshalb ist es notwendig, die Gleichgewichte gerade bei den höheren Kohlenwasserstoffen, von denen deren Interesse ist, bleibt nur die Möglichkeit, die zur Bestimmung des Gleichgewichts nötigen Daten auf andere Weise zu gewinnen und dann die Gleichgewichtslage zu berechnen. Die Bestimmung der Gleichgewichte erfolgt nach der Gleichung:

$$15 K_p = \frac{A \cdot B}{C \cdot D}$$

Die einzige Möglichkeit, die Konstante der Isomerisierung zu ermitteln, ist die Fortsetzung der Bildungsreaktionen von Kohlenwasserstoffen Isomeren zur Verbrennungswärme. In die Verbrennungswärme, z.B. bei Kohlenstoff 1 000 kcal/mol beträgt, die Fortsetzung der Isomerisierung dagegen nur einige kcal., so dass zuverlässige Angaben über Isomerisierungsgrößen zu erwarten, als es möglich wäre, Verbrennungswärmen zu erwarten.

1979/2

die Wertigkeiten bzw. die Anordnungen (parallel verfahren), die in dieser Weise direkt in die Mischung (1) eingearbeitet werden kann) bei Abhängigkeit von Anzahl, position in der Mischung, Isomerie etc.

Verbindung	Alkylgruppen Kohlenstoff	Verz. Δ	Verz. Anzahl ent. pro Mol	Δ
C ₄	n-Butan	39,7	0,0	7,7
	i-Butan	31,7	1,0	7,7
C ₅	n-Pentan	31,7	0,0	7,7
	2-Methylbutan	31,7	1,0	7,7
	2,2-Dimethylpropan	31,7	2,0	7,7
C ₆	n-Hexan	40,0	0,0	12,4
	2-Methylpentan	41,0	1,0	12,4
	3- " " "	41,0	1,0	12,4
	2,2-Dimethylbutan	44,4	2,0	12,4
	2,3- " " "	47,0	2,0	12,4
C ₇	n-Heptan	45,4	0,0	17,5
	2-Methylhexan	47,1	1,0	17,5
	3- " " "	48,0	1,0	17,5
	2,2-Dimethylpentan	49,0	2,0	17,5
	2,3- " " "	47,0	2,0	17,5
	2,2,3-Trimethylbutan	51,0	3,0	17,5
C ₈	n-Octan	50,7	0,0	22,3
	2,2,4-Trimethylpentan	52,0	3,0	22,3
	2,2,3,3-Tetramethylbutan	54,0	4,0	22,3
C ₉	n-Nonan	57,4	0,0	27,1
	2-Methyl-octan	57,4	1,0	27,1
	3-Methyl-octan	57,4	1,0	27,1
	4-Methyl-octan	57,4	1,0	27,1

Die Werte zeigen in Abhängigkeit von Verzweigung und von der Art der Verzweigung bestimmte Gesetzmäßigkeiten. Ein Beispiel die Wärmeausdehnungskoeffizienten für die verschiedenen Verbindungen, die hier gemessen sind, folgende Näherungswerte ableiten:

1. Eine Verzweigung mit einer Methylgruppen (Bildung eines tertiären C-Atoms, tertiärypropan-, -butan-, -pentan-, -hexan) bewirkt eine Wärmetönung von $\pm 1,7$ kcal/mol, eine Entropieabnahme von $\pm 2,4$ e.u./grad/mol gegenüber dem normalen Paraffin mit gleicher Kohlenstoffzahl.
Bei Bildung mehrerer tertiärer C-Atome ist das entsprechende Vielfache dieser Werte einzusetzen. (z. B. 2,2-Dimethylbutan-, -pentan).
2. Bei Bildung von 2 Verzweigungen an gleichem C-Atom (Bildung eines quaternären C-Atoms) erhöhen sich die Werte über die Doppelte zweier einfacher Verzweigungen hinaus. In diesem Fall ist die Differenz der Bildungswärme gegenüber dem n-Paraffin gleicher C-Atomzahl $\pm 4,4$ kcal, die Entropieabnahme $\pm 4,0$ cal/grad/mol (Neopentan, Decan, 2,2,4-Trimethylpentan).

Die in Tabelle I wiedergegebenen thermodynamischen Verhältnisse haben zur Folge, wie bereits in einem früheren Bericht erwähnt wurde (Bericht Nr. 15500 v. 6.12.1939 v. Hoffm.), daß, je höher der Isomerisierungsgrad ist, desto günstiger die Gleichgewichtslage bei niederen Temperaturen für die Isomeren ist und sich umso schneller mit steigender Temperatur in ungunstiger Richtung verschiebt. Zur Kennzeichnung dieser Verhältnisse sind in Tabelle II einige Zahlenwerte für Gleichgewichtskonstanten bei verschiedenen Konzentrationen bei geringen Isomerisierungsreaktionen bei verschiedenen Temperaturen wiedergegeben.

Tabelle II. $\log K = \frac{H - TS}{RT}$

Reaktion	25°C		30°C		40°C	
	K	iso	K	iso	K	iso
n-Butan \rightarrow i-Butan	2,5	71	0,5	37	0,22	20
n-Pentan \rightarrow Methylbutan	12,0	92	2,2	61	1,1	50
" \rightarrow Neopentan	18,2	95	3,3	70	1,6	6,5
n-Heptan \rightarrow 2-Methylhexan	7	87	1,6	52	1,0	45
" \rightarrow 2,2-Dimethylpentan	29	97	0,7	41	0,3	35
" \rightarrow 3-Methylpentan	1,1	50	0,4	28	0,2	25
" \rightarrow 2,2,3-Trimethylbutan	10	91	0,4	29	0,1	20

Soweit Gleichgewichtswerte gemessen wurden, sind diese auch bei den niedersten Homologen bei tiefen Temperaturen (Butan → i-Pentan, n-Pentan → Methylpentan), stimmen die mit den hier angegebenen Werten recht gut überein.

Schriftumsverzeichnis: (Wichtigste Arbeiten)

Bestimmungen von Verbrennungswärmen: Rossini P. urstead. Journ. Chem. Phys. 13, 21 (1934).

Rossini P. Journ. Chem. Physics 2, 1 (1934)
 " " urstead. Journ. Chem. Phys. 11, 277 (1943)
 " " W. H. Lavelle " " 12, 379 (1944)
 " " " " Journ. Theor. Physics 1, 1 (1934)
 " " Wessop urstead. Journ. Chem. Phys. 11, 491 (1943)
 " " urstead. Journ. Chem. Phys. 11, 277 (1943)
 " " Gen. Review 47, 1 (1944)

Bestimmungen von Hydrierwärmern: Kistiakowsky G. Lit. Journ. Amer. Chem. Soc. 57, 35 (1935) 57, 376 (1935)

Kistiakowsky G. ibid. 58, 177 (1936)
 " " " " " " 59, 177 (1937)

Bestimmungen von Entropien: Leach G. P. ibid. 58, 177 (1936)

Wärmen: Aston G. ibid. 58, 177 (1936)
Physics 1, 3, 1 (1934)
 Aston G. ibid. 58, 177 (1936)
 1917 (1940)
 Witt R. ibid. 58, 177 (1936)
 373 (1937)
 Kistiakowsky, G. ibid. 58, 177 (1936)
Physics 1, 3, 1 (1934)
 Kistiakowsky, G. ibid. 58, 177 (1936)
 Kistiakowsky G. ibid. 58, 177 (1936)
2, 311 (1934), 1, 1 (1934)
 DeWaan, J. ibid. 58, 177 (1936)
Joc. 53, 3876 (1935)
 Parks u. ibid. Journ. Chem. Physics 1, 309 (1937)
 Aston, G. ibid. 58, 177 (1936)
ibid. 58, 177 (1936)

... 19, 337 (1944).

Hilber, Journ. ...

Bestimmungen von ...

... 391 (1936).

... 3394 (1930).

... 74 (1937).

... 74 (1937).

... 74 (1937).

... 74 (1937).

... 74 (1937).

... 74 (1937).

... 757 (1937).

... 5 (1937).

... 757 (1937).

... 757 (1937).

... 757 (1937).

... 757 (1937).

Messungen von Isomerisierungs...
... 757 (1937).

... 757 (1937).

... 757 (1937).

Annahme

Zur Veranschaulichung der Frage, wie die unter Hydrierbedingungen mit verschiedenen Kontakten erhaltenen Isomerisierungsgrade des Butans gegenüber den entsprechenden Gleichgewichtswerten liegen, wird in Fig. 1 die Abhängigkeit der Gleichgewichtskonzentration an i-Butan von der Temperatur (ausgewogene Kurve) wiedergegeben, während die einzelnen Punkte die bei verschiedenen Kontakten gefundenen i-Butan-Konzentrationen angeben. Während beim 6474 das Verhältnis i-Butan / n-Butan im Anfall bedeutend über dem Gleichgewichtswert liegt, liegt es bei 7013 stark darunter. Offenbar fallen i-Butan und n-Butan in diesem Van-Elmire bei der Spaltung und einer langsamen Umwandlung der Isomere im Sinne einer Gleichgewichtseinstellung nicht so rasch wie sehr langsam statt. Dagegenüber liegt bei der relativ besser entwickelten Kontakte das Verhältnis der Isomere dem Gleichgewichtswert und zwar mit abnehmender Temperatur und Spaltungsgrad (Vergleichen Sie auch die Kurve in Fig. 2, S. 295), so daß an dieser Kontakteinstellung die Gleichgewichtseinstellung stattfindet.

197972

F51

295

04834 (Bliephende)
Bene

0330 (Tornado)
JMS

*4889 (A-Karte)
Armen (LIT 100)

04834 (Tornado)
Vorrichtung

Samml.
ph. 231

Amalgam-Kurve
↓
0 10 20 30 40 50 60 70 80 90 100
Graden i. Celsius

Temperatur (°C)

0 100 200 300 400 500 500



TITLE PAGE

31. Löslichkeit von H_2 in flüssigen
Kohlenwasserstoffen.
Solubility of H_2 in liquid
hydrocarbons.

Frame Nos. 296 - 298

(31) Löslichkeit von H₂ in flüssigen Kohlenwasserstoffen.

(Kurzer Bericht über eine Arbeit von H. Sattler, Zeitschrift techn. Phys. 21 (1940) 410 im Kolloquium am 6.12.1941)

Das Henry'sche Gesetz der Löslichkeit von Gasen in Flüssigkeiten, welches besagt, dass die von einer bestimmten Flüssigkeitsmenge gelöste Gasmenge (bei konstanter Temperatur) dem Partialdruck des Gases in der Gasphase proportional ist, ist ein Grenzgesetz. Abweichungen von ihm werden bedingt einmal dadurch, dass das Gas in der Lösung ein endliches partielles Molvolumen besitzt und zweitens durch Abweichungen des Gases selbst vom idealen Gasgesetz. Ersterer Faktor bewirkt Abweichungen vom Henry'schen Gesetz im Sinne einer Löslichkeitsverminderung bei höheren Drucken, die um so stärker sind, je höher das partielle Molvolumen des Gases in der Lösung ist. Temperaturerhöhung vermindert den Einfluss dieses Faktors. Der zweite Faktor kann sowohl eine Erniedrigung als auch eine Erhöhung der Löslichkeit gegenüber dem von Henry geforderten Wert zur Folge haben, je nachdem, ob für das Gas $pV < RT$ oder $pV > RT$ ist. Weitere Abweichungen werden durch Wechselwirkung von Molekülen des Gases und des Lösungsmittels sowohl in der flüssigen Phase als auch in der Gasphase hervorgerufen. Für Lösungen, die noch als ideal verdünnt angesehen werden können, gilt unter der weiteren Voraussetzung, dass das partielle Molvolumen des gelösten Gases druck- und konzentrationsunabhängig ist, folgende thermodynamisch abzuleitende Formel, welche die Konzentration x' des Gases in der Lösung bei einem Druck p_2 aus der bekannten Konzentration bei einem Druck p_1 zu berechnen gestattet:

$$\log x'_{p_2} = \log x'_{p_1} + \log \frac{p_2 \cdot x_{p_2} \cdot f_{p_2}}{p_1 \cdot x_{p_1} \cdot f_{p_1}} - \frac{v'}{2,303 RT} (p_2 - p_1)$$

in welcher x die Konzentration des Gases in der Gasphase, f ein Mass für die Abweichung des Gases vom idealen Gasgesetz und v'

1941/731

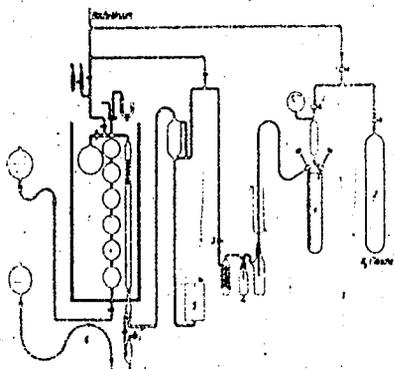
das partielle Molvolumen des Gases in der Lösung bedeuten. Da die Auswertung dieser Gleichung aber wiederum die experimentelle Bestimmung von Grössen wie f und v' , die meist ebenfalls (insbesondere für Systeme mit mehr als 2 Komponenten) noch unbekannt sind, erfordert, wird aus dem Gesagten klar, dass selbst unter gewissen vereinfachten Voraussetzungen eine Berechnung der Löslichkeit bei erhöhtem Druck aus Messungen bei atm-Druck nicht exakt möglich ist.

Es wird eine Apparatur zur Bestimmung der Löslichkeit von Gasen in Flüssigkeiten unter erhöhtem Druck und erhöhter Temperatur beschrieben (Fig.1). Das eigentliche Löslichkeitsgefäss besteht aus Chrom-Molybdänstahl und befindet sich in einem elektrischen Ofen. Das Löslichkeitsgleichgewicht wird durch Schütteln eingestellt. Die Messungen werden bei Drucken bis 150 atm und zunächst nur bei tiefen Temperaturen ausgeführt (35°C, in einem Falle 73°C). In diesem Bereich ist die Löslichkeit von H_2 in Kohlenwasserstoffen bei einer Messgenauigkeit von etwa 1/2 % in den hier untersuchten Fällen eine exakt lineare Funktion des Druckes (vgl. Fig.2) und zwar beträgt sie für

Hexan	bei 35,2°C	0,166	ccm ¹ /g Lösungsmittel u.atm.
Cyklohexan	" " "	0,1105	" "
Benzol	" " "	0,08	" "
"	" 72,6"	0,1015	" "
Xylol	" 35,2"	0,07	" "

Die hier bestimmten Löslichkeiten waren bisher in dem vorliegenden Druckbereich nur mit einer Genauigkeit von ca. 5 % bestimmt worden. Die gefundene Zunahme der Löslichkeit von H_2 in Benzol mit steigender Temperatur zeigt, dass der Lösungsvorgang in diesem Falle mit negativer Wärmetönung verläuft.

Figur 1.



1) bei 0° und 760 mm.

2) Frolich, Tauch, Hogan und Peer, Ind. Eng. Chem. 23 (51) 548.

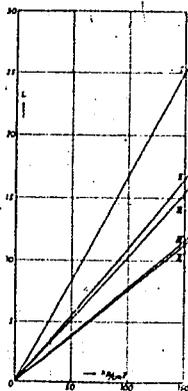


Abb. 2. Druckabhängigkeit der Löslichkeit L
(cm³ Gas von 0° bei 260 mm p. in einem Liter Lösungsmittel)
von H_2 in organischen Lösungsmitteln
I = Hexan bei 33,2°; III = Benzol bei 22,0°;
II = Zylohexan bei 33,2°; IV = Heptol bei 33,2°;
V = n-Heptol bei 33,2°

Figur 2.

TITLE PAGE

32. Chemische Kampfstoffe.
Chemical warfare agents.

Frame Nos. 299 - 302

TITLE PAGE

32. Chemische Kampfstoffe.
Chemical warfare agents.

Frame Nos. 299 - 302

Hochdruckversuche
Lu 558

Zusatz
Vorgetragen von Dr. Pfler
24. November 1941. 17h/19.

389

30 Chemische Kampfstoffe.

Nach dem Referat von Dr. Pfler im Kolloquium
vom 24.11.1941.

Der Vortragende brachte zuerst die Einstufung der Kampfstoffe in Weiss-, Blau-, Grün- und Gelbkreuz, sodann allgemeinere und bekanntes über deren Wirkung. Folgende chemische Stoffe sind erwähnt:

a) Weisskreuzgruppe:

- 1) Brombenzylcyanid $\text{Br-C}_6\text{H}_4\text{-CH}_2\text{-CN}$
- 2) Chlor-Aceto-Phenon $\text{Cl-CH}_2\text{-CO-C}_6\text{H}_5$
- 3) Brom-Aceton $\text{BrCH}_2\text{-CO-CH}_3$
- 4) Brom-Äthyl-Äthyl-Phenon $\text{CH}_3\text{-CHBr-CO-CH}_2$

Damit sind grosse Mäuse (Müller, Fabricien) leicht zu vergiften und schwer zu entgiften. Von 1) und 2) sind 3 mg/kg unerträglich, 0,5-1 mg/kg können eine halbe Stunde getragen werden. Normale Gasmaske schützt vollkommen.

b) Blaukreuzgruppe:

- 1) Diphenyl-Arsin-Chlorid, "Clark I" $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{AsCl}$
- 2) Diphenyl-Arsin-Dichlorid, "Clark II" $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{AsCl}_2$
- 3) Diphenylammonium-Arsin-Chlorid, "Adams" $\text{NH}_4\text{C}_6\text{H}_4\text{AsCl}_2$
- 4) Methylarsin-di-Chlorid, "Madams" $\text{CH}_3\text{-AsCl}_2$
- 5) Phenylarsin-di-Chlorid, "Fiducius" $\text{C}_6\text{H}_5\text{-AsCl}_2$
- 6) Äthylarsin-di-Chlorid, "Bick" $\text{C}_2\text{H}_5\text{-AsCl}_2$

Die Blaukreuz-Kampfstoffe sind meist hässlich. Sie verunreinigen alle Lebensmittel praktisch unregenerierbar und sind im Ernstfall wohl auch besonders hierfür eingesetzt. Verhindert durch Borke, Beweltpf oder Abstreifen. Günstig dagegen: Schwefelstoff-Filter an Gasmaske.

196401

e) Grünkreuzgruppe:

- 1) Chlor Cl_2
- 2) Phosgen $COCl_2$
- 3) Trichloracetylchlorid "Terstoff" CCl_3COCl
- 4) Trichlornitromethan "Clor" CCl_3NO_2

Typische Phosgenwirkung mit Lungenödem. Verträglichkeit individuell verschieden. Nach Vergiftung Bewegung etwas streng verboten. Keine Spätwirkungen; entweder bald völlige Heilung oder Tod in wenigen Stunden.

