

C-30.0

KRAFTSTOFF-FIBEL

BEWERTUNGSGRUNDLAGEN FÜR OTTO- UND
DIESELKRAFTSTOFF

VON

DR. ING. HABIL. ERICH HERWIG KADMER

MIT 44 ABBILDUNGEN



UNION DEUTSCHE VERLAGSGESELLSCHAFT BERLIN
ROTH & CO.

Alle Rechte vorbehalten. Nachdruck, auch auszugsweise, verboten. Printed in
Germany 1943. Druck der Union Deutsche Verlagsgesellschaft Berlin Roth & Co.,
Berlin SW 68

VORWORT

Die „Kraftstoff-Fibel“ ist an langen Winterabenden geschrieben, bei Kerzenlicht, Kerosin- oder Carbidbeleuchtung, in den Holzkaten und Feldquartieren von Sowjet-Rußland. Manches Kapitel der Schrift, die nicht Anspruch erheben will, ein Buch zu sein, und sich bescheiden darum „Kraftstoff-Fibel“ nennt, erfuhr in der Bearbeitung gelegentliche Unterbrechung durch den Feind, der mit Ratas, Panzern und auf Schneeschuhen kam. Dies wird nicht berichtet, um den Inhalt der kleinen Schrift zu entschuldigen; es wird nur um Nachsicht gebeten, da der Quellennachweis nicht lückenlos ist, und der Verfasser stets Wert darauf gelegt hat, die Fachkollegen mit ihren Arbeiten an gegebener Stelle gebührend zu würdigen. Einem unter nicht alltäglichen Umständen geschriebenen Büchlein darf man gewiß diese Worte zum Geleit geben.

Der Verfasser sieht sich nicht zuletzt veranlaßt, dem Oberst Freiherrn von Lützwow für das der Arbeit und ihrer Entwicklung entgegengebrachte Interesse zu danken.

Ostfront, 1942.

Erich Herwig Kadmer

INHALTSVERZEICHNIS

Vorbemerkung	11
------------------------	----

Erster Teil: Ottokraftstoff

1. Destillatbenzine	14
a Herstellung der Destillatbenzine	14
b Zusammensetzung der Destillatbenzine	14
c Raffination der Destillatbenzine	15
2. Spaltbenzine	15
a Herstellung der Spaltbenzine	15
b Zusammensetzung der Spaltbenzine	16
c Harzbildung in Spaltbenzinen	16
d Raffination der Spaltbenzine	18
e Natürliche Alterung von Spaltbenzinen	19
f Stabilisierung von Spaltbenzinen	19
g Reformiertes Benzin	19
h Harzbildung und Motor	19
3. Naturgasoline	20
4. Polymerbenzin	20
a Ausgangsmaterial	20
b Verfahren der Polymerisation	21
c Eigenschaften der Polymerbenzine	22
5. Flüssiggas	23
a Zusammensetzung von Flüssiggas	23
b Verwendung von Flüssiggas	23
6. Schwelbenzine	24
a Schwelvorgang	24
b Eigenschaften der Schwelbenzine	25
7. Synthesbenzine	26
a Die IG-Hochdrucksynthese	26
b Die Fischer-Tropsch-Synthese	27
c Eigenschaften der Synthesbenzine	28
8. Motorenbenzol	29
a Verkokung der Steinkohlen	29
b Eigenschaften der Benzolkohlenwasserstoffe	31
9. Methanol	33
a Gewinnung von Methylalkohol	33
b Eigenschaften von Methylalkohol	34
10. Äthanol	35
a Herstellung von Äthylalkohol	35
b Eigenschaften von Äthylalkohol	36
c Azeotropische Gemische	40
11. Ethylfluid	41
a Bleitetraäthyl	41
b Ethylfluid	41
c TEL-Wirkung und Verbleiung	42
d Andere Antiklopfmittel	48