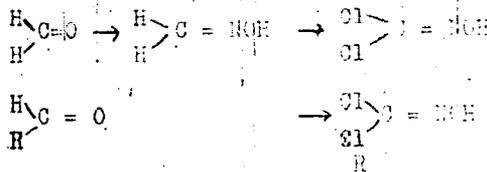
d) Gelbkreuzgruppe:

- 1) Dichlordiäthylsulfid $S(CH_2-CH_2Cl)_2$
"Lost", "Yperit", "Senfgas" Sdp. $214^{\circ}C$.
- 2) Chlor-Vinyl-Chlor-Arsine $CH_2=CCl-AsCl_2$ $CHCl=CH-AsCl_2$
"Lewisit"-Gemisch. $(CH_2=CCl)_2-AsCl$ $(CHCl=CH)_2-AsCl$

Wirken auf die Lunge wie Grünkreuz, ausserdem auf die Haut ätzend und verursachen wochenlange Witerungen. Sehr "beschafter" Kampfstoffe, besonders für Geländesperrung geeignet. Verbreitung durch Abregnen oder Borsen.

Über dieses bisherige "Lehrbuchwissen" hinaus wurde mitgeteilt:

- 1) Ein neues Gelbkreuz ist "Stickstoff-Lost"
 $N \equiv (CH_2-CH_2Cl)_3$ (aus Triäthanolamin und PCl_5)
Riecht schwach ersterartig. Der Geruch ist noch leichter zu tarnen als der von Senfgas.
- 2) Neue Kampfstoffe mit Gelb- und Grünkreuzcharakteren stellen die chlorierten ^{Chlora} dar. Herstellung d. .



Entdeckung von Sennewald und Brandt bzw. Sennewald und Birkenbach. Werden "Nesselstoffe" genannt und verursachen

Hautbrennen und Verätzungen. Sie sind schwer herzustellen und leicht zersetzlich und haben keinen charakteristischen Geruch.

3) Die Verwendung von Eisen- und Nickelcarbenyl war zu erwarten, ebenso Bleitetraäthyl und Tetraäthyl. Das letztere ist ein Nervengift mit außerordentlich schlechtem Geruch. Alle diese Stoffe sind in grossen Mengen nicht zu erwarten.

D i s k u s s i o n :

- 1) Gelbkreuz kann aus bis zu 1000 m abgefragt werden. 15 g/qm machen eine Gegend unbefahrbar.
- 2) In diesem Krieg ist bisher noch nicht systematisch Giftstoff verwendet worden. In Italien ist ein Fall bekannt geworden, wo Minen mit Carbolinsäure getarntes Gelbkreuz enthielten. In Russland ganz wenig an einzelnen Stellen, anscheinend nur Fehlgriffe. Eingerichtet sind sowohl Russen als auch wir. Hauptgrund für Nicht Einsatz ist bisher vermutlich auf Seiten der Gegner nur die Angst vor unserer Revanche.
- 3) Die Russen sind auch gut mit Gaschutz ausgerüstet. In der Maske hat jeder Soldat ein Päckchen zur Gaskampfbekämpfung ähnlich unserem Losantin: In einer Cellulosehülle befindet sich in zwei Fächern Chloralkali und Tetrachlorkohlenstoff. Durch Drücken zerbrechen beide Gläschen und deren Inhalt ergiesst sich auf einen Filter, mit dem die betroffenen Stellen bestrichen werden.
- 4) Als einziger Gegner wäre Asien in der Lage, in der Kampfstoffindustrie uns mangelndartig gleichen zu leisten.

L i t e r a t u r :

- 1) Mario Sartori, die Chemie der Kampfstoffe, deutsch bei Vieweg & Sohn.
- 2) Combie and Purdie, Journ. Am. Soc. 1935/1117, über Lewinit.
- 3) Ward, Journ. Am. Soc. 1939/1885
- 4) Jackson, Chem. Rev, 16/439 fr., über Lewinit.

Ausserdem ältere Werke von Hamalian, Harnet, Blum.

Jim Ther

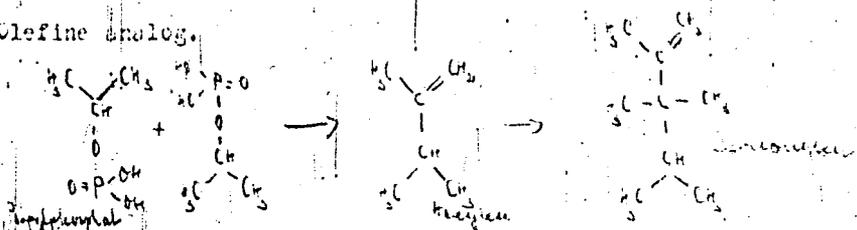
TITLE PAGE

33. Über verfahren zur Herstellung
Klopfester Kohlenwasserstoffe.
Processes for the production
of knock-resistant hydro-
carbons.

Frame Nos. 303 - 318

wesentlich stabiler als Sulfonate mit nicht endständiger polymerisierbarer Esterbindung. Beweis dafür ist, dass Propylen mit 80-100% Schwefelsäure nicht polymerisiert werden kann, und auch das Sulfonat von Isobutylalkohols wenig oder gar nicht zur Polymerisation neigt, während Isobutylsulfonat sich mit Isobutylene in guter Ausbeute zu einem Diäther umsetzen lässt, welches nach der Hydrolyse eine Ozon von 89 zeigt. Das Trimethylbutan (Triptan) entsteht wiederlich nicht bei der Schwefelsäurepolymerisation, noch bei der Alkylierung.

Auch Phosphorsäure ist zur Polymerbildung mit Olefinen befähigt. Der Chemismus ist dem der Einwirkung von Schwefelsäure auf Olefine analog.



Die starke korrodierende Wirkung flüssiger Phosphorsäure schloss jedoch die technische Anwendung dieser Säure aus. Erst die Erkenntnis, dass auch Phosphorsäure auf Triptan mit gleichem Erfolg anwenden kann, brachte auch auf den Polymerisationsverfahren jenseits über der Schwefelsäure einen erheblichen Fortschritt. Man polymerisiert in Amerika heute Isobutylene bei 150°C/40 St und erhält etwa 90% Ausbeute an Diisobutylene mit Ozon 89-100 des äquivalenten Isooktans. Die höheren Polymeren, die Tri- und Tetramere lassen sich durch thermische Cracking am gleichen Kontakt wieder in die Monomere zurückspalten. Normalbutylen gilt ein Octan mit Ozon 89-91. In der ersten fraktion niedriger siedenden Anteil des 2,4- und 2,5-Dimethylhexan. In den höher siedenden fraktionen des 2,2-Dimethylhexan und 2,4-Dimethylhexan. Das aus Isobutylene und Normalbutylene gewonnene Octan von Ozon 95-97 ist ein Gemisch von 2,2-Dimethylhexan und 2,4-Dimethylhexan.

methylpentan, während das aus Isobutylen stammende Isoceten vorwiegend
CZ 98-100 im wesentlichen aus 2,2,4-Trimethylpentan besteht.

Die Möglichkeit einer gelenkten Polymerisation mittels
flüssiger 87%iger Phosphorsäure hat man vor einigen Jahren in
England entdeckt. Man hat Propylen in einem verschärften Autoklav
eingedrückt, der Phosphorsäure enthält, die auf 100°C erhitzt war.
Das Propylen wird quantitativ polymerisiert und das Polymerisat
besteht zu 45% aus Isobutylen und zu 55% aus Isododecylen. Bei
der Autoklav außer der Säure eine bestimmte Menge Isobutylen
wurde nunmehr Propylen in dem auf 100°C erhitzten und unter 100
atm Überdruck stehenden Autoklav eingedrückt, so bestand das
gebildete Polymerisat aus 30% Isododecylen und 70% Isobutylen. Ein
anderes, aus welchem man durch Aufspalten mit Backsteinpulver 2,2,4-
Tetramethylpentan erhalten müsste, dürfte einen sehr hohen
Kohlenwasserstoff von Molekulargewicht 11-12°C Molekulargewicht
bislang nicht möglich, herzustellen, da es bisher in keinem
Autoklav zur Verfügung stand.

Während die Säurepolymerisation der Olefine als wohl
definierte Polymerisation, nämlich die Polymerisation der
entsprechenden Alkohole führt, und unter bestimmten Bedingungen
Trimer entsteht, ist die Polymerisation von Olefinen mit
Friedel-Craftschen Katalysatoren, wie AlCl₃, eine sehr
komplexe Reaktion, die nur in seltenen Fällen zu
bestimmten Polymerisationsprodukten ergibt. So erhält man bei der
Polymerisation von Olefinen mit AlCl₃ als Katalysator
Aluminiumchlorid auf Olefine statt des polymerisierten
Olefins, wie bei höherer Temperatur mit vanadiumoxyd
Doppelbindung pro Mol enthaltenen Olefin und mit AlCl₃ bei
höherer Temperatur mehr Schmelzpunkt-artige Produkte.

wendung von Friedel-Kraft'schen Katalysatoren über erhebliche Schwierigkeiten bot; das Arbeiten mit dem katalytischen System kontinuierlichen Betrieb wohl schwer zu handhaben ist, und der Siedepunkt der Halogenide sehr niedrig ist, was bisher noch kein Verfahren bekannt geworden, welches die Herstellung klopffester Treibstoffe auf diesem Wege ermöglicht.

Bis vor 15 Jahren war die allgemeine Meinung, dass die Paraffine, abgesehen von ihrer Additionverfärbung, für Halogen nichtlich reaktionsträge Stoffe seien. Obgleich es schon sehr lange bekannt ist, dass Alkanole mit Chlorform, Schwefelsäure oder Sulfurtrioxyd alkyliert werden kann, ist die Kenntnis von der Anwendung bestimmter verdünnter Paraffine auf diese Methode sehr viel jüngerer Datums. Die Entdeckung, dass Paraffine eines bestimmten Typus, nämlich solche mit einem tetra- gebundenen C-Atom, wie Isobutan und Isopentan in Gegenwart von Schwefelsäure mit Chlorform umsetzen lassen, ist ebenfalls von Anfangs. Besonders überraschend war die Erfahrung, dass die Alkylierung schon bei sehr milden Bedingungen verläuft. Die wesentliche Unterchied des Alkylierungsverfahrens gegenüber dem Isobutan-Verfahren ist der, dass der Ersatz des Isobutylens durch Isobutan die Entstehung der verschiedensten Isomere mit sich bringt. Während bei der Isobutylens-Bromierung das 2,2-Dibromisobutan vorherrscht, treten bei Alkylierung alle Isomere in beachtlichen Mengen auf, trotz der sehr niedrigen Reaktions-temperatur von -10 bis $+30^{\circ}$, die bei der jeweils angewandten Chlorform-Verdünnung erhalten wird. Man erhält mit Isobutylen bei -10 bis $+10^{\circ}$, mit Isopentan bei $+5$ bis $+10^{\circ}$, bei Propylen bei $+10^{\circ}$ die besten Resultate der Alkylierung. Das Verhältnis von Isobutan zu Chlorform sollte möglichst 1:1

oder höher sein. Eine Herabsetzung des Isobutanüberschusses ist ein Absinken der CZ und der Fliegerschmelzviskosität zur Folge. Der Schwefelsäureverbrauch beträgt ca. 10% bezogen auf Alkylolatan. Die Konzentration der Säuren muss über 20% betragen, da sonst mit wachsender Masse Polymerisation eintritt. Wegen der geringen Ozonpolymerisationsaktivität weniger einheitlicher Zusammensetzung ist die CZ gleich 94. An Ausbeuten an Alkylolatan werden ca. 30% bezogen auf Butylen, + ungesättigtes Butan erzielt. Der Anteil der weniger niedrigeren CZ wird jedoch durch die Herabsetzung der Säurekonz. bezogen auf angewandtes Olefin, mehr als ausgeglichen. Bezüglich des Reaktionsmechanismus der Alkylierung ist es noch zweifelhaft, ob das Isobutan als tertiäres Sulfonat oder allein durch die Reaktionsfähigkeit seines tertiär gebundenen H-Atoms an der Reaktion teilnimmt, während es sich gezeigt hat, dass die Olefinsubstrate stets die Sulfonatstufe durchschreiten; wahrscheinlich wird auch Isobutan im Laufe der Reaktion auch teilweise dehydriert.

Dass die Alkylierung von Olefinen mit Isobutan auch mit Al-Chlorid möglich ist, haben u.a. auch Versuche von Dr. G. J. C. gezeigt. Er behandelt ein 25% Athylen enthaltendes Gemisch von Isobutan-Athylen mit 10% Al-Chlorid etwa 20 Stunden bei Raumtemperatur und erhält 300-340% Alkylat von der CZ 92, bezogen auf Athylen, welches 40% 2,3-Dimethylbutan und 60% -100° siedende Anteile enthält. Ob es sich hierbei um ein rein paraffinisches Produkt handelt, ist nicht bekannt. Das Al-Chlorid soll noch nach 7-maligem Gebrauch 300% Ausbeute ergeben. Wird die Al-Chloridmenge von 10 auf 6% herabgesetzt, sinkt die Alkylationsrate auf 26%, bezogen auf Athylen. Erwähnt sei noch, dass erhebliche Propenbildung beobachtet wird.

Das Universal Oil bzw. die Standard haben Borfluorid zusammen mit Flußsäure und feinverteiltes Nickelpulver bzw. Borfluorid-Molekülverbindungen wie Borfluorid-dihydrat anstelle von Alkylchlorid für die Alkylierung von Isocetan mit Butylen verwendet. Man hat verwendet 12% Borfluorid, 9% H_2 und 2% Ni-pulver bezogen auf Alkyli, und behandelt damit ein Gemisch von Isocetan und Butylen bei $0^\circ C$. Es soll in sehr guter Ausbeute ein Alkylat mit 90% Isocetan und 10% unter 200° siedende Anteile erhalten werden. Die Angaben wurden teilweise bestätigt, aber das Alkylat enthält 2, welches entfernt werden konnte.

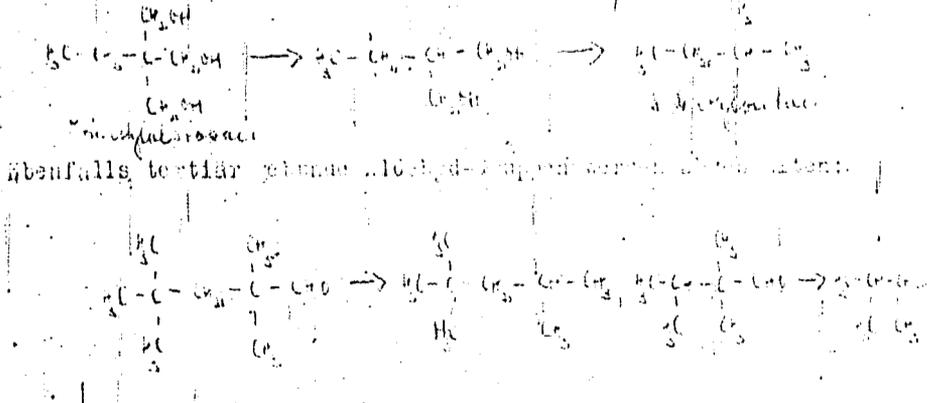
Das Verfahren der Standard liefert mindestens 15% Borfluoriddihydrat, die Ausbeute an Alkylat sollen 175% bezogen auf Olefin betragen, davon 58% zwischen $40-75^\circ$ siedend, wenn Alkyliant verwendet wird, die 2% schwerer fraktion soll 23 sein, die 2% schwerere Nachfraktion dieser Angaben ergibt sich nur in einem stark ungesättigten Benzin erhaltend, Isocetan hätte sich nur in einem geringen Umfang an der Reaktion beteiligt.

Vor 3 oder 4 Jahren wurde ein amerikanisches Verfahren unter der Bezeichnung "thermische Alkylierung" bekannt. Es beruht, wie das Alkylierungsverfahren auf der Aktivität von Isocetan gebundener H_2 -Moleküle von Isoparaffinen, wie Isocetan, führt jedoch dessen Aktivierung und die der Isoparaffine (Alkyliant) nicht katalytisch, sondern thermisch herbei. Alkyliant und Isocetan werden im Verhältnis 1:3 oder 1:4 mit gleicher Geschwindigkeit in ein über 500° beheizte und unter ca. 250 at. absolutes Druckverhältnis eingedrückt, das das Isoparaffin ca. 2-3 Minuten in der Reaktionszone verweilt, sodass eine sonst aufwendige Veresterung vermieden wird. Die Benzinausbeute bezogen auf Isoparaffin soll ca. 10% betragen. Dieser enthält 90% 2,2-Dimethylbutan, 10% 2,2-Dimethylpentan.

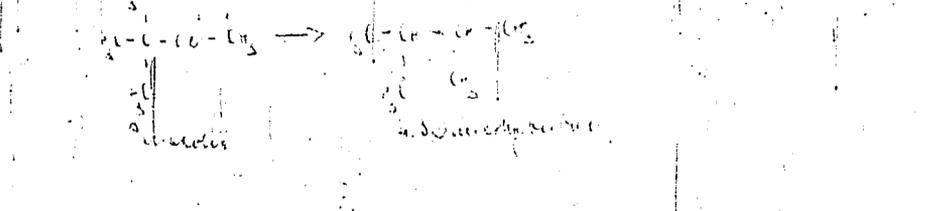
ferner Pentane, Pentene, Hexane, Hexene usw. Da aber Nebenprodukte, wie Dehydrierung, Spaltung, Polymerisation und Isomerisierung auf einen grossen Umfang kommen, ist mit diesen Verfahren annehmbar diesen Verfahren kaum zu rechnen.

Nachdem erst seit Kurzem die Verfahren, die heute angewandt sind, Kohlenwasserstoffe mit C₂ bis zu C₁₀ in grossen Mengen und zu tragbaren Preisen herzustellen, zur vollen Reife gelangt sind, stellt speziell die Fluoracetylenindustrie jetzt schon die Forderung nach noch klopfesteren Kraftstoffen. Es ist kaum anzunehmen, dass es mit Hilfe des Polymerisationsverfahrens oder des Alkylationverfahrens gelingen wird, Kohlenwasserstoffe höherer C₂ herzustellen, da das Optimum wohl infolge der oben erwähnten Nebenproduktion, die das Isobutylbenzol bzw. das Isobutyläthylbenzol herstellt, liegt. Ferner kann auch die Beschaffung höherer oder niedriger-molekularer Kohlenwasserstoffe verlangt werden. Es ist aber sehr wohl denkbar, dass auch auf der Basis oder bei Verwendung C₂-haltiger Verbindungen als Zwischenprodukte Verfahren zur Herstellung niedriger-molekularer Kohlenwasserstoffe bzw. höherwertiger Kraftstoffe entwickelt werden. Während jetzt noch im Ausland die Herstellung von Mischpropanol, ämyrer Äther, Ketone oder Mischole untersucht und bearbeitet wird, ist man in Deutschland wohl schon damit beschäftigt, sich mit diesen abzugeben. Wir haben vor Jahren auch die Gewinnung solcher Verbindungen hergestellt und diese C₂-haltigen Verbindungen haben meist C₂ bis über C₁₀, z.B. C₂ bis C₁₀, und C₁₀ bis C₁₅ solche überhaupt gewonnen. Von allen diesen Verbindungen ist es darauf aus, nicht ätherartige, sondern nur C₂-haltige Verbindungen herzustellen und die durch Anwendung dieser C₂-haltigen

und dann in die Kohlenwasserstoffe oder die sauerstoffhaltigen Verbindungen direkt in die Kohlenwasserstoffe überzuführen. Mit dieser dabei gefunden, dass es grundsätzlich möglich ist, mit Hilfe nicht spaltender, sulfidischer Kontakte, fast alle Alkohole, Ketone, Aldehyde und Ester ohne wesentliche Veränderung in die entsprechenden Kohlenwasserstoffe umzuwandeln. Dabei hat sich immer wieder herausgestellt, dass ein Nachbar-Atom zu dem die C₂-haltigen Gruppen tragenden C-Atom ein abspaltbares H-Atom spielen muss, so z.B. jede sekundäre über die Olefinstufe verläuft. Wenn man nicht darauf ist, findet fast immer Abspaltung der C₂-haltigen Gruppe statt. Ein Beispiel ergibt man bei der Reaktion von Trimethylpropanol, vorwiegend 2-Methylpropanol:



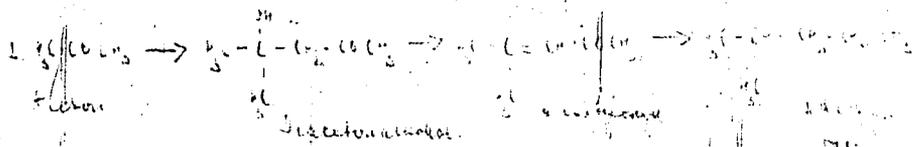
In anderen Fällen finden auch andere Reaktionen statt. So liefert man bei der Reduktion von Pinakolin nur 2,3-Dimethylbutan, kein 2,2-Dimethylbutan.



das gleiche trifft für entsprechende Aldehyd- und Keton-Produkte von Ketonen zu.

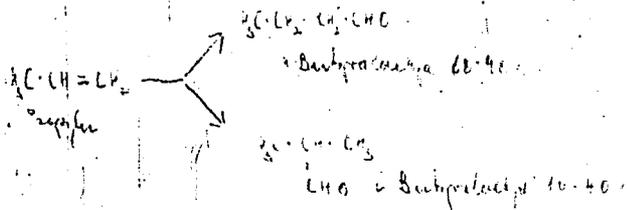
Für die Herstellung von Pinakolin (2,3-Dimethylbutandiol, 2,3) sind ersteres bekanntlich durch Arbeiten mit Scherer, Lohmann u. a. sind verschiedene Wege in Betracht gekommen. Während ältere Verfahren die Mg-Amalgam-Reduktion betrafen, ist es in letzter Zeit, die Pinakon für Dimethylbutadien am pharmakologisch viel geachtet wurde; durch Elektrolyse von Acetonen geschauer werden. Vor einiger Zeit hat sich Leberhausen als Verfahren schützen lassen, bei dem die Reduktion von Aceton zu Pinakon mit Benzoinätherverfahren zur Herstellung von Atropin kombiniert ist. Größere Versuche werden jedoch heute wohl nicht mehr beabsichtigt. Die Reaktion des Acetons zum 2,3-Dimethylbutandiol ist von G. Sauer und H. Br. Peters kürzlich mittels Kontakt 7864 in befriedigender Weise in kontinuierlichem Versuch durchgeführt worden. Eschlüssen die Reduktion von Pinakolin.

Aldehyde und Ketone haben chemisch die Eigenschaft, infolge ihrer tautomeren Konstitution die H-Atome des der Carbonylgruppe benachbarten C-Atoms zu substituieren, welche dadurch befähigt ist, in 2-er Anzahl von Molekülen 1,2 und 3 Aldehydmoleküle anzulagern. Daraus resultiert die charakteristische Anlagerung von Acetaldehyd an Aldehyde und Ketone, welche in der folgenden Reaktion die Fähigkeit von Aceton, Acetaldehyd zu lagern, in der 3-er Bindung Ketone zu bilden. Das bekannteste Beispiel ist die Entstehung von Diacetone, welches in 2-er Anzahl von Molekülen oder Alkali, wobei die Kondensation, wenn die OH-Gruppenkonzentration ein bestimmtes Maß überschritten hat, von 1-er Molekül Acetaldehyd zur Bildung des ungesättigten Ketons geführt ist.



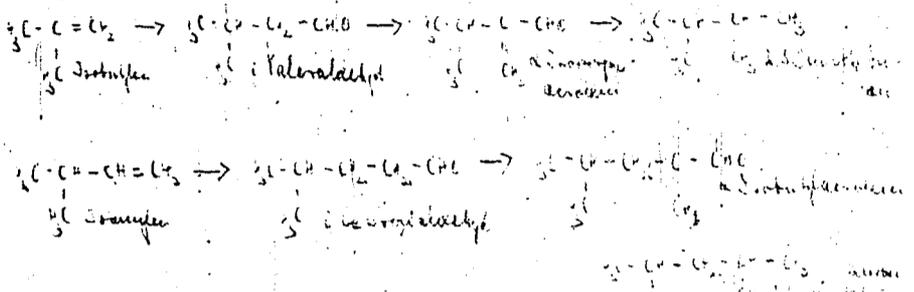
ferner auch mit Piperidin oder anderen sekundären Aminen mit Halogen-
 ester Acetessigestern und vermutlich auch mit Ketonen kondensieren.
 Wir haben auch Acetessigestern in Gegenwart von Monomethylamin,
 Äthylendioxyd durch mehrtägliches Stehenlassen einwirken lassen, und
 eine ölige Flüssigkeit erhalten, die bei durch Siedepunkt eine Kohlen-
 wasserstoff vom Siedebereich 114-117° erhalten wurde. Vermutlich
 handelt es sich um das 3-Methyl-3-Äthylpentan. Die OZ war 92. Der
 Chemismus dieser Reaktion ist dem der Kondensation von Formaldehyd
 analog. Im Gegensatz zu den tertiärgebundenen Oxymethylgruppen
 dürften aber keine Abspaltung der entsprechend gebundenen Oxyäthyl-
 gruppe stattfinden, da hier ja die Möglichkeit der Wasserabspaltung
 zwischen Alkoholgruppe und Nachbarstandem O-Atom gegeben ist.

Eine neue Möglichkeit zur Darstellung verzweigter Kohlen-
 wasserstoffe hat die Cxosynthese eröffnet. Sie beruht darauf, dass
 CO, welches im Verhältnis 1:1 mit H₂ gemischt ist, in Gegenwart
 sehr aktiver Kobaltkontakte bei relativ niedrigeren Temperaturen
 zur Formylgruppe reduziert wird, die sich in statu nascendi zusammen
 mit einem dabei aktivierten H-Atom unter Aufriechung einer Doppel-
 bindung an diese anlagert:



Das Formelbild löst die Unterteilung beider Isomere zu. Praktisch
 ist aber das eine (unverzweigte) Isomere immer stark bevorzugt. Wäh-
 rend die Kohlenchemie das Verhältnis von 40 zu 60% anzeigt, hat das
 Hauptlabor ein Verhältnis von 25 zu 75% erhalten, während wir in
 der Regel noch weniger von dem einen Isomeren bekommen. Das

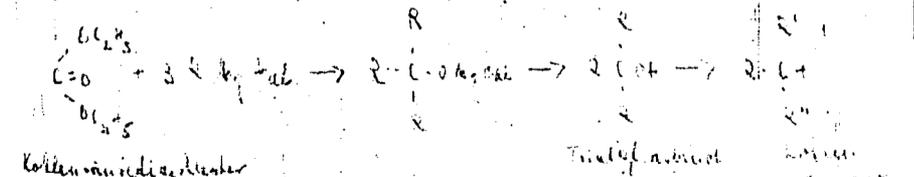
ist für die Herstellung verzweigter Aldehyde und die Einführung von Methylgruppen in Ungesättigte mit dem Ziel einer zusätzlichen Verzweigung von Nachteil, da sich je eine Methylgruppe an einer Doppelbindung eines Olefins mit endständiger Doppelbindung auf die CZ nicht auswirkt. Während man bei nicht endständigen Doppelbindungen eine Erhöhung der CZ um mehrere Punkte erwarten konnte, was auch bei Crackprodukten von Isobutylmethylmethacrylat gelungen ist, während die CZ von Propylmethylmethacrylat nicht verändert wurde. Die Oxosynthese wurde ferner in Verbindung mit einer Formaldehydkondensation zur Synthese einiger Kohlenwasserstoffe benutzt, z.B. des 2,3-Dimethylbutans und des 2,4-Dimethylpentans:



Die erwähnten Keroleine erhält man durch Kondensation der Aldehyde mit Formaldehyd in Gegenwart von wenig Dibutylamin und Isobuttersäure. Leider ist es nur in sehr schlechten Ausbeuten gelungen, die bislang als Ideal der kleinsten Kohlenwasserstoffe geltende Triptan mit Hilfe der Oxosynthese darzustellen. Der Vorgang aus dem Pinakolin, welches durch Reduktion an der Oxidation in dem Pinakolylalkohol umgewandelt, dann ins Acetylpinakolin überführt wurde, darauf aus diesem thermisch das Isopren zu gewinnen, da ja bei direkter Wasserabspaltung aus Pinakolylalkohol nur Tetramethyläthylen entsteht, dann folgte die Oxidation des Isoprenhexens um endlich durch Reduktion mit sulfidierten Katalysatoren das

Triptan zu erhalten. Die schlechten Ausbeuten sind auf die in diesem Falle wohl durch sterische Hinderung bewirkte Beeinträchtigung der anderen Aldehydisomeren zurückzuführen. Die besten erzielten Ausbeuten an Triptan waren 15% bezogen auf Pinakolin.

Bislang ist dies meines Wissens nur durch Umsetzung von tertiärem Butylmagnesiumhalogenid mit Aceton oder dem Acetomethyläthanol, Wasserabspaltung und Hydratation des Olefins erhalten worden. Wir haben die Grignard-Methode in Labor oftens zur Darstellung von verzweigten Kohlenwasserstoffen benutzt. Die dabei vor allem in Frage kommende Verfahren ist die Umsetzung von Kohlenäurediäthylester mit Alkylmagnesiumhalogeniden, da letzterer ein lebhafter Reaktionsvermögen aufweist und ein solches die Umsetzung mit 3 Mol Alkylmagnesiumhalogenid gestattet. Wir haben gefunden, dass dies für unverzweigte Alkylhalogenide auch zutrifft, dass aber mit zunehmender Verzweigung verhalten sich die Alkylhalogenide sterische Hinderung bemerkbar macht, sodass nur noch 1 Mol tertiäres Butylmagnesiumbromid und nur 2 Mol Isopropylmagnesiumbromid mit einem Mol Kohlenäurediäthylester in Reaktion treten.

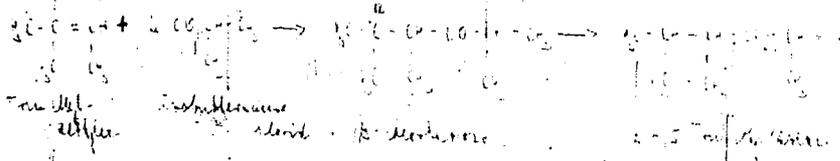


Wie so durch Reduktion des Carbinols gewonnener Kohlenwasserstoffe, das 3 Isopropylpentan von Siedepunkt 107°C hatte die CZ 92.

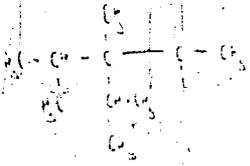
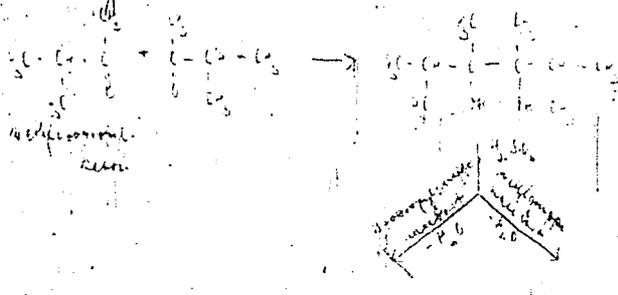
Andere zur Darstellung verzweigter Verbindungen geeignete Methoden beruhen auf der Reduktion von Aldehyden zur Alkoholisierung verzweigter Carbinolverbindungen, z.B. von Aceton in Gegenwart von Natriumamalgam oder Alkali mit Alkylhalogeniden.

Da aber Alkyllithoxide zu reaktionsträge sind und nur unvollständig
guter Ausbeuten nur die Alkyllithoxide in Form von Kationen, ist dieses
Verfahren nur als Labormethode in Betracht zu ziehen.

Schliesslich sei noch erwähnt, dass man auch Alkylchloride,
an Chloride in Gegenwart von Alkylaluminiumchlorid oder SnCl₄ unter
Bildung von Betachlorketonen ableiten kann:



Durch Reduktion mit sulfidischen Reagentien würde es sich 2,3,5-Tri-
methylhexan völlig chlorfrei erhalten. Die Reaktion der Alkyl-
chloride mit Alkalien ist jedoch von so vielen Nebenreaktionen be-
gleitet, dass sie praktisch nicht in Frage kommt. Ebenfalls dürfte
auf die Chlorverfälschung von Alkylchloriden Rücksicht zu nehmen. Die
Alkylchloridbildung wird durch Alkylaluminiumchlorid, dessen Alkylaluminium-
folgendes Formelbild dargestellt ist:



Bei der Herstellung von Jod- und Brom-Clatinen durch Ver-
 arisierung mittels NiCl_2 oder Pb fällt stets ein Nebenprodukt
 3601 als Destillatverlauf an. Bei der Trennung nach einer weiteren
 Vermeidung für dieses haben wir auch den Verlauf der Propyl-
 len-Ölfraktion als auch α -glykrische...

	Si-Angebote	d_{15}^{20}	-100	+200	Red- zahl	U.S.	Grav- zahl
Isobutylisch	30%	0,700	32	10	0	60 110 m.l.	+30
Isobutylisch- n-Butylen	53%	0,700	34	32	0	72,5 100,0 "	41
Isobutylisch- Propylen	53%	0,700	33	33	0	85 105 "	38
n-Butylen	34%	0,706	27	37	0	54 83 m.l.	35
Propylen	28%	0,754	59	32	0	64 88 m.l.	48

sowohl mit Kontakt 6719 als auch Kontakt 5028/6434 hergestellt; und
 sind bei der Anwendung der niedrigen Temperatur von 13 KV für
 eine starke Herabsetzung der Jod- und Bromanteile, wurde bei der Ver-
 arbeitung der Hydrocarbone festgestellt, dass diese sich je
 nach den für die Herstellung von Jod- und Brom-Clatinen oder
 oder weniger durch Spaltung und Freisetzung in Jod- und Brom-
 hatte (siehe obige Tabelle). Auf einen Gehalt von 10% Jod-
 Kpt. 5028 und 6434 war die Benzolanteile bei etwa 10% vermindert und
 Veräusserung quantitativ, auch bei Verwendung von n-Butylen und Propyl-
 len-Säuren, die chemischen Werte die gleichen als bei der Ver-
 arbeitung mit Kontakt 6719.

Von Dr. Free wurden die Sample auch mit Kontakt 6719
 gekrackt. Die Benzolanteile betrug 65-71%. Die Oktanzahl war 80-
 83, bei einem von 0,09% Pb: 25. Die Werte sind ebenfalls aus...

Isobutjlen Mm. 03 Hg 30001 mit Kontakt 6718 analysiert, sind die entsprechenden Oktanzahlen 83(98) bzw. 87(99). Bei wiederholter Analyse unter den Bedingungen der Oxo-Reaktion mit Wasser und Kupfer ist sie nachträglich wieder mit Kontakt 6718, so werden die Oktanzahlen 87(102) und 64(57) gemessen.-

Prüfung

TITLE PAGE

34. Thema: 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)).

Frame Nos. 319 - 321

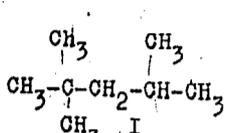
Referat.

Dr. v. Fünfer am 7.11.1941.

319

34 Thema: „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.

Folgende Katalysatoren wurden auf ihre isomerisierende Wirkung geprüft: 1.) Chromoxyd (Red. von CrO₃ mit Alkohol); 2.) Tonerde auf Chromoxyd (Tränken von 1 mit Al(NO₃)₃, trocknen und glühen); 3.) 10% Cr₂O₃ auf aktive Tonerde (über NH₄-Chromat); 4.) 10% MoO₃ auf Tonerde (über NH₄-Molybdat); 5.) 10% V₂O₅ auf Tonerde (über NH₄-Vanadat). Die isomerisierende Wirkung wurde geprüft an der Menge von aromatischen Verbindungen, die bei 475° beim Überleiten von 2,2,4-Trimethylpentan (I) über den entsprechenden Kontakt entstehen.



Der Ringschluß ist nur möglich, wenn (I) zunächst isomerisiert wurde. Die Summe der Ungesättigten u. Aromaten wird nach Kattwinkel, die Olefine (Vol%) nach Hanus, die Aromaten (Vol%) als Differenz bestimmt.

Innerhalb 6 Stunden werden bei 475° je 4,2 ccm. Produkt über den Kontakt geleitet. Die Tabelle zeigt, daß bei n-Heptan, das als Vergleich zu Trimethylpentan ohne Isomerisierung cyclisiert werden kann, zwar bei MoO₃-Katalysator die Aromaten Konzentration am höchsten liegt, bei Cr₂O₃ allein oder auf aktive Tonerde die Aromatenkonzentration nicht wesentlich schlechter liegt; bei V₂O₅-Katalysator ist die Aromatenkonzentration in 2 Fällen sehr niedrig (1%) im dritten Fall immerhin bedeutend (9%). In der Bildung von Ungesättigten steht der MoO₃-Katalysator hinter Cr₂O₃-Katalysator. Bei 2,2,4-Trimethylpentan wird bei keinem Katalysator außer MoO₃-Katalysator Aromatenbildung beobachtet; die negativen Zahlen in der Spalte für Aromaten wird durch Unstimmigkeiten in der Bestimmungsart erklärt. Das Molybdän zeigt somit als einzige Substanz in der aufgezählten Reihe die Eigenschaft n-Paraffin unter solchen Bedingungen zu isomerisieren. Aus den Zahlen für Gasentwicklung (cm./Min. in 0-6 Stunden) ist zu ersehen, daß 10% Cr₂O₃ auf aktive Tonerde (entspricht derzeitigem Butandehydrier Kontakt) eine konstante

19/26

Gasentwicklung bei hohem Gehalt an Ungesättigten und Aromaten aufweist. Bei Vanadinkontakt ist auffallend, daß die Gasbildung mit der Zeit zunimmt. Es könnte vielleicht möglich sein, daß V₂O₅-Katalysator bei der Butandehydrierung (Dr. Pier hat in Leuna solchen Vorschlag gemacht) zu weniger schnell verrußendem Kontakt führt.