12	Flugbenzine	48
a	Grundbenzin	48
b	Flugbenzine	49
c	Komponenten von Flugbenzinen	49
d	Iso-Oktan	50
e	Polymer-Benzin	50
f	Iso-Pentan	51
g	Alkohole, Äther und Ketone	51
h	Bedeutung der OZ im Flugbetrieb	52
i	Spezifikationen	53
j	Zusätze und Oktanzahl	53
k	Farbe und Aussehen	56
13	Die Wichte	56
a	Aräometer	57
b	Pyknometer	57
c	Wichte von Ottokraftstoffen	57
d	Wichte und API	58
14	Der Siedeverlauf	58
a	Kennzahlen reiner Kohlenwasserstoffe	59
b	Engler-Destillation	62
c	Siedekennzahl	64
d	Siedekurven	67
e	Verdunstungstest	67
15	Der Dampfdruck	68
a	Maßeinheiten des Dampfdruckes	68
b	Dampfdruckbestimmung nach Reid	69
c	Dampfdruckkurven, Dampfdruckwerte	70
d	Dampfblasenbildung	72
e	Sättigungsdruck	75
16	Der Verdampfungsrückstand	77
a	Gumtest	77
b	Harznachbildung	78
17	Die Zähflüssigkeit	79
18	Die Kältebeständigkeit	79
a	Prüfung der Kältefestigkeit	80
19	Der Heizwert	81
a	Heizwertberechnung	82
b	Heizwert-Dichte-Beziehung	83
c	Gemisch-Heizwert	83
d	Verbrennungsvorgang und Energiewirtschaft	83
20	Die Verdampfungswärme	85
a	Messung der Verdampfungswärme	86
21	Wasser- und Alkoholgehalt	87
a	Wasserbestimmung	87
b	Wasserlösliche Benzinzusätze	87
22	Schwefelgehalt und Korrosion	88
a	Aktiver und inaktiver Schwefel	88
b	Der Doctor-Test	90
c	Quantitative Bestimmung von aktivem Schwefel	90
d	Quantitative Bestimmung des Gesamtschwefels	91
e	Korrosionsprüfung	93

23	Flammpunkt und Zündpunkt, Explosionsbereich	93
a	Flammpunkt	93
b	Zündpunkt	94
c	Zündwertprüfer	94
d	Explosionsbereich	95
24	Die Konstitution:	95
a	Die ungesättigten Kohlenwasserstoffe	96
b	Die aromatischen Kohlenwasserstoffe	97
c	Der Anilinpunkt	99
d	Die Naphthene	102
e	Die Paraffine	102
f	Die Jodzahlen	102
g	Unterscheidung: Destillat- und Spaltbenzine	106
h	Peroxyde	106
i	Die Refraktion	107
j	Das Molekulargewicht	111
k	Der Parachor	111
25	Das motorische Verhalten	113
a	Kompressionsfestigkeit und Natur der Kohlenwasserstoffe	114
b	Die Oktanzahl	114
c	Das Wesen des Klopfens	115
d	Klopfen und Motorbauart	118
e	Klopfen und Betriebsbedingungen des Motors	119
f	Prüfmotoren	120
g	Der IG-Prüfmotor für Leichtkraftstoffe	122
h	Die Messung der Klopfstärke	124
i	Klopfestigkeitsprüfung im Mehrzylindermotor	129
j	Straßenklopfversuche	131
k	Vergleich der Klopfwertbestimmungen	132
l	Versuche der Berechnung der Oktanzahl	132
26	Bestimmung von Zusatzstoffen	135
a	Nachweis von Bleitetraäthyl	135
b	Nachweis von Eisenkarbonyl	136
c	Benzol und andere Zusätze	139