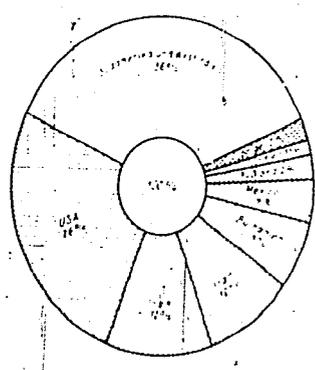
v. Fünfer

Katalysator	Anfall	Ausgangsprodukt				
		n - Heptan			2,2,4 Trimethyl- pentan	
		I	II	III	I	II
Cr ₂ O ₃ aus CrO ₃ 15g	Olefine	14	15	14	19	19
	Aromaten	18	16	16	-3	-1
	Gas	28-11	19-9	24-7	6-2	6-2
Al ₂ O ₃ auf Cr ₂ O ₃ 12g	Olefine	10	10	10	14	16
	Aromaten	13	11	11	-2	-2
	Gas	15-8	14-7	15-8	5-2	4-3
10%Cr ₂ O ₃ aufAl ₂ O ₃ 30g akt.	Olefine	16	15	15	18	18
	Aromaten	11	17	13	-1	-1
	Gas	14	14	13	4	4
		(const.)				
10%Mo ₂ O ₃ aufAl ₂ O ₃ 30g akt.	Olefine	9	9	10	9	11
	Aromaten	20	24	23	<u>3</u>	<u>1</u>
	Gas	48-20	41-20	36-27	19-10	15-8
10%V ₂ O ₅ aufAl ₂ O ₃ 30g akt.	Olefine	10	10	11	15	18
	Aromaten	1	1	9	-3	-6
	Gas	2-6	3-5	4-10	2-3	2-5

TITLE PAGE

35. Das Öl im englischen Kriege.
Oil in the English war.

Frame Nos. 322 - 329



Administrative and Financial Information

The following information is provided for your information and is not intended to constitute an offer of insurance. The information is based on the best available information and is subject to change without notice. The information is provided for your information only and should not be relied upon as a basis for any investment decision. The information is provided for your information only and should not be relied upon as a basis for any investment decision. The information is provided for your information only and should not be relied upon as a basis for any investment decision.

In der Geschichte der Welt ist die Ost- und Süd-Ost-Asien, die in der Weltgeschichte eine wichtige Rolle spielen, die in der Weltgeschichte eine wichtige Rolle spielen. Gilt vor allem für die Länder Ost-Asiens, die in der Weltgeschichte eine wichtige Rolle spielen, auch für Nordwest-Asien. Die Weltgeschichte der Weltgeschichte ist die Weltgeschichte der Weltgeschichte.



Geplante Reise nach Russland im Sommer 1937.

Die Kommissar... Feldzug russischer... Die... russischen... Einflügen führen, die... politische... Gemeinschaften.

In letzter... iranischen... treten.

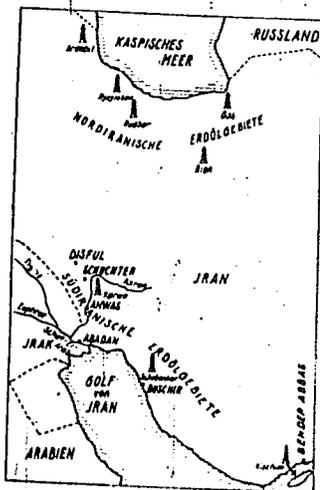


Abb. 1. Die Erdölgebiete des Iran.

Erdölvorkommen Irans.

Im Iran sind 1940 10,5 Mio to Erdöl
 Die sicheren Vorräte werden auf 300 Mio to geschätzt.
 Ölvorräte Russlands schätzungsweise 1000 Mio to
 to (sicher sehr hoch geschätzt) betragen, die Vorräte
 3,5 Mrd. to. Das größte Feld in Iran ist das von der Straße
 Baku, das über 50% der Produktion liefert. Ein weiteres
 befindet sich bei Maschhad, ein drittes bei Ahwaz im
 Irakischen Grenzgebiet, ein viertes in der Provinz Chuzestan
 Süden bei Behabad. Die Ölproduktion ist mit
 Eisenbahnen mit Abzweigen verbunden, die die Erzeugnisse
 Welt steht, die 10 Mio to jährlich produzieren. Die
 Raffinerien liegen in Buschir und Kermanshah.

Erdölvorkommen in Afrika.

Afrika ist das natürliche Erdölprodukt
 nennt worden. Von Ägypten abgesehen ist die Produktion
 tinent. Die Ägyptische Erdölproduktion hat 1940 die 300 Mio to

reicht, die vor allem aus einem 1938 neu entdeckten Feld bei Ras Gharib in der Nähe Assiut's von 200000 to betragen. Die alten Felder von Wurgada und Farafra im Ost- und Westrand des Sinai gelten als nahezu erschöpft. Das Öl stammt hauptsächlich in die Raffinerie der Shell in Assiut, deren Kapazitätsvermögen 500 000 to beträgt. Ferner ist an zwei kleinen staatliche Raffinerie vorhanden.

Auf die Möglichkeit von Erdölvorkommen in Ägypten wurde während des abessinischen Krieges aufmerksam gemacht. Indessen haben die recht großzügigen Versuche der Italiener zur Erschließung des Landes nicht nur keine neuen Vorkommen geführt.

Dagegen sind in den verschiedensten Gegenden Ägyptens Oberflächenanreicherungen, die auf Erdöllagerstätten hinweisen, gefunden worden. In Biserta (Tunis) hat eine Versuchsreihe auf führende Schichten angedeutet. In Algerien werden bei Ghisbent rd. 300 to jährlich gefördert. In Französisch-Marokko hat ein Lybines Ölfeld 1937 bei Suo Draa in der Schicht erschlossen. Die Produktion hat 1938 3.000 to überschritten. Erdölaustritte wurden in vielen Ländern der afrikanischen Kontinent entdeckt, so in Britisch Guineä, Nigeria, Kamerun, Französisch Belg. Kongo und in Angola, wo von Loanda bis nach Alexander mit primitiven Mitteln Öl von Ningoboren gewonnen wird. Aus Südafrika sind Funde im Orange-Freistat und bei Port Elizabeth bekannt geworden. Im Osten des Kontinents befinden sich vielversprechende Gebiete in Port.-Catafrina, Deutsch-Catafrina, Deutsch und Madagaskar.

Diese Nachrichten weichen nicht davon ab, daß die Erdölgeheimung eine trübere Zukunft zu erwarten. Immerhin besteht die Möglichkeit, daß ein ständiges Vorkommen sich zur Erschließung einer künftigen Produktion führen wird, in dieser Hinsicht bisher von französischer Seite nicht, in den britischen Kolonien noch weniger als bekannt ist.

W. J. P. 17

TITLE PAGE

36. Gashydrate.
Gas hydrates.

Frame Nos. 330 - 343

Referat, gehalten im
Kolloquium am 25.10.
von Dr. Nonnenmacher.

(36) G a s h y d r a t e .

Der Grund, warum man sich, vor allem in Amerika, verhältnismässig intensiv mit dem Studium von Gashydraten beschäftigt hat, ist der, dass das Auftreten solcher Verbindungen in technischen Betrieben erhebliche Störungen und Unterbrechungen zur Folge hat. Gashydrate sind nämlich feste Stoffe, die sich bei erhöhtem Druck auch bei Temperaturen über 0°C aus gewissen Gasen z.B. einigen Kohlenwasserstoffen wie Methan, Äthan, Propan und Butan einerseits und Wasserdampf andererseits bilden und zu Verstopfungen in Gasleitungen aller Art führen können. Bei kleineren Betrieben, wie z.B. Versuchsbetrieben, wo Kosten keine entscheidende Rolle spielen, ist das Übel noch verhältnismässig einfach zu beseitigen. Der erfahrene Praktiker, auch wenn er von Gashydraten nicht mehr als den Namen kennt, wird zu einem sehr einfachen Mittel greifen: Er heizt die betreffende Rohrleitung, in der sich die Verstopfung gebildet hat. Bei Temperaturen über etwa 35°C sind nämlich Gashydrate selbst bei sehr hohen Drucken nicht mehr existenzfähig; sie zerfallen in das betreffende Gas und Wasser.

Eine andere, auf der Hand liegende Massnahme, die Verstopfung zu beseitigen, wäre die, Wasser in die betreffende Rohrleitung einzuspritzen. Auch dann wird man zum Ziele kommen. Allerdings kann es dann passieren, dass aus der Gasleitung unter der Hand eine Wasserleitung geworden ist. Hammerschmidt¹⁾ erwähnt z.B. einen Fall aus der amerikanischen Praxis, bei dem man bei einer Einspritzung von $0,5 \text{ kg H}_2\text{O/m}^3$ Gas das Gashydrat noch nicht beseitigen konnte. Die Gründe hierfür werden wir weiter unten einsehen. Komplizierter als in kleinen Betrieben werden die Verhältnisse, sobald es sich um grosse Aggregate handelt, wo die Kostenfrage eine entscheidende Rolle spielt. Bei grösseren eingegrabenen Rohrleitungen z.B. ist eine durchgängige Heizung der Rohre mit erheblichen

1) S.Lit. (2).

Schwierigkeiten verbunden.

Aus diesen Gründen ist es verständlich, dass man sich sehr eingehend darum bemühte, durch Laboratoriumsversuche ein klares Bild über die Eigenschaften der Gashydrate zu bekommen.

Den ersten Vertreter der Gashydrate entdeckte 1810 Humphry Davy¹⁾ beim Abkühlen von feuchten Chlorgase auf 0°C. Es bildete sich eine kristallinische Substanz, das Chlorhydrat. In den Jahren von 1888 - 1890 fand Villard,²⁾ dass auch Kohlenwasserstoffe wie Methan, Äthan, Propan, Äthylen und Acetylen befähigt sind, Gashydrate zu bilden. Heute weiss man, dass auch Isobutan und wahrscheinlich auch n-Butan Hydratbildner sind. Von den höheren Kohlenwasserstoffen kennt man dagegen keine Hydrate. Über die Eigenschaften der Hydrate gasförmiger Kohlenwasserstoffe ist folgendes bekannt: Es sind weisse, kristallinische, brennbare Stoffe, die wie Eis ein grösseres Volumen als Wasser besitzen. Werden sie Bedingungen ausgesetzt, bei denen sie nicht stabil sind, so entweicht das im Hydrat gebundene Gas und ruft ein knackendes Geräusch hervor. Der Dampfdruck der Hydrate ist geringer als der des Wassers bei gleicher Temperatur. Wird z.B. feuchtes Propan, das bei 33°C mit fl. H₂O im Gleichgewicht steht, (wobei Bedingungen vorliegen, bei denen das Hydrat die stabile Phase ist) zu Hydrat umgesetzt, so sinkt der Kondensationspunkt des Gases um 7°C.

Eine genauere experimentelle Untersuchung des Methan- und Äthanhydrats wurde von den amerikanischen Forschern O.L. Roberts, E.R. Brownscombe und L.S. Hore³⁾ durchgeführt. Die Forscher benutzten für ihre Messungen ein innen 3 mm, aussen 10 mm weites Glasrohr, das oben geschlossen, unten offen war. Das Glasrohr war mittels einer Stopfbüchse auf einen Stahlblock montiert. Zur Einstellung einer bestimmten Temperatur war das Glasgefäss mit einem Glasmantel umgeben, in dem eine Kühlflüssigkeit bestimmter Temperatur umgepumpt werden konnte. Die Apparatur war so eingerichtet, dass das Glasrohr von unten mittels Kapillaren evakuiert

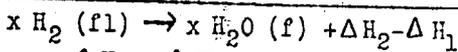
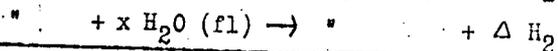
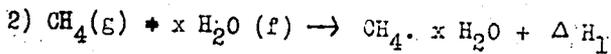
- 1) S.Lit. (1)
2) S.Lit. (1)
3) S.Lit. (4) u. (6).

und mit Quecksilber gefüllt werden konnte. Die Füllung des Glasrohrs mit Wasser und Methan bzw. Äthan erfolgte ebenfalls mit Hilfe von Kapillaren. In das Glasrohr war von unten ein Draht durch eine Stopfbüchse eingeführt, der elektromagnetisch auf und ab bewegt werden konnte. Die Bildung von Methan und Äthanhydrat erfolgt nämlich durchaus nicht immer spontan, wenn die Möglichkeit der Bildung durch Einstellung des Druckes und der Temperatur gegeben ist. Die Bildung ist vielmehr mit erheblichen Hemmungen verbunden, die nur durch kräftiges Schütteln, Stossen oder Rühren aufgehoben werden können. Trotz des Rührers war es bei den Versuchen nötig, zunächst einmal bei gegebener Temperatur mit dem Druck durch Heben des Quecksilberspiegels erheblich über den Gleichgewichtszustand zwischen Gas und Wasser einerseits, Gas und Hydrat andererseits zu gehen, ehe sich spontan ein Kristallisationskeim bildete. Der Gleichgewichtspunkt wurde dann durch Einstellen verschiedener Drucke ermittelt. Je nachdem man mit dem Druck über oder unter dem Gleichgewichtsdruck war, fand eine Volumabnahme durch weitere Hydratbildung oder eine Volumzunahme durch Hydratzersetzung statt.

In den Kurvenblättern 1 und 2 sind die gefundenen Druck-Temperaturdiagramme des Methan- und Äthanhydrats im Bereich von 12,5 bis 100 Mol % Methan bzw. Äthan dargestellt. Der Druck ist im logarithmischen Maassstab eingezeichnet, um für die Phasengrenzen annähernde Gerade zu erhalten. Man entnimmt den Diagrammen unmittelbar, in welchem Druck-Temperaturbereich Gashydratbildung möglich ist. Beim Methan ist das Hydrat noch weit oberhalb der kritischen Temperatur des Methans, die bei -82,5°C liegt, existenzfähig. Die kritische Temperatur des Methanhydrats beträgt, wie schon Villard ermittelt hatte, 21,5°C. Beim Äthanhydrat dagegen tritt der Zerfall schon unterhalb der kritischen Temperatur des Äthans, die bei 32,1°C liegt, ein. Dies hat zur Folge, dass beim Äthan im Gegensatz zum Methan im Phasendiagramm ein Quadrupelpunkt A (bei 14,5°C) auftritt, in dem gasförmiges und flüssiges Äthan, Äthanhydrat und Wasser im Gleichgewicht stehen. Die Kurve AF, längs der flüssiges Äthan und Hydrat einerseits, flüssiges Äthan und Wasser andererseits im Gleichgewicht stehen, ist nur wenig temperaturabhängig, sodass

man sagen kann, dass Äthanhydrat praktisch oberhalb der Temperatur von etwa 20°C nicht mehr existenzfähig ist. Es sei hier erwähnt, dass der Quadrupelpunkt A nach Untersuchungen von Deaton und Frost, sowie Wilcox, Carson und Katz¹⁾ beim Propan bei 5,6°C und beim Butan bei etwa 1°C liegt. Die Hydrate der reinen Kohlenwasserstoffe sind also oberhalb 22°C selbst bei hohen Drucken nicht mehr existenzfähig. Den Praktiker interessiert natürlich, wie sich in dieser Hinsicht Kohlenwasserstoffgemische, wie sie in praktischen Fällen vorkommen, verhalten. Darüber liegen jedoch erst wenige systematische Untersuchungen vor. Doch lässt sich aus den vorhandenen Versuchsergebnissen schliessen, dass sicher oberhalb 35°C die Hydrate irgendwelcher Kohlenwasserstoffgemische bei den praktisch vorkommenden Drucken nicht mehr existenzfähig sind. In Kurvenblatt 2 sind die Schmelzpunktdiagramme der Gashydrate von Naturgasen verschiedener Zusammensetzung nach einer Untersuchung von Wilcox, Carson und Katz dargestellt. Danach ist z.B. bei einem Gas mit 86,4 % CH₄, 6,47 % C₂H₆, 3,57 % C₃H₈ und 2,13 % Butan der Schmelzpunkt bei 280 atm Druck nur etwa 4°C höher als beim Methan. Die genauere Auswertung der Phasendiagramme von Methan- und Äthanhydrat ergibt, dass diese Verbindungen die Formel CH₄·7 H₂O bzw. C₂H₆·7H₂O haben.²⁾ Auf einen cbm Methan oder Äthan entfallen mithin fast 5 kg H₂O. Dies ist der Grund, warum die Hydrate durch Wassereinspritzung schwer zu beseitigen sind; erst bei mehr als 5 kg H₂O/cbm Methan tritt neben dem Hydrat H₂O in flüssiger Phase auf. Ausser durch Erhöhung der Temperatur, Verringerung des Druckes oder Wassereinspritzung kann Hydratbildung durch teilweise Entwässerung der Gase vermieden werden. Die Verhältnisse seien an Hand des Phasendiagrammes des Methanhydrats erläutert. In das Phasendiagramm sind die Gleichgewichtskurven zwischen Methan und Wasserdampf einerseits und Methan und

1) S.Lit. (7)



$$x = \frac{\Delta H_2 - \Delta H_1}{\text{Schmelzwärme}} = \frac{\Delta H_2 - \Delta H_1}{1430}$$

ΔH_1 , ΔH_2 ergeben sich durch thermodynamische Berechnung aus dem Zustandsdiagramm.

Wasser andererseits für Methan mit 1 % Wasserdampf und mit 0,02 % Wasserdampf eingezeichnet. Bei einem Drucke von 27 atm zerfällt im ersten Falle das Hydrat bei 0,56°C, im zweiten aber bereits bei -33°C, da in diesem Falle die Methan-fl. H₂O-Phase (im Diagramm schraffiert gezeichnet) nicht mehr existiert, d.h. das Hydrat auf der Gleichgewichtskurve H₂O (fl)- (gasförmig) direkt in Methan und Wasserdampf zerfällt.

Die Entwässerung der Gase kann in der Weise durchgeführt werden, dass in die betreffende Rohrleitung eine wasserentziehende Flüssigkeit, z.B. Alkohol oder eine CaCl₂-Lösung, eingespritzt wird. Nach einer Angabe von Hammerschmidt konnte im Falle einer Naturgas führenden Leitung noch bei 40 atm und 1,7 - 3,3°C Hydratbildung durch Zugabe einer 18 % CaCl₂-Lösung verhindert werden. Der in Amerika am meisten begangene Weg ist jedoch der, die Trocknung der Gase in besonderen Anlagen durch Kühlen und Komprimieren oder durch Trockenmittel oder durch eine Kombination beider Methoden durchzuführen. In Kurvenblatt 3 sind die charakteristischen Daten eines Trocknungsprozesses mit CaCl₂-Lösung angegeben. Soll z.B. der Taupunkt eines Gases von 7,1°C auf -39°C gesenkt werden, so ist die Anwendung einer 35 %igen Lösung nötig. Die Schwierigkeiten des Verfahrens beruhen in dem Auftreten von Korrosionen. Um sie zu vermeiden, muss darauf geachtet werden, dass keine unedlen Metalle mit der Lösung in Berührung kommen und kein Sauerstoff zutreten kann. Auch arbeitet man zweckmässig mit schwach alkalischer Lösung. Ausser CaCl₂-Lösung werden grosstechnisch 96 %iges Diäthylenglykol, 85 %iges Glycerin, ferner LiCl- und ZnCl₂-Lösungen^{an} verwendet. Die folgende Tabelle gibt einen Überblick über die Taupunktserniedrigung bei Arbeitstemperaturen von 32°C und 4,4°C.

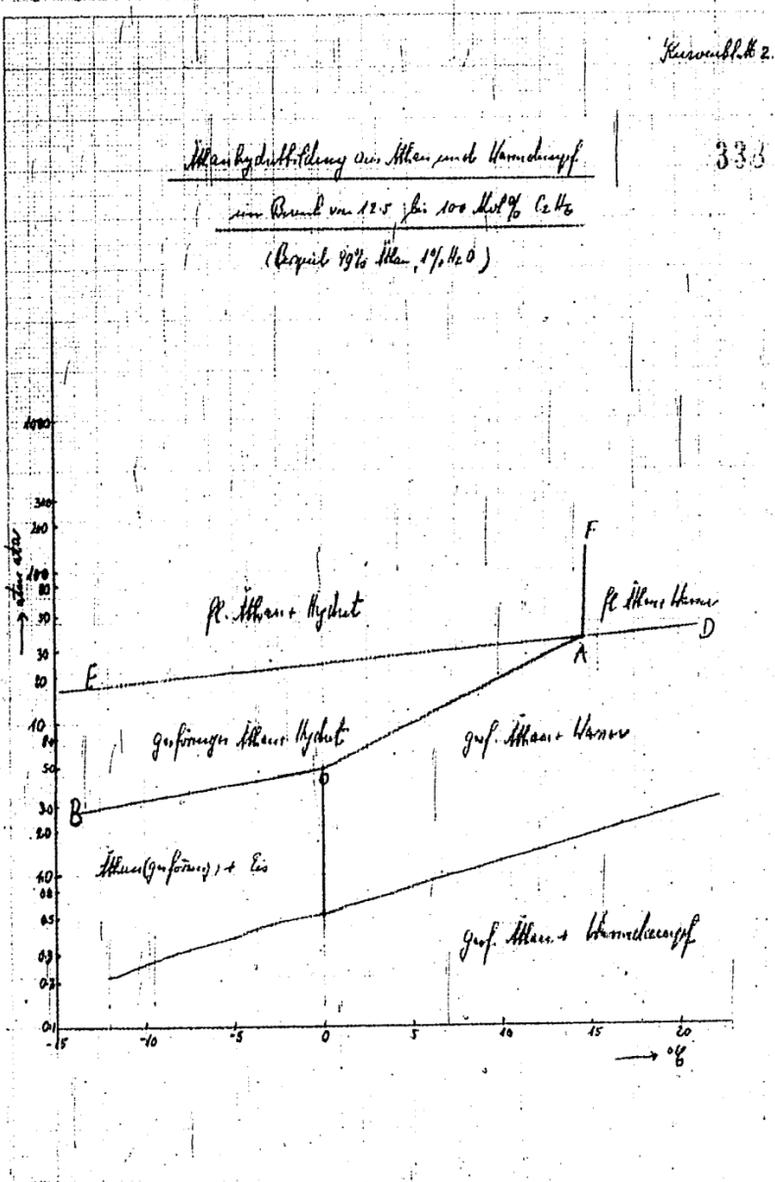
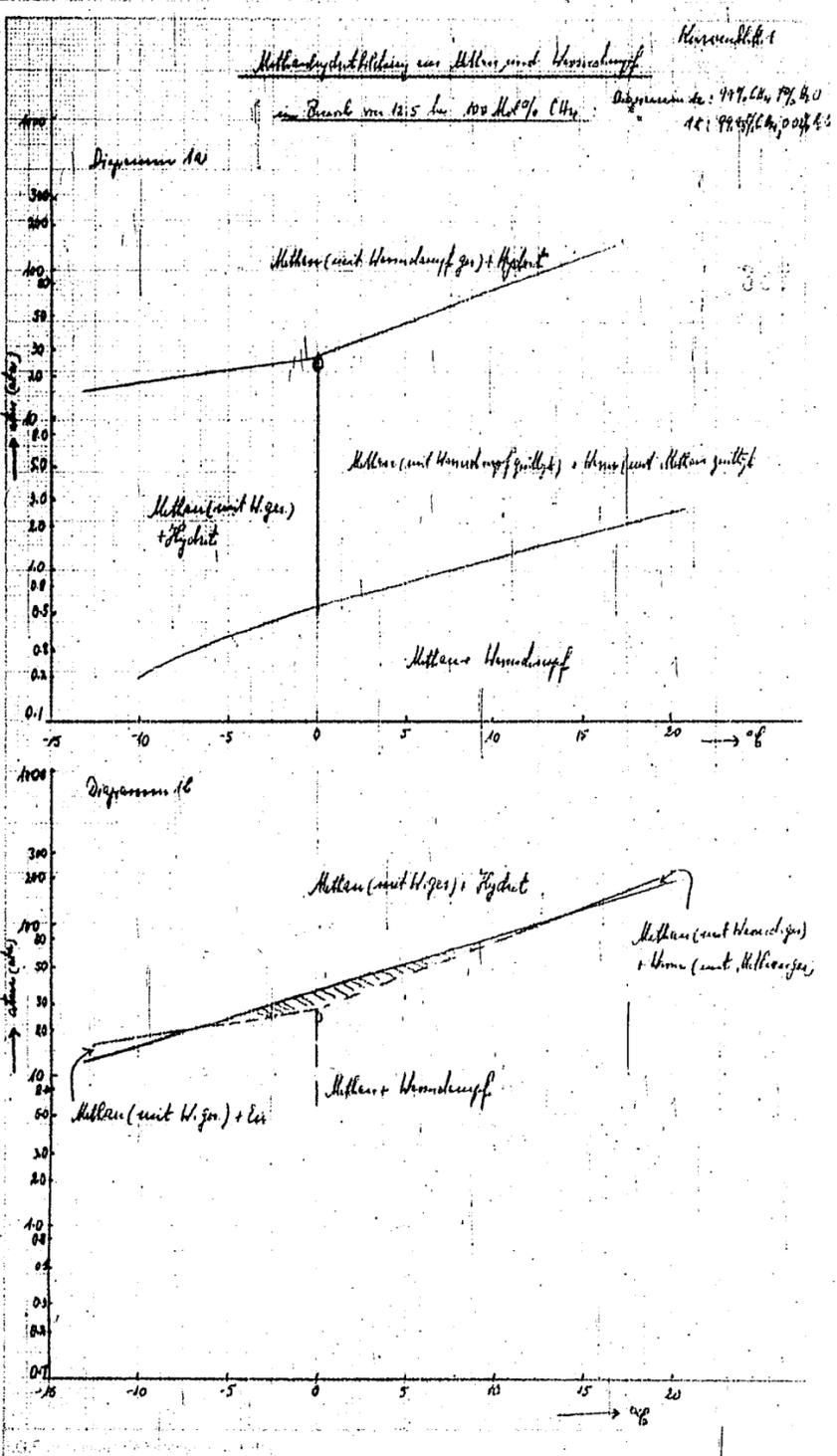
Tabelle.

Lösung	Taupunktserniedrigung bei	
	32°C	4,4°C
LiCl	37	22
ZnCl ₂	31	22
Diäthylenglykol (96%)	28	25
Glycerin (85 %)	18	17
Calciumchlorid	17	13

Neuerdings wird in Amerika in einigen Anlagen auch schon Gebrauch gemacht von festen Adsorbentien wie CaCl_2 , Silikagel, Natriumhydroxyd und Aluminiumoxyd. Man erreicht auf diese Weise eine praktisch vollständige Entfernung des Wasserdampfes.

Literaturverzeichnis

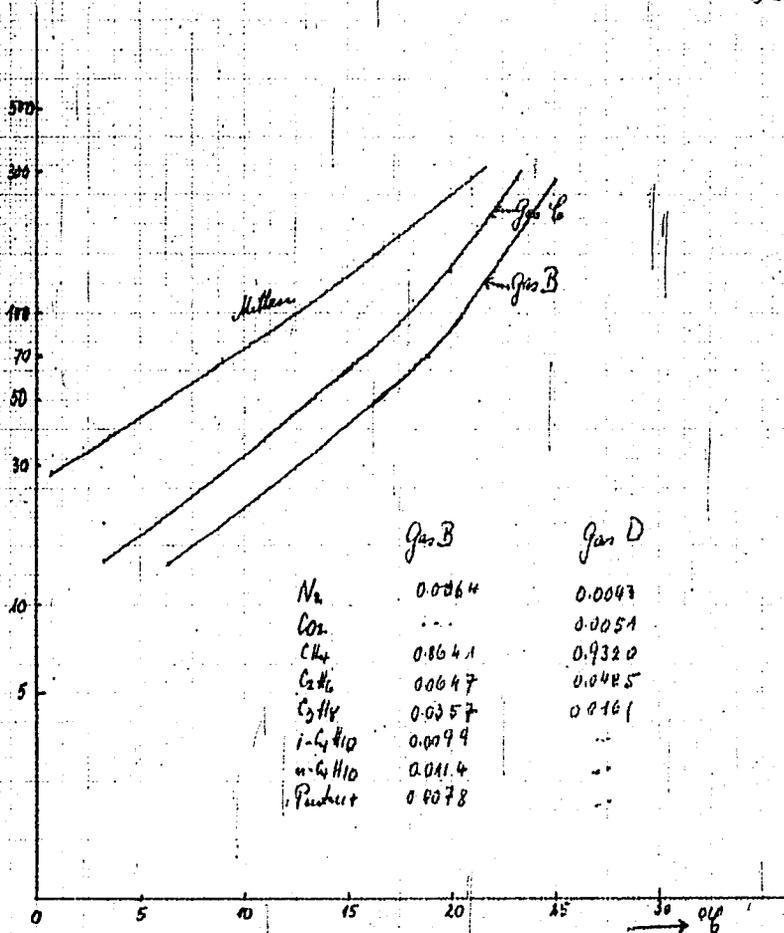
- 1) Schröder Geschichte der Gashydrate,
Sä.chem.u.chem.techn.Vorträge 29, 1927 S.1-98.
(dasselbst auch ausführliche Angabe der Literatur bis 1927).
- 2) E.G.Hammerschmidt Gashydrate.
Amer.Gas Ass.Monthly 18, 1936, S.273.
- 3) E.G.Hammerschmidt
Nat.Petr.News, Mai 1940 R 162.
- 4) O.L.Roberts, E.R.Brownsoombe und L.S.Hore, Methan- und Athan-
hydrate,
Oil a.Gas Journ. Dezember 1940, S.37.
- 5) AmPatent Nr. 2 225 959 Dez.1940.
- 6) O.L.Roberts u. Mitarbeiter
Petr.Eng. Vol 12 Nr. 6 März 1941, S. 56.
- 7) W.J. Wilcox, D.B.Carson u. D.L.Katz. Natural Gashydrates.
Ind.and Eng.Chem. Vol. 33 Nr.5, Mai 1941, S.662.

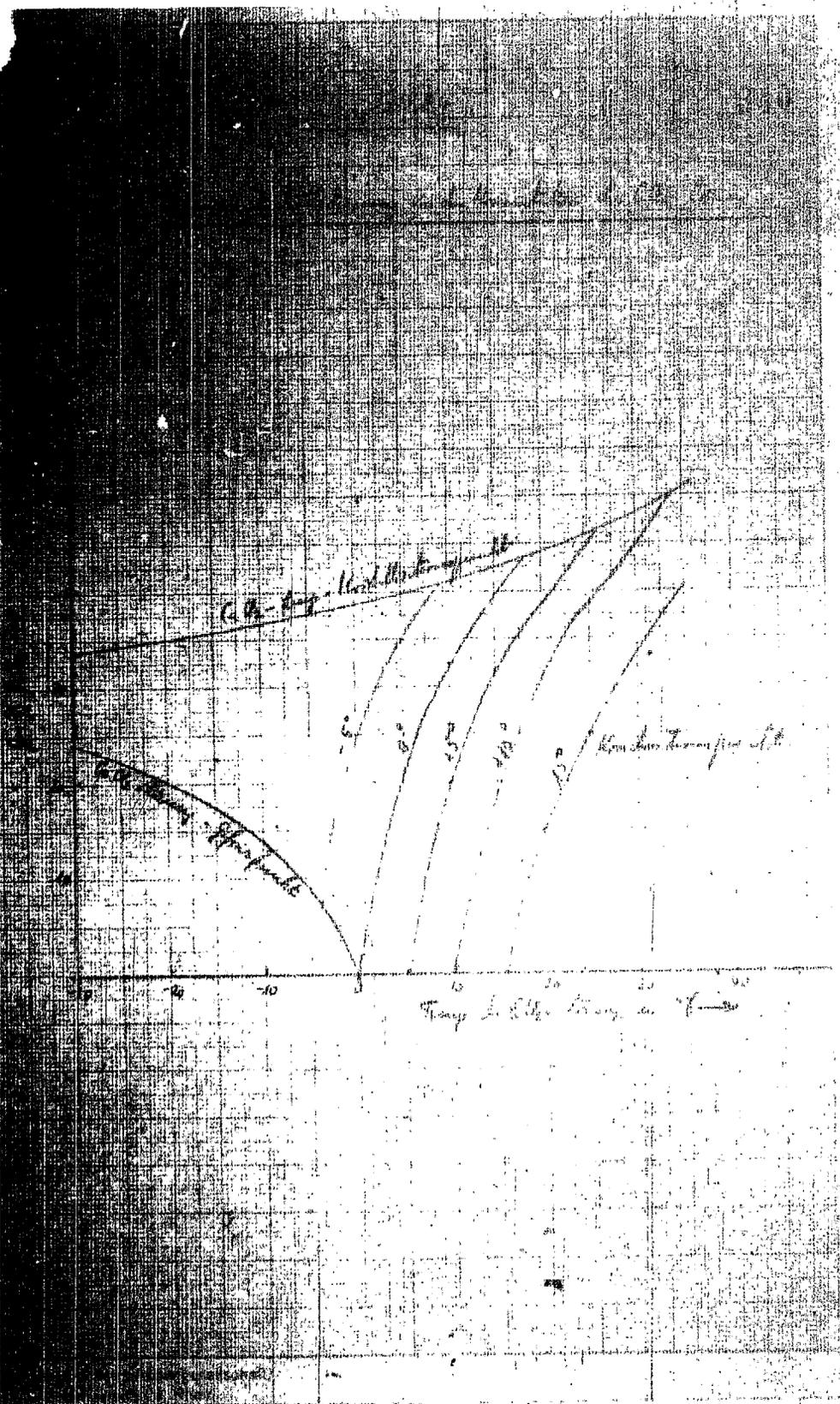


Umsatzblatt 3

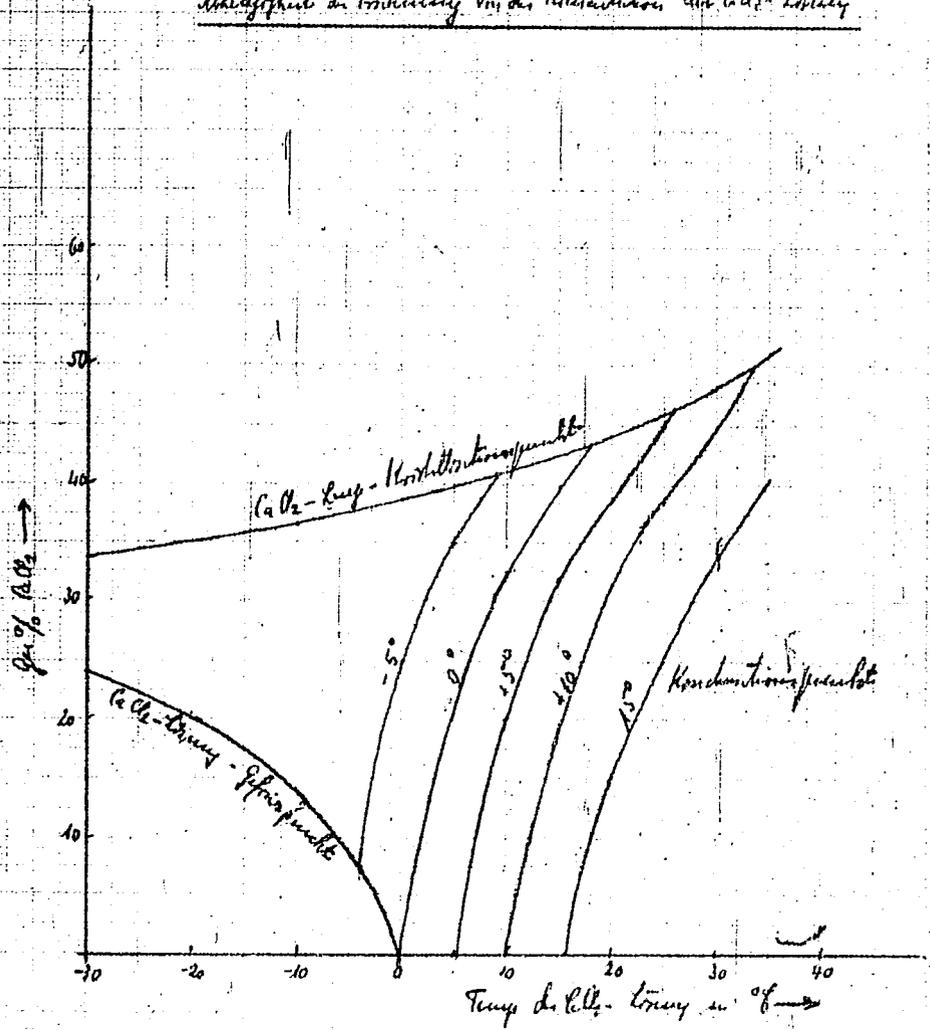
Abhängigkeit der Siedepunkte der Hydrok. einiger Kohlenwasserstoffe vom Druck