Zweiter Teil: Dieselkraftstoff

1	Erdöl-Dieselmkraftstoff	139
a	Destillatdieselöl	139
b	Petroleum	139
c	Spaltdieselöl	140
d	Kennzahlen von Petroleum und Erdöl-Dieselmkraftstoff	140
2	Braunkohlendieselöl	140
a	Schwelteeröl	140
b	Hydriertes Teeröl	142
c	Kennzahlen von Braunkohlen-Dieselmkraftstoffen	142
3	Steinkohlenschwelteeröl	142
4	Schieferteeröl	143
5	Kogasin II	143
6	Farbe, Geruch, Aussehen	144
7	Die Wichte	144
a	Wichte und API	144
b	Wichte und Wasserstoffgehalt	145
c	Wichte und Heizwert	146

8	Der Siedeverlauf	146
a	Siedekurven von Petroleum und Gasöl, Siedepunkte von Kohlenwasserstoffen	147
b	Kennzahlen reiner Kohlenwasserstoffe	149
c	Temperaturkorrektur und Vakuumdestillation	152
d	Siedepunkt—Dichte—Konstante	153
9	Die Zähflüssigkeit	154
a	Viskosimeter	155
b	Viskosität—Dichte—Konstante	156
10	Die Kältebeständigkeit	157
a	Der Stockpunkt	157
b	Filtrierbarkeit in der Kälte	158
11	Asphalt- und Verkokungstest	160
a	Der Asphalttest	161
b	Der Verkokungstest	161
12	Asche- und Wassergehalt	163
13	Der Heizwert	163
14	Schwefelgehalt	164
15	Korrosion	165
a	Neutralisationszahl	165
16	Lagerungsbeständigkeit und Mischbarkeit	166
17	Der Flammpunkt	167
18	Die Konstitution	168
a	Die Kohlenwasserstoffgruppen	168
b	Der Anilinpunkt	168
c	Die Elementaranalyse	170
d	Das Molekulargewicht	172
e	Die Oberflächenspannung	172
f	Der Parachor	173
g	Die Refraktion	174
h	Die Ringanalyse	175
i	Der Dieselindex	175
19	Das motorische Verhalten	176
a	Der Zündverzug	176
b	Zündwilligkeit und Natur der Kohlenwasserstoffe	179
c	Cetan- und Cetenzahl	179
d	Zündwilligkeit, Motorbauart und Betriebsbedingungen	180
e	Die Prüfmotoren und Prüfverfahren	181
f	Der IG-Prüfmotor für Schwerkraftstoffe	185
g	Laboratoriumsmethoden der Zündwilligkeitsbestimmung	188
20	Die Zündbeschleuniger	195
21	Anhang	199
	Autoren-Register	207
	Sach-Verzeichnis	210

VORBEMERKUNG

Die Verschiedenartigkeit im Arbeitsvorgang beim Otto-Motor einerseits und beim Dieselmotor andererseits benötigt Kraftstoffe von spezifischer Art und rechtfertigt eine Zweiteilung des zu behandelnden Stoffes; wo sich umgekehrt Zusammenhänge zeigen, soll nicht versäumt werden, dieselben darzustellen. Das Arbeitsprinzip des Ottomotors besteht darin, dem Motorzylinder ein richtig eingestelltes Kraftstoff-Luftgemisch zuzuführen, dieses daselbst bis zu gewissem Grade zu verdichten und nach Funkenzündung zu verbrennen. Der hierzu geeignete Kraftstoff muß ganz bestimmte Forderungen dieses Arbeitsverfahrens erfüllen, und wir kennen heute eine ganze Reihe flüssiger Stoffe, die allein oder im Gemisch miteinander als Ottokraftstoffe Verwendung finden.

Beim Dieselmotor wird bekanntlich Luft allein in bemessener Menge angesaugt und verdichtet, und der Kraftstoff wird in das dadurch erhitzte Luftpolster im Motorzylinder eingespritzt und kommt ohne Fremdzündung zur Verbrennung; daß in besonderen Fällen Zündungshelfer vorgesehen werden, ändert nichts am Prinzip an sich. Auch hier sind heute nicht nur die „Gasöle“ der Erdölverarbeitung, sondern auch andere flüssige Produkte verschiedenster Herstellung als Dieselmotorkraftstoffe gebräuchlich.