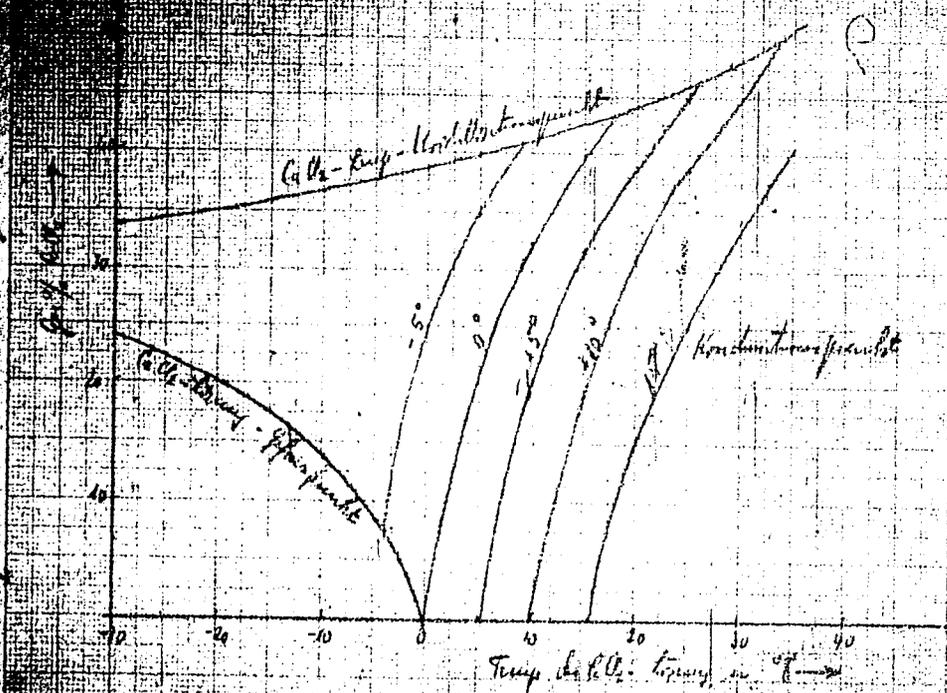
339





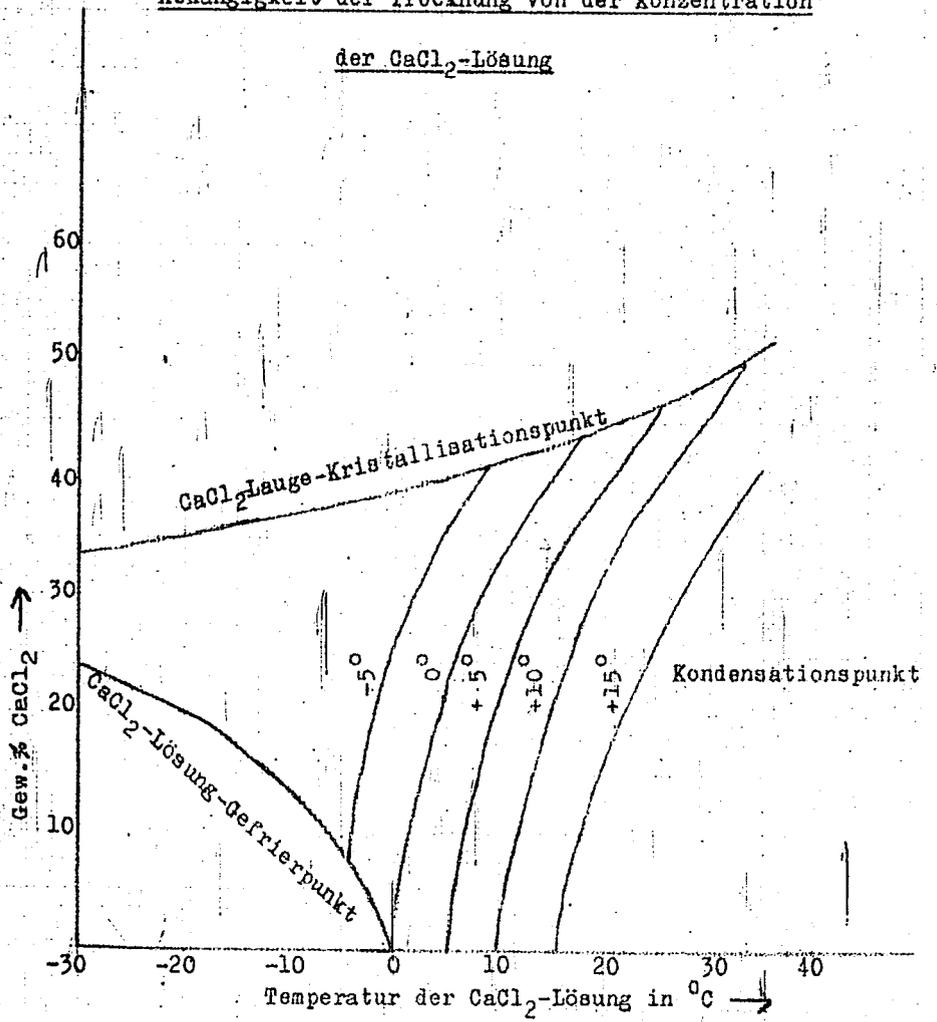
Abhängigkeit der Frostierung von der Karveblättchen der $CaCl_2$ -Lösung





Abhängigkeit der Trocknung von der Konzentration

der CaCl_2 -Lösung



TITLE PAGE

37. Aus: Beziehungen zwischen den
physikalischen Eigenschaften der
Kohlenwasserstoffe.
Relations between the physical
properties of hydrocarbons.

Frame Nos. 344 - 350

Aus: Beziehungen zwischen den physikalischen
Eigenschaften der Kohlenwasserstoffe.

Francis, Ind. Eng. Chem., ind. Ed 33, 554

Die Oktanzahl eines Kohlenwasserstoffs hängt in folgender Weise von seiner Dichte und seinem Siedepunkt ab:

Die Funktion $1000 d_4^{20} - 2 t$

(d = Dichte; t = Siedetemperatur)

gibt gegen die Oktanzahl aufgetragen für isomere Paraffine gerade Linien. Oberhalb OZ 100 ist jedoch keine gute Übereinstimmung mehr zu erzielen. Eine Methode, die Oktanzahl über 100 zu extrapolieren wäre, den p-Gehalt an n-Heptan in einem Kohlenwasserstoff, z.B. Triptan, zu bestimmen, den der Kohlenwasserstoff enthalten kann, ohne daß die Oktanzahl unter 100 sinkt. Wenn so z.B. 10% n-Heptan bestimmt sind, kann eine Oktanzahl von 111,1 angenommen werden. Da die geraden Linien der oben erwähnten Beziehung einander parallel sind und die höheren Glieder weiter voneinander entfernt sind, kann man der erwähnten Funktion einen Parameter quadrieren, der von der Anzahl der C-Atome in dem Kohlenwasserstoff abhängig ist. Dieser Parameter beträgt für Butane 142, für Pentane 157, für Hexane 178 und für höhere Paraffine $20 n$ (n = Anzahl der C-Atome). Die Funktion hat dann folgenden Wert: $1000 d_4^{20} - 2 t + p$.

(d = Dichte, t = Siedetemperatur, p = Parameter).

Trägt man die so erhaltenen Werte gegen die Oktanzahl auf, so erhält man für Kohlenwasserstoffe mit steigender C-Anzahl eine nahezu gleichmäßig ansteigende Linie. Die Übereinstimmung zwischen den nach dieser Kurve berechneten Oktanzahlen und den gemessenen Werten ist so gut, daß der Verfasser eine ganze Reihe weiterer Oktanzahlen bestimmt hat, die in bei eiförmiger Tabelle aufgeführt sind. Entsprechend lassen sich auf Grund dieser Beziehung durch Einsetzen gemessener Oktanzahlen Fehler in Dichte- oder Siedepunktbestimmungen aufdecken.

15888

Auch die Oktanzahl von Gemischen innerhalb naher Siedegrenzen läßt sich nach dieser Methode errechnen, indem man den Siedepunkt der Hauptmenge einsetzt, auch wenn das Kolgericht nicht einheitlich ist. Der Parameter wird nach dem Hauptmolekulargewicht analog obiger Angaben gefunden.

Qualitativ gesprochen ist die Oktanzahl um so höher, je größer die Dichte und je niedriger der Siedepunkt des Kohlenwasserstoffes ist.

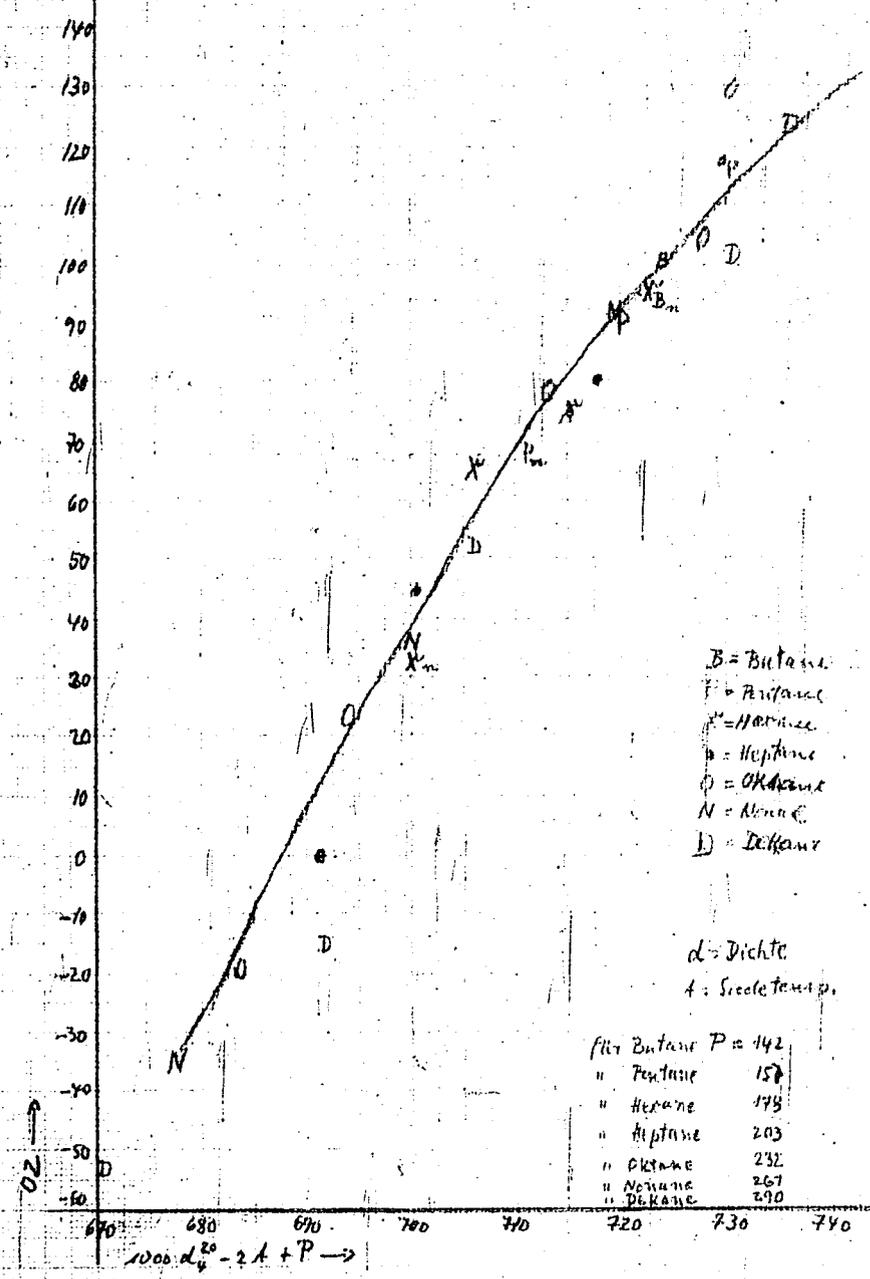
Bei Verwendung des Refraktionsindex⁴ an Stelle der Dichte wurden ähnliche Beziehungen gefunden, wenn man die Differenz $1000 n - t$ (n = Refraktionsindex, t = Siedetemperatur), gegen die Oktanzahl aufträgt. Diese Beziehung gibt jedoch keine so guten Übereinstimmungen.

Schließlich läßt sich der Anilinpunkt in Beziehung zur Oktanzahl bringen:
Trägt man die Summe von Siedepunkt und Anilinpunkt gegen die Oktanzahl auf, so erhält man eine fast gerade Linie für je eine Isomeregruppe. Diese Methode gibt etwas bessere Resultate, als die oben beschriebene Dichte-Methode. Jedoch macht die Steilheit der Kurve und die wenig genaue Übereinstimmung der Anilinpunkte diese Methode zur Oktanzahlberechnung wenig geeignet und befriedigend. Durch Subtraktion von $25 n$ (n = Anzahl der C-Atome) kann man analog oben beschriebener Dichte-Methode eine Kurve zur Berechnung unbekannter Oktanzahlen erhalten.

Eigenschaften von Paraffin-Kohlenwasserstoffen (f)

Paraffin-Kohlenwasserstoffe	SDP. °C.	Schmelz- °C.	d ₄ ²⁰	d _{20²⁰}	Antilimp- punkt	Gasdruck von 77° F. bei 100	Gasdruck von 77° F. bei 100
Äthan	-161.50	-182.6	0.4260			100	
Äthan	99.7	-181.0	0.551			125	
Propan	42.17	-187.7	0.5042	1.2997		100	(99)
Butan	0.50	-138.2	0.6239	1.3324	84.1	100	(99)
2,2-Dimethylpropan (Neopentan)	-11.77	-159.47	0.5593	1.3233	100	100	
Isobutan	36.08	-138.7	0.6262	1.3577	71.3	60	(64)
2,2-Dimethylbutan (Isobutan)	27.95	-160.0	0.6197	1.3510	78.1	90	(90)
2,2,3-Trimethylbutan (Isobutan)	0.43	-16.63	0.593	1.340	(100)	115	(112)
2,2,4-Trimethylbutan	62.74	-98.7	0.5591	1.3250	69.1	70	(70)
2,2,4,4-Tetramethylbutan	66.57	-101.7	0.623	1.3715	74.1	70	(70)
2,2,3,3-Tetramethylbutan	51.23	-112	0.6418	1.3555	74.1	70	(70)
2,2,3,4-Tetramethylbutan (Isobutan)	49.77	-98.6	0.6190	1.3600	81.0	70	(70)
2,2,3,5-Tetramethylbutan (Isobutan)	56.00	-121.0	0.6316	1.3750	74.0	70	(70)
2,2,3,6-Tetramethylbutan	61.07	-95.00	0.6220	1.3670	74.0	70	(70)
2,2,4,5-Tetramethylbutan	60.10	-117.3	0.6737	1.4150	74.0	70	(70)
2,2,4,6-Tetramethylbutan	61.00	-109.0	0.6900	1.4300	74.0	70	(70)
2,2,4,7-Tetramethylbutan	62.00	-109.05	0.6900	1.4300	74.0	70	(70)
2,2,4,8-Tetramethylbutan	63.00	-109.0	0.6900	1.4300	74.0	70	(70)
2,2,4,9-Tetramethylbutan	64.00	-109.0	0.6900	1.4300	74.0	70	(70)
2,2,4,10-Tetramethylbutan	65.00	-109.0	0.6900	1.4300	74.0	70	(70)
2,2,4,11-Tetramethylbutan	66.00	-109.0	0.6900	1.4300	74.0	70	(70)
2,2,4,12-Tetramethylbutan	67.00	-109.0	0.6900	1.4300	74.0	70	(70)
2,2,4,13-Tetramethylbutan	68.00	-109.0	0.6900	1.4300	74.0	70	(70)
2,2,4,14-Tetramethylbutan	69.00	-109.0	0.6900	1.4300	74.0	70	(70)
2,2,4,15-Tetramethylbutan	70.00	-109.0	0.6900	1.4300	74.0	70	(70)
2,2,4,16-Tetramethylbutan	71.00	-109.0	0.6900	1.4300	74.0	70	(70)
2,2,4,17-Tetramethylbutan	72.00	-109.0	0.6900	1.4300	74.0	70	(70)
2,2,4,18-Tetramethylbutan	73.00	-109.0	0.6900	1.4300	74.0	70	(70)
2,2,4,19-Tetramethylbutan	74.00	-109.0	0.6900	1.4300	74.0	70	(70)
2,2,4,20-Tetramethylbutan	75.00	-109.0	0.6900	1.4300	74.0	70	(70)
2,2,4,21-Tetramethylbutan	76.00	-109.0	0.6900	1.4300	74.0	70	(70)
2,2,4,22-Tetramethylbutan	77.00	-109.0	0.6900	1.4300	74.0	70	(70)
2,2,4,23-Tetramethylbutan	78.00	-109.0	0.6900	1.4300	74.0	70	(70)
2,2,4,24-Tetramethylbutan	79.00	-109.0	0.6900	1.4300	74.0	70	(70)
2,2,4,25-Tetramethylbutan	80.00	-109.0	0.6900	1.4300	74.0	70	(70)
2,2,4,26-Tetramethylbutan	81.00	-109.0	0.6900	1.4300	74.0	70	(70)
2,2,4,27-Tetramethylbutan	82.00	-109.0	0.6900	1.4300	74.0	70	(70)
2,2,4,28-Tetramethylbutan	83.00	-109.0	0.6900	1.4300	74.0	70	(70)
2,2,4,29-Tetramethylbutan	84.00	-109.0	0.6900	1.4300	74.0	70	(70)
2,2,4,30-Tetramethylbutan	85.00	-109.0	0.6900	1.4300	74.0	70	(70)
2,2,4,31-Tetramethylbutan	86.00	-109.0	0.6900	1.4300	74.0	70	(70)
2,2,4,32-Tetramethylbutan	87.00	-109.0	0.6900	1.4300	74.0	70	(70)
2,2,4,33-Tetramethylbutan	88.00	-109.0	0.6900	1.4300	74.0	70	(70)
2,2,4,34-Tetramethylbutan	89.00	-109.0	0.6900	1.4300	74.0	70	(70)
2,2,4,35-Tetramethylbutan	90.00	-109.0	0.6900	1.4300	74.0	70	(70)
2,2,4,36-Tetramethylbutan	91.00	-109.0	0.6900	1.4300	74.0	70	(70)
2,2,4,37-Tetramethylbutan	92.00	-109.0	0.6900	1.4300	74.0	70	(70)
2,2,4,38-Tetramethylbutan	93.00	-109.0	0.6900	1.4300	74.0	70	(70)
2,2,4,39-Tetramethylbutan	94.00	-109.0	0.6900	1.4300	74.0	70	(70)
2,2,4,40-Tetramethylbutan	95.00	-109.0	0.6900	1.4300	74.0	70	(70)
2,2,4,41-Tetramethylbutan	96.00	-109.0	0.6900	1.4300	74.0	70	(70)
2,2,4,42-Tetramethylbutan	97.00	-109.0	0.6900	1.4300	74.0	70	(70)
2,2,4,43-Tetramethylbutan	98.00	-109.0	0.6900	1.4300	74.0	70	(70)
2,2,4,44-Tetramethylbutan	99.00	-109.0	0.6900	1.4300	74.0	70	(70)
2,2,4,45-Tetramethylbutan	100.00	-109.0	0.6900	1.4300	74.0	70	(70)

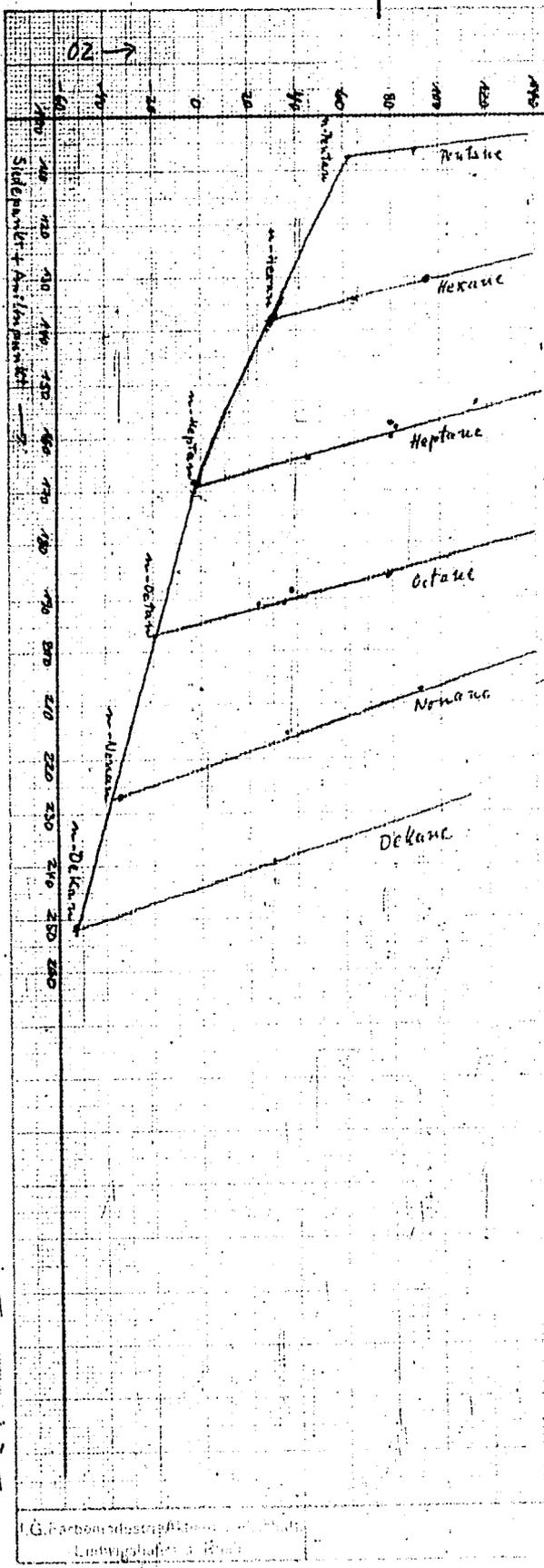
Berechnung von ρ_2 aus Dichte und Siedepunkt.



11885

I.G. Farbenindustrie

350



Alkanolbestimmung mit Hilfe von Anfließpunkt und Siedepunkt

1888/89

I.G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft
Laboratorium für...

TITLE PAGE

38. Zehn Jahre Elektronenmikroskopie.
10 years' electron microscopy.

Frame Nos. 351 - 354

Referat im Kolloquium am 13.10.1941.

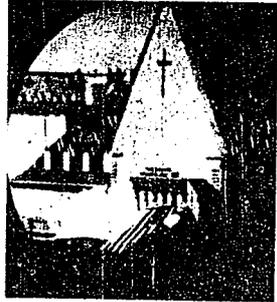
38

Zehn Jahre Elektronenmikroskopie.

Ein Selbstbericht des A.E.G. Forschungs-Instituts.
Herausgegeben von Prof. Dr. C. Ramsauer, Verlag von
Julius Springer, Berlin 1941.

Nach einem kurzen Überblick über die Entwicklung der Elektronenoptik und Elektronenmikroskopie wurde insbesondere auf die Erfolge der A.E.G. in der Abbildung von Oberflächen nach dem Abdruckverfahren von Mühl hingewiesen, das möglicherweise auch für die Erforschung von Katalysator-Oberflächen von Bedeutung werden kann.

Die Anlage gibt die 12 Bilder wieder, die aus dem reichen Bildmaterial des A.E.G. Berichtes entnommen in der Projektion vorgeführt wurden.



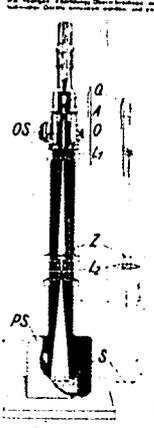
Lebensstadium des Insektenlarven

Spezialaufnahmen der Insektenlarven... (Detailed description of the larval stages shown in the images above.)

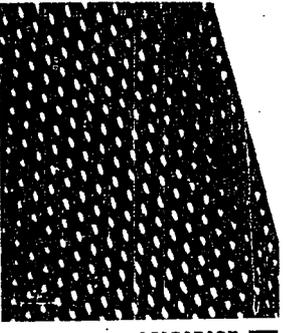
1

2

V. Die beiden Abbildungs-Übermikroskope des forschungsinstituts der AIG.



Die folgende Abbildung zeigt... (Detailed technical description of the microscope components shown in the diagram.)



Das ist die Darstellung... (Caption or description for the grid images.)

3

4



Das Röhre von gedrehten Aluminium
Die Röhre ist ein Produkt der Aluminiumindustrie. Sie wird durch Drehen eines Aluminiumblechs um eine Achse hergestellt. Die Röhre ist ein wichtiger Bestandteil der Luftfahrtindustrie.

5



Gedrehtes Aluminium
Das gedrehte Aluminium ist ein Material, das durch Drehen eines Aluminiumblechs um eine Achse hergestellt wird. Es wird häufig in der Luftfahrtindustrie verwendet.

6



Gedrehtes Aluminium
Das gedrehte Aluminium ist ein Material, das durch Drehen eines Aluminiumblechs um eine Achse hergestellt wird. Es wird häufig in der Luftfahrtindustrie verwendet.

7



Aluminium mit hochdruckgepresstem
Das Aluminium mit hochdruckgepresstem ist ein Material, das durch Hochdruckpressen von Aluminiumblech hergestellt wird. Es wird häufig in der Luftfahrtindustrie verwendet.

8



Calcium-Sulfidhydrat
Die Kristalle zeigen ein sehr interessantes Verhalten, sie bilden ein Gitter aus
sehr dicken und feinen, aneinandergereihten Schichten.
Temp. - 100°C
11



Calcium-Bromhydrat
Die Kristalle zeigen ein sehr interessantes Verhalten, sie bilden ein Gitter aus
sehr dicken und feinen, aneinandergereihten Schichten.
Temp. - 100°C
12



Calcium-Sulfidhydrat
Die Kristalle zeigen ein sehr interessantes Verhalten, sie bilden ein Gitter aus
sehr dicken und feinen, aneinandergereihten Schichten.
Temp. - 100°C
13

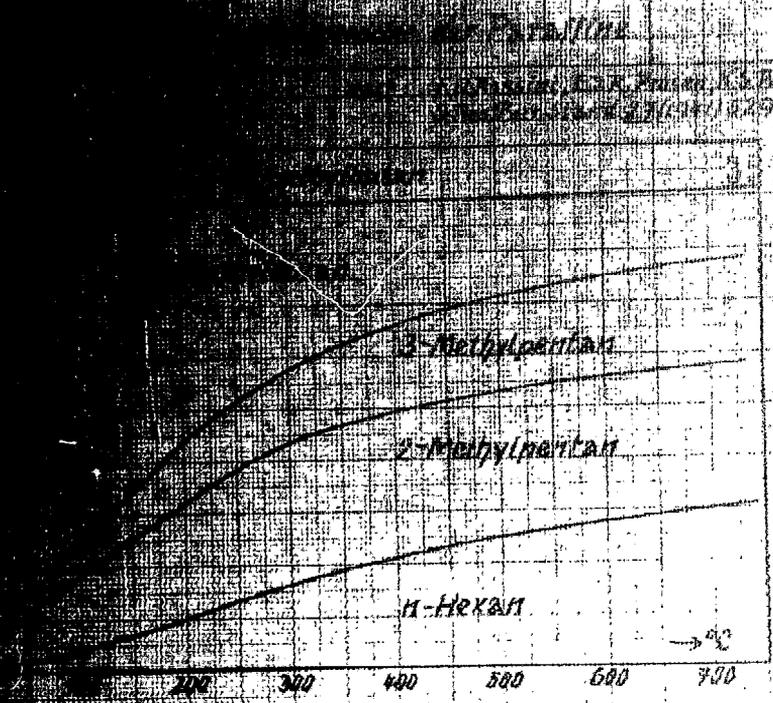


Calcium-Hydrat
Die Kristalle zeigen ein sehr interessantes Verhalten, sie bilden ein Gitter aus
sehr dicken und feinen, aneinandergereihten Schichten.
Temp. - 100°C
14

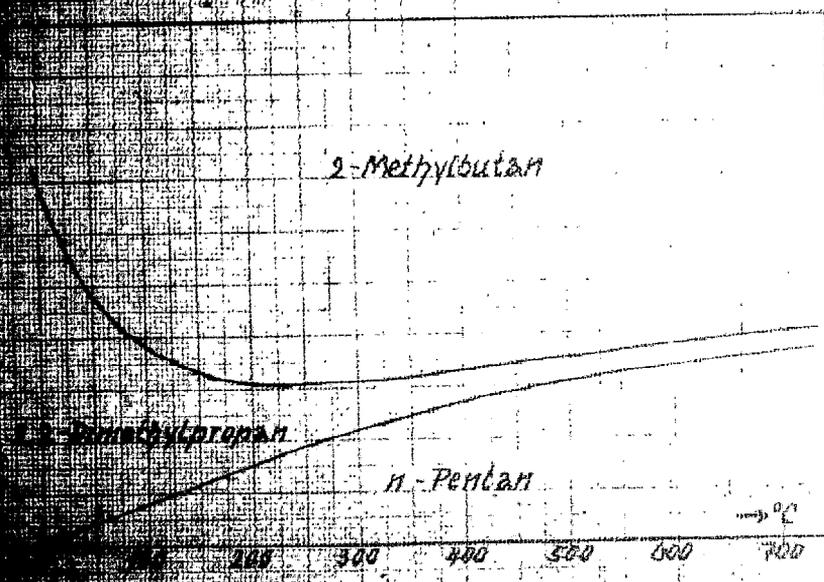
TITLE PAGE

39. Addenda to the isomerization
constants of hexanes and pentanes.

Frame Nos. 356 - 357



Konzentration der Hexane im Gaszustand



Konzentration der Pentane im Gaszustand

TITLE PAGE

40. Betr.: Arbeitsmappe für Mineralöl-
Ingenieure.
Working data for mineral oil
engineers.

Frame Nos. 358 - 394

Dr. Ortwin Reitz
I.G. Farbenindustrie
Aktiengesellschaft

Ludwigshafen a. Rh., 2. Oktober 1942

Herrn

Zurück an

358

Dipl.-Ing. Lothar Groß, Vorsitzender Dir. Dr. Pfla

Alt enburg / Thür.

Wettinerstraße 27 I.

40

Betr.: Arbeitsmappe für Mineralöl-Ingenieure.

Sehr geehrter Herr Dr. Große!

Ihren Brief vom 19. September mit den Blättern der Gruppe B habe ich erhalten und schicke Ihnen heute dieselben zurück mit einer größeren Anzahl von kleineren Korrekturen versehen, zu denen im allgemeinen nichts hinzuzufügen ist.

Als Überschrift für Blatt B-6 schlage ich vor: Kennwerte für die chemische Zusammensetzung von Mineralölen. Im Absatz B auf dieser Seite halte ich einen erläuternden Zusatz zu "Raffination mit Schwefelsäure" für angebracht.

Den Absatz "Anilinpunkt" habe ich in Zusammenarbeit mit unserem analytischen Labor nochmals ungearbeitet (s. Anlage), sodaß die Bestimmung der chemischen Zusammensetzung der Benzine danach im Einklang mit dem bei uns üblichen Verfahren steht. Eine genauere Vorschrift und Eichkurven für f, die bei uns ausgearbeitet werden, sollen demnächst auch für den Gebrauch bei den Hydrierwerken gemeinsam mit den amtlichen Stellen herausgegeben werden und könnten dann auf eines Ergänzungsblatt zur Arbeitsmappe gebracht werden. Bis dahin schlage ich vor, das jetzige Blatt B 9 ganz fortzulassen, da sein Nutzen fraglich ist und es leicht falsch angewandt werden könnte. (Die obere Figur gilt nur für spezielle Benzine, wahrscheinlich straight-run-Benzine, während die Kurven bei anderen Isomerisierungsgraden der Paraffine anders liegen würden. Ferner ändert sich die Siedkurve des Benzins durch Entfernung der Aromaten meist beträchtlich, sodaß der 50%-Punkt des Restbensins nicht bekannt ist. Um die Abhängigkeit des Anilinpunktes vom Siedebereich zu erkennen, genügen die Kurven auf Blatt B 8 oben. - Die 2. Figur auf B 9 ist noch fragwürdiger (abgesehen davon, daß Sie 1/f anstelle von f aufgetragen haben), eine Angabe von Aromatengehalten oberhalb des Benzinsiedebereiches ist aber auch ohne Interesse.)

Was verstehen Sie auf Blatt B 7 unter -Naphthenen?

Die jetzigen Kurven auf Blatt B 8 unten scheinen mir auch besser zu sein, als die alten die ich Ihnen seinerzeit gab. Ich habe den Eindruck, daß die Kurven bei hohen Wasserstoffgehalten recht gut stimmen, daß dagegen bei niedrigen H-Gehalten stärkere Streuungen auftreten.

Auf Blatt B 10, das nach Streichung des jetzigen Blattes B 9 unbenutzt wäre, bedeuten die von mir rot unterstrichen Zahlen wohl nur eine Kurvennumerierung und sind m.E. überflüssig, da im Text auf sie nicht Bezug genommen wird.

- 2 -

359

An verschiedenen Stellen habe ich den Begriff Benzolderivate durch den engeren Begriff Benzolhomologe ersetzt. Vielleicht können Sie eine entsprechende Änderung auch noch bei den betreffenden Blättern der Gruppe C und D vornehmen.

Mit Heil Hitler!

Ihr

Anlagen.

5. Anilinpunkt. Kohlenwasserstoffe lassen sich erst oberhalb einer für jede Verbindung charakteristischen Lösungstemperatur mit Anilin in beliebigem Verhältnis mischen. Die Temperatur, bei der sich ein homogenes Gemisch aus Mineralöl und Anilin bei der Abkühlung infolge Entmischung trübt, wird Anilinpunkt (A.P.) genannt. Diese Temperatur liegt im Siedebereich der Benzine für Aromaten weit unter 0°C , für Naphthene zwischen 30 und 50°C , durchschnittlich bei etwa 40° und für Paraffine bei etwa 70°C . Im Siedebereich der Schmieröle haben Naphthene einen A.P. von 70 - 100°C , Paraffine von 100 - 130°C . Der A.P. reiner Kohlenwasserstoffe und von Mineralölen ist auf Arbeitsblatt B 8 angegeben. Die chemische Zusammensetzung heller, durchsichtiger Öle kann demnach durch Bestimmung des A.P. annähernd ermittelt werden. Bei Benzinien geht man hierzu folgendermaßen vor (praktische Anwendung bei der Analyse von Schmierölen s.u. Absatz 6 und Arbeitsblatt B 10):

Bestimmung der chemischen Zusammensetzung der Benzine aus dem Anilinpunkt:

Aromatengehalt der (olefinfreien) Benzine läßt sich aus der Veränderung t_A des A.P. vor und nach der Entfernung der aromatischen Kohlenwasserstoffe mit konzentrischer Schwefelsäure mit der Näherungsgleichung

$$\text{Gew.}\% \text{ Aromaten} = f \cdot t_A \text{ berechnen.}$$

Für den Beiwert f , der einerseits von der Art der vorliegenden Aromaten, andererseits von t_A selbst abhängt, kann im Benzinsiedebereich und bei Aromatengehalt bis etwa 20% mit hinreichender Genauigkeit der Wert 1,15 eingesetzt werden. Bei höherem Aromatengehalt muß das Benzin mit einem aromatenfreien Benzin verdünnt oder eine Eichkurve für f , das mit zunehmendem Aromatengehalt abnimmt, aufgenommen werden. Der Naphthengehalt der Benzine ergibt sich aus dem A.P. der aromatenfreien Restbenzine, der gegenüber dem Wert für reine Paraffine etwa proportional dem Naphthengehalt erniedrigt ist.

Beispiel:

Ein praktisch olefinfreies Benzin hat einen A.P. von 46°C . Nach Entfernen der Aromaten ist der A.P. des Restbenzins 65°C .

$$\text{Aromatengehalt } 1,15 (65 - 46) = \underline{22 \text{ Gew.}\%}$$

$$\text{Naphthengehalt des aromatenfreien Restbenzins } (70-65):(70-40) = 17 \text{ Gew.}\%$$

$$\text{Auf die Ausgangsmenge bezogen gibt dies Naphthengehalt } 17 (100-22) = \underline{13 \text{ Gew.}\%}$$

$$\text{Paraffingehalt } 100 (22+13) = \underline{65 \text{ Gew.}\%}$$

Dr. Ortwin Reitz
I.G. Farbenindustrie
Aktiengesellschaft

Ludwigshafen a. Rh., 3. August 1942.

Zurück an
Vorzimmer Dir. Dr. Pier

Herrn
Dipl.-Ing. Lothar Große,
Altenburg / Thür.,
Wettinerstraße 27 I.

331

Betr. Arbeitsmappe für Mineralöl-Ingenieure.

Sehr geehrter Herr Dr. Große !

Ihren Brief vom 30. Juli habe ich heute Morgen erhalten und schicke Ihnen daraufhin die von mir überarbeiteten Blätter zu, soweit ich sie schon fertiggestellt hatte. Ich habe Ihnen in einer Anlage noch einige Bemerkungen und Erläuterungen beigelegt, die sich auf die von mir getroffenen Ergänzungen und Abänderungen beziehen. Ich hoffe, Ihnen die restlichen Blätter, an denen ich zur Zeit nach mehrfachen Unterbrechungen durch andere dringliche Arbeiten zur Zeit noch beschäftigt bin, auch in Kürze zusenden zu können.

Mit Heil Hitler !

Ihr

O. Reitz

Anlagen.

8/1097

Bemerkungen zu den anliegenden Arbeitsblättern.Arbeitsblatt B 1 - B 3.

Ich habe diese Blätter wegen einer größeren Zahl von Änderungen neu geschrieben und füge Ihnen gleichzeitig noch einige Kopien der neuen Fassung bei, falls Sie diese den übrigen mitarbeitenden Herren noch einmal zusenden wollen. Ich habe mich bei den Formeln durchweg einer etwas abgekürzten Schreibweise bedient, die an der ersten Verbindung, das n-Heptan erläutert wird. Diese Schreibweise, bei der die komplizierteren Formeln übersichtlicher werden, ist auch die in Lehrbüchern und Mitschriften gebräuchlichste. Bei den Olefinen habe ich die Benennung nach der Genfer Nomenklatur vorangestellt und die Ätere mit griechischen Buchstaben in Klammern beigelegt. Bei den Naphthenen habe ich teilweise andere Beispiele gewählt, unter dem Gesichtspunkt, nur solche Verbindungen zu nehmen, die in Mineralölen nachgewiesen sind. Dieser Gesichtspunkt ist allerdings bei den Verbindungen mit Heteroatomen nicht ganz gewahrt, weil hierdurch die Aufstellung etwas unübersichtlich würde. Vielmehr sind die einzelnen Verbindungsklassen durch einfache Vertreter charakterisiert.

Zu den Blättern B 4 - B 9 habe ich nichts zu bemerken.

Arbeitsblatt C 1 - C 4.

Die Angaben über Schmelzpunkte, Siedepunkte, kritische Temperaturen und Drücke habe ich einheitlich auf ganze und halbe Grad bzw. Atmosphären abgerundet, da die Literaturwerte, auch wenn sie weitere Dezimalen enthalten, unter Berücksichtigung der schwierigen Meindarstellungen der Verbindungen nur in wenigen Fällen tatsächlich genauer sein dürften und für den vorliegenden Zweck eine höhere Genauigkeit auch garnicht erforderlich ist. Wie und ob die Naphthenen und Aromaten auf einem Blatt untergebracht werden können, ist mir nicht ganz klar; die Literatur könnte wohl auf Blatt C 4 gebracht werden, die Formeln der höheren, durchweg in Teerprodukten vorkommenden Aromaten könnten allenfalls auch auf Blatt B 2 gebracht werden, obwohl sie da wohl etwas verwirrend wirken würden.

Arbeitsblatt C - 7.

Meine Einzeichnung der Streubereiche macht das Blatt vielleicht etwas unübersichtlich, da ja die Millimeteerteilung erhalten bleiben soll. Es würde wohl auch genügen, die Kurve der Benzolderivate zu stricheln und in einer Ecke des Blattes darauf hinweisen, daß in diesem Falle die Punkte in Abhängigkeit der Stellung und Zahl der Substituenten stärker streuen, und daß die Punkte für Isoparaffine (und verwandte Olefine) zwischen den beiden Grenzkurven für n-Paraffine und Isoparaffine mit höchsten Verzweigungsgrad liegen, wobei man auf das frühere Blatt 4 - 4 verweisen kann.