Da bezüglich der motorischen Abmessungen, der je Einheit Maschinengewicht gesteigerten Leistungsfähigkeit, die Motoren in Kraftfahrzeugen zu Lande und in der Luft an Werkstoff und Betriebsstoff die höchsten Anforderungen stellen, so befaßt sich diese Schrift vornehmlich mit den Grundlagen zur Bewertung von Otto- und Dieselmotorkraftstoffen in Fahrzeugmotoren.

Von den Ottokraftstoffen sind es in erster Linie die verschiedenartigen Benzine, deren Beurteilung dargestellt werden soll, was vorausgehend eine kurze Beschreibung ihrer Herstellung und der bei der Herstellung auftretenden Wesenseigentümlichkeiten notwendig macht. Bestandteil mancher Ottokraftstoffe sind dann das Motorenbenzol, gewisse Alkohole, und schließlich Stoffe, die den günstigen Verbrennungsablauf regeln und das Motorklopfen verhindern sollen. — Bei den Dieselmotorkraftstoffen sollen neben den Produkten der Erdölverarbeitung auch Teeröle und Produkte der Synthese gebührende Behandlung finden.

Die Benzine

Als „Benzine“ bezeichnet man eine beträchtliche Zahl leichtflüssiger und auch leichtflüchtiger Kohlenwasserstoffe, in denen die Kettenkohlenwasserstoffe, also die normalen und isomeren Paraffine und Olefine, und die wasserstoffreichen Ringkohlenwasserstoffe, die Naphtene, gegenüber den

wasserstoffärmeren Ringkohlenwasserstoffen, den Aromaten, vorherrschen. Benzine werden zunächst durch einfache Destillation als leichtest-siedende Anteile von Erdöl gewonnen; man bezeichnet derartige Produkte als Destillatbenzine oder Topp-Benzine, auch straight-run Benzine und, in weniger glücklicher Begriffsübertragung, als Erst- und Primärbenzine. — Durch Zersetzungsdestillation schwerer Erdölrückstände, aber auch anderer Produkte, werden unter ganz bestimmten Arbeitsbedingungen die sog. Spalt- oder Crackbenzine erhalten, die heute mengenmäßig neben den Erstbenzinen eine bedeutende Rolle spielen und für sich, aber meist in Mischung mit Destillatbenzinen, Verwendung finden, um den gesteigerten Bedarf an Vergaserkraftstoffen zu decken. — Nasse Erdgase, d. h. solche, die leichtflüssige Kohlenwasserstoffe in Dampfform enthalten, werden entweder durch Waschen mit Schwebbenzin, durch Komprimieren, Abkühlen oder durch Adsorption mit Aktivkohle, Silica-Gel, Grauerde u. a. m. von diesen flüssigen Kohlenwasserstoffen befreit; diese Produkte bezeichnet man gemäß ihrer Gewinnung als Gasbenzin oder Naturgasoline. — Trockene Erdgase und Spaltgase erfahren unter ganz bestimmten Arbeitsbedingungen durch Polymerisation eine Verflüssigung zu den sehr wertvollen Polymerbenzinen, die einen beliebten Zusatz zu Ottokraftstoffen im Flugbetrieb abgeben. — Durch Verschmelzung von Braunkohlen und bituminösen Schiefen werden Schwelbenzine gewonnen, deren Bedeutung gegenüber den anderen aber mengenmäßig zurücktritt. — Hervorragende Bedeutung haben jene Benzine der Synthese erlangt, die durch katalytische Hochdruckhydrierung nach dem IG-Verfahren oder durch Kontaktumsetzung von Wassergas gewonnen werden. — Durch Druckverflüssigung trockener Erdgase, Spaltgase und Gase der Synthese werden schließlich die sog. „Flüssiggase“ als leichtest-siedende Benzine hergestellt und im Kraftfahrzeugmotor erfolgreich als Betriebsstoff verbraucht, sofern gewisse Vorkehrungen zu ihrer zweckmäßigen Aufbereitung mit Verbrennungsluft getroffen werden.