Arbeitsblatt C - 9 und C-10.

Zu den Änderungen, die unter Verwendung der Daten aus den Tabellen C 1 - C 4 vorgenommen wurden, ist nichts besonderes zu bemerken.

Arbeitsblatt D - 3.

Bei den Benzolderivaten liegen Verbindungen mit mehreren nicht benachbarten Substituenten praktisch auf Kurve (1), eine 1, 2, 4 - trisubstituierte Verbindung z. Bsp. auf Kurve (1, 2); es kommt also praktisch nur auf die Zahl der benachbarten Substituenten an, worauf man allenfalls in einer Fußnote noch ausdrücklich hinweisen könnte.

Bei den Paraffinen und Olefinen bestehen 2 Darstellungsmöglichkeiten, zwischen denen ich noch keine endgültige Entscheidung getroffen habe: entweder wie bei den Paraffinen „n-Paraffine“, „Isoparaffine mit höchstem Verzweigungsgrad“ und dazwischen schraffiert „Streubereich der Isoparaffine“ oder vielleicht Übersichtlicher entsprechend meiner Bleistiftkorrektur bei den Olefinen „Geradkettige Monoolefine“ und verzweigte Monoolefine (Mittelwert)“. Weiter würde ich vorschlagen, bei den Mono- und Diolefinen den Zusatz „Nichtzyklisch“ zu streichen und bei den zyklischen Olefinen den auf anderen Arbeitsblättern verwendeten Ausdruck „Ungesättigte Naphthene“ hinzuzusetzen.

Die früheren Arbeitsblätter 3 - 5 und 3 - 6 hätten nach unserer Ansicht wohl ein gewisses Interesse, könnten aber, falls der Umfang der Arbeitsmappe eingeschränkt werden sollte, gegebenenfalls auch fortgelassen werden.

Zu dem früheren Arbeitsblatt 4 - 4:

Soll dieses nunmehr in seiner früheren Form bestehen bleiben? Sventuell könnte man noch eine Tabelle für isomere Naphthene aufnehmen, etwa in der Form:

Mittlerer Siedepunkt von Naphthenen mit Seitenketten

Zahl der Seitenketten	Zyklopentane					Zyklohexane				
	0	1	2	3	4	0	1	2	3	4
C ₅ H ₁₀										
C ₆ H ₁₂										
C ₇ H ₁₄ usw.										

Das Blatt könnte dann überschrieben werden „Dampfdruck“ (Siedepunkt) und Konstitution“, bei Blatt C - 7 wären dann Hinweise auf dieses Blatt zweckmäßig.

Die früheren Arbeitsblätter 6 - 7, 6 - 9 und 6 - 11 habe ich ergänzt und zwar erstere nach dem Buch von E. Justi: Spez. Wärme, Enthalpie, Entropie und Dissoziation; die beiden letzteren nach Landolt - Börnstein.

Blatt 6 - 7 wäre genauer zu bezeichnen durch „(Wahre) spezifische Wärme bei konstantem Druck“ oder „(Wahre) spezifische Wärme C_p“.

Das entsprechende Blatt 5 - 4 habe ich noch hier und würde Sie bitten, mir Ihre Unterlagen bezw. Ihre Quelle zu diesem Blatt anzugeben, da die Daten im Landolt - Börnstein z. T. erheblich von den gezeichneten Kurven abweichen und ich diese Diskrepanzen noch nicht klären konnte. Ich nehme an, daß auf dem Blatt ebenfalls wahre (und nicht etwa mittlere) spez. Wärmen bei konstantem Druck wiedergegeben werden sollten.

Zu den früheren Blättern 7 - 4 bis 7 - 9 habe ich auch keine Ergänzungen mehr gefunden.

Inzwischen noch einige Bemerkungen zu einigen weiteren Blättern:

Arbeitsblatt B - 10.

Zur Verdeutlichung könnte man bei Cooperative Fuel Research Commite die Anfangsbuchstaben unterstreichen. 3 Zeilen später würde ich statt "die Motormethode" "das Motorverfahren" schreiben, in Angleichung an "das Research-Verfahren". Die Gemischvorheizung bei dem CFR-Motorverfahren ist genau 150° und nicht ~ 150°, wie Sie in der Tabelle angeben.

Arbeitsblatt B - 11.

In Angleichung an die übrigen Blätter müßte man schreiben: Cetan = "Hexadecen-(1)". Die Bleiwirkzahl ist definiert durch

$$B = \frac{OZ \text{ Grundbi} \times (OZ \text{ Bleibi} - OZ \text{ Grundbi})}{K}, \text{ wobei}$$

K ein Berichtigungsbeiwert ist, für den eine Kurve in Abhängigkeit vom Bleigehalt angegeben wurde, die mit dem Skaltab des Oppauer Liniennetzes zusammenhängt, und aus der ich folgende Werte entnehme:

Bleitetraethylgehalt cem/Lt. =	0	0,2	0,4	0,6	0,8	1,0	1,2	1,4
K =	0	42,5	66	82,5	92	100	106	111,5
(Forts.)		1,6	1,8	2,0				
		116	120,5	124				

Die Bleiwirkzahl ist also nicht gleichbedeutend mit der Neigung der Geraden, wie man aus ihrem Text schließen könnte, vielmehr wird die gleiche O.Z.-Zunahme bei höherer Grundoktanzahl durch den Faktor OZ Grundbi höher bewertet. Ich glaube, man könnte auf die "Bleiwirkzahl" aber im Rahmen der Arbeitsmappe ganz verzichten.

Für das weitere Blatt über Oktanzahlen und Cetanzahlen füge ich ein Blatt mit Oktanzahlkurven bei, das Ihrem Blatt entspricht und neuerdings von uns verwendet wird, in welchem die Kurven geglättet sind, da die Bögen in den früheren Kurven mit Rücksicht auf die schwierige Keinderstellung der Verbindungen etwas fraglich erscheinen. Das Heinz-Mardersche Blatt, das auf das gleiche Arbeitsblatt kommen soll, wäre wohl zweckmäßig auf Cetanzahlen anzudeuten, die ja heute offiziell ausschließlich verwendet werden. Es könnte noch etwas näher erläutert werden. - Der Aufnahme eines Blattes mit dem Oppauer Liniennetz würde ebenfalls zustimmen,

schlage aber vor, keine Maßwerte einzutragen, sondern nur schematische Grade, da nach den neueren Angaben (z. Bsp. in Öl u. Kohle 1942 S. 381 ff) die Krümmung meist auf sekundäre Effekte (ungünstige Raffination der Benzine usw.) zurückzuführen ist. Man könnte etwa folgende Beispiele eintragen:

Beispiel	Charakter	Grund-OZ (Motor-Verfahren)	OZ bei 1,0 cm Bleiteträthyl pro Liter
Erstbenzin	paraffinisch- naphthenisch	58	75
Autobenzin	"	62	79
Flugbenzin	"	72	89
Spaltbenzin	olefinisch	67,5	77
Flugbenzin	aromatisch	80	90

Eventuell noch 2 Gerade entsprechend den Proben 5 und 8 Ihres Blattes. Die Geraden könnte man bis 1,0 cm Blei auszeichnen und ihre Verlängerung bis 2,0 cm Blei stricheln.

An den Ersatzblättern für 10-1 und 10-2 bin ich noch beschäftigt.

Arbeitsblatt (Primäre) Alkohole, Phenole u.a. Sauerstoffverbindungen							2-4	
Bezeichnung	Formel	Mol. Gew.	Schmelz- pkt. °C	Siede- pkt. °C bei 760mm	Dichte b. 20°C	Kr. T. °C	Kr. Dr. ata	
Aliphatische Alkohole								
Methylalkohol (Methanol)	CH ₃ OH	32	-94	64,5	0,792	240	99	
Äthyl " (Äthanol)	C ₂ H ₅ OH	46	-112	78	0,789	243	63	
n-Propyl " (Propanol)	C ₃ H ₇ OH	60	-126	97,5	0,804	264	50	
iso- " " (Dimethyl- carbinol)	"	60	-89,5	82,5	0,789	243	53	
n-Butyl " (Butanol)	C ₄ H ₉ OH	74	-90	117	0,810	-	48	
iso- " " (2-Methyl- propanol)	"	74	-108	108	0,802	265	48	
n-Amyl " "	C ₅ H ₁₁ OH	88	-78,5	137	0,812	348	-	
iso-Amyl " "	"	88	-117	131	0,805	307	-	
n-Hexyl " "	C ₆ H ₁₃ OH	102	-51,5	157	0,816	-	-	
n-Heptyl " "	C ₇ H ₁₅ OH	116	-34	175	0,819	365	-	
n-Oktyl " "	C ₈ H ₁₇ OH	130	-15	194,5	0,821	385	-	
n-Dezyl " "	C ₁₀ H ₂₁ OH	158	+6	233	0,830	-	-	
n-Cetyl " "	C ₁₆ H ₃₃ OH	242	+49,5	344	0,817	-	-	
Ungesättigte Alkohole								
Allylalkohol (Propenol-3)	C ₃ H ₅ OH	58	-50	97	0,847	-	-	
Zyklische Alkohole								
Zyklohexanol	C ₆ H ₁₁ OH	100	+23,5	161,5	0,944	-	-	
Aromatische Alkohole								
Benzylalkohol	C ₆ H ₅ CH ₂ OH	108	-15,5	206	1,04	-	-	
Phenole								
Phenol	C ₆ H ₅ OH	94	41	182	1,071	419	605	
o-Kresol	C ₆ H ₄ (CH ₃)(OH)	108	30	191	1,051	422	49	
m- " "	"	108	10	203	1,035	432	45	
p- " "	"	108	35	201	1,039	426	51	
Xylenole (6 Isomere)	C ₆ H ₄ (CH ₃) ₂	122	25-75	203-222	-	-	-	
α-Naphthol	C ₁₀ H ₇ OH	144	96	280	1,224	-	-	
"	"	"	122	286	1,277	-	-	
Ketone								
Dimethylketon (Aceton)	C ₂ H ₆ O	58	-94	56,5	-	236	60	
Methyläthylketon	C ₄ H ₈ O	72	-	81	-	-	-	
Acetophenon	C ₈ H ₈ O	120	20	202	-	-	-	
Benzophenon	C ₁₃ H ₁₀ O	182	46	307	-	-	-	
Zyklohexanon	C ₆ H ₁₀ O	98	-	156,5	0,948	-	-	
Aldehyde								
Formaldehyd	CH ₂ O	30	-92	-21	0,815 ²⁾	-	-	
Acetaldehyd	C ₂ H ₄ O	44	-120	+21	0,801 ³⁾	188	-	
Benzaldehyd	C ₇ H ₆ O	106	-55 bis -56	179	1,047	-	-	
Äther								
Äthyläther	C ₄ H ₁₀ O	74	-113	34,5	0,714	194	36,5	

1) bei 50°C
2) bei -20°C
3) bei 0°C

x) Im wesentlichen nach Kistner, Darstellung chemischer Verbindungen, 1934, S. 100 u. 101, auch Landolt-Börnstein.

Mineralöle bestehen hauptsächlich aus Kohlenwasserstoffen, d.h. chemischen Verbindungen der Elemente

Kohlenstoff (Symbol C) Atomgewicht 12,001 und
Wasserstoff (Symbol H) Atomgewicht 1,008,
in geringerer Menge finden sich Verbindungen mit
Sauerstoff (Symbol O) Atomgewicht 16,000,
Schwefel (Symbol S) Atomgewicht 32,06 und
Stickstoff (Symbol N) Atomgewicht 14,008.

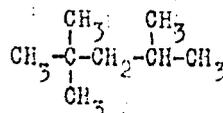
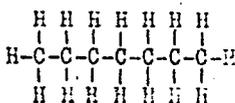
Der Gewichtsanteil der einzelnen Elemente wird durch die Elementaranalyse gefunden; die Eigenschaften der Verbindungen sind vom Aufbau (der Konstitution) der Moleküle abhängig. Kohlenwasserstoffe gleicher Zusammensetzung, aber mit verschiedenem Molekülbau, sogenannte Isomere, haben also verschiedene Eigenschaften. Die wichtigsten Gruppen von Verbindungen sind:

I. KETTENFÖRMIGE (ALIPHATISCHE) KOHLENWASSERSTOFFE

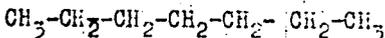
1. Paraffine $C_n H_{2n+2}$

Normalparaffine, n-Paraffine
z.B. n-Heptan $C_7 H_{16}$

Verzweigte oder iso-Paraffine
z.B. 2,2,4-Trimethyläthan $C_8 H_{18}$
„Isooktan“



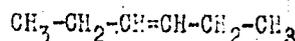
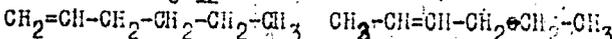
Abgekürzte Formel:



2. Olefine $C_n H_{2n}$

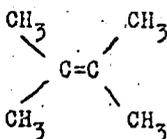
Normale Olefine

z.B. Hexen-(1) (α -Hexylen) $C_6 H_{12}$ Hexen-(2) (β -Hexylen) $C_6 H_{12}$ Hexen-(3) (γ -Hexylen) $C_6 H_{12}$

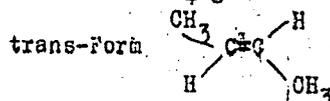
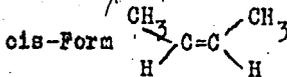


Verzweigte Olefine

z.B. Tetramethyläthylen $C_6 H_{12}$

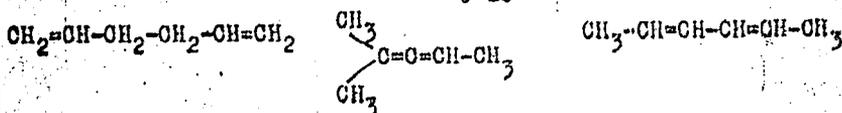


Bsp. für Stereoisomerie bei Olefinen: Buten-(2) $C_4 H_8$ (β -Butylen)



3. Diolefine $C_n H_{2n-2}$

Doppelbindungen "getrennt" "gehäuft" "benachbart" oder "konjugiert"
 z.B. Hexadien-(1,5) $C_6 H_{10}$ Hexadien-(2,3) $C_6 H_{10}$ Hexadien-(2,4) $C_6 H_{10}$



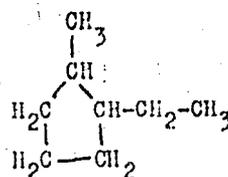
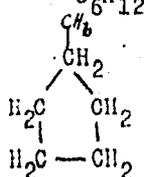
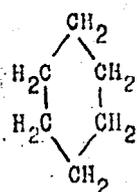
4. Acetylene $C_n H_{2n-2}$

z.B. Acetylen $C_2 H_2$ $HC \equiv CH$

II. RINGFÖRMIGE (ZYKLISCHE) KOBLENWASSERSTOFFE

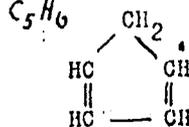
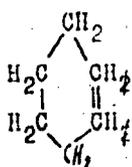
1. Naphthene (Zykloparaffine) $C_n H_{2n}$

Ohne Seitenketten z.B. Zylohexan $C_6 H_{12}$ Mit einer Seitenkette z.B. Methylzyklopentan $C_6 H_{12}$ Mit mehreren Seitenketten z.B. 1-Methyl-2-äthylzyklopentan $C_8 H_{16}$



2. Ungesättigte Naphthene (Zykloolefine)

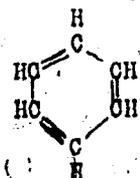
Eine Doppelbindung $C_n H_{2n-2}$ Zwei (konjugierte) Doppelbindungen $C_n H_{2n-4}$
 z.B. Zylohexen $C_6 H_{10}$ z.B. Zylopentadien $C_5 H_6$



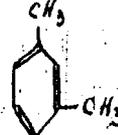
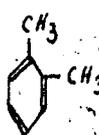
3. Aromaten

Benzolderivate $C_n H_{2n-6}$
 z.B. Benzol $C_6 H_6$

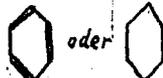
Dimethylbenzole $C_8 H_{10}$ "Xylole"



ortho-Xylol meta-Xylol para-Xylol



Abgekürzte Formel:



(o)

(m)

(p)

Abgekürzte Formel:



oder



(o)

(m)

CH₃
(p)

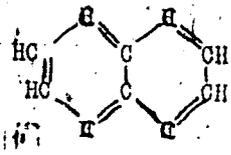
F. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft
Ludwigshafen am Rhein

Arbeitsblatt

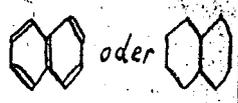
CHEMISCHE ZUSAMMENSETZUNG DER MINERALÖLE
Blatt III.

309
B 3

Mehrkernige oder kondensierte Aromaten (s.a. Arbeitsblatt C 4)
z.B. Naphthalin C₁₀H₈



Abgekürzte Formel

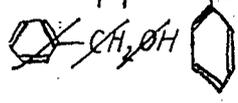


III. SAUERSTOFFVERBINDUNGEN

1. Alkohole

Aliphatische, z.B. Äthylalkohol
"Äthanol", "Alkohol" C₂H₅OH
CH₃-CH₂-OH

Aromatische, z.B. Benzyl-
alkohol C₇H₇OH

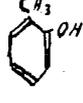


2. Phenole

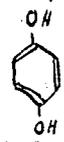
Einwertige
z.B. Phenol C₆H₅OH



o-Oxytoluol,
"o-Kresol" C₇H₇OH



Mehrwertige
z.B. p-Dioxybenzol
"Hydrochinon" C₆H₄(OH)₂



3. Aldehyde, Ketone und Ather

z.B. Acetaldehyd C₂H₄O
CH₃-C(=O)-H

Dimethylketon
"Aceton" C₃H₆O
CH₃-C(=O)-CH₃

Diäthyläther
"Äther" (C₂H₅)₂O
CH₃-CH₂-O-CH₂-CH₃

IV. SCHWEFELVERBINDUNGEN

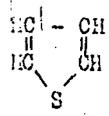
1. Aliphatische S-Verbindungen

Thioalkohole
z.B. Äthylmercaptan C₂H₅SH

Thioäther
z.B. Dimethylsulfid
(CH₃)₂S

2. Heterozyklische S-Verb.

z.B. Thiohän C₄H₄S



V. STICKSTOFFVERBINDUNGEN

1. Aliphatische Amine

z.B. Äthylamin C₂H₅NH₂
CH₃-CH₂-NH₂

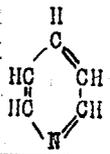
2. Aromatische Amine

z.B. ANILIN Aminobenzol
"Anilin" C₆H₅NH₂

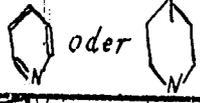


3. Heterozyklische Stickstoffverbindungen

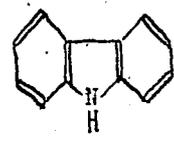
z.B. Pyridin C₅H₅N



Abgekürzte Formel:



Carbazol: C₁₂H₉N



F. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft
Ludwigshafen am Rhein