Motorenbenzol

Ein brauchbarer, allerdings nicht für alle Zwecke hinlänglich kältefester Zusatz zu Benzin ist Motorenbenzol, ein Produkt der Hochtemperaturverkokung der Steinkohlen. Reines oder technisch reines Benzol ist weniger geeignet als „Motorenbenzol“, das als ein Gemisch von Benzol, Toluol und Xylol angesprochen wird.

Die Alkohole

Die Alkohole, unter ihnen insbesondere Methylalkohol (Methanol), Äthylalkohol (Äthanol) und Isopropylalkohol (aber auch Isopropyläther) sind im Sinne der Klopfestigkeit wertvolle Benzinzusätze; freilich verbinden sich damit auch gewisse Nachteile, wie Wasserempfindlichkeit der Gemische, die aber in Kauf genommen werden.

Die Klopfbremsen

Unter „Klopfbremsen“ versteht man Zusatzstoffe zu Benzin oder Benzingermischen, die in geringster Menge schon die Eigenschaft aufweisen, die Kompressionsfestigkeit von Ottokraftstoffen merklich zu erhöhen. Das heute hierzu meist verwendete Mittel ist Bleitetraäthyl bzw. dasselbe in Verdünnung mit Diäthylenbromid als „Ethyfluid“. Andere Stoffe von ähnlicher Wirkung werden an späterer Stelle besprochen und beurteilt.

Die Dieselkraftstoffe

Als Dieselkraftstoffe finden in erster Linie die als „Gasöl“ bezeichneten Fraktionen des Erdöls Verwendung, schwerer flüchtige Kohlenwasserstoffe im Siedebereich 150 bis 360° C. Braunkohlenteeröle im gleichen Siedebereich sind gegenüber den Erdölprodukten ärmer an zündwilligen Kohlenwasserstoffen, doch gelingt es auch hier, entweder durch nachfolgende Hydrierung oder durch Behandlung mit selektiven Lösungsmitteln, zwecks Entfernung zündwidriger Aromaten, zu durchaus brauchbaren Dieselkraftstoffen zu kommen. Ein hervorragend zündwilliges Produkt der Fischer-Tropsch-Synthese ist das Kogasin II. Da seine Verwendung für sich allein zu kostspielig wäre, hat man versucht, im Verschnitt mit Steinkohlenteerölen, die sonst nur in ortsfesten, langsam laufenden Dieselmotoren verwendbar sind, zu geeigneten Kraftstoffen für Fahrzeugdieselmotoren zu gelangen. Die katalytische Hochdruckhydrierung nach dem IG-Verfahren liefert durch Destillation des Mittelöls unmittelbar einen brauchbaren Dieselkraftstoff; nebenher fallen geringere Mengen eines solchen auch durch Polymerisation der ungesättigten Kohlenwasserstoffe des Hydriergases an

OTTOKRAFTSTOFF

DESTILLATBENZINE

Herstellung der Destillatbenzine

Die einfache Destillation von vorgereinigtem Erdöl aus Blasen oder Röhren ohne Anwendung von Vacuum liefert als unteren Siedeabschnitt, etwa im Bereich von 35 bis 220° C, das Destillat- oder straight-run Benzin. Da man das Abtreiben der Benzinkohlenwasserstoffe aus Erdölen als „Toppen“ bezeichnet, wird Benzin solcher Art auch „Topp-Benzin“ genannt. Daneben ist noch die Ausdrucksweise „Erstbenzin“ oder „Primärbenzin“ gebräuchlich. Um aus Destillatbenzinen „Autobenzine“ zu erhalten, werden diese vielfach noch redestilliert und von leichtestsiedenden Anteilen, wie auch von sog. Schwerbenzin befreit, so daß sich also ein engerer Siedeausschnitt ergibt. „Leichtbenzine“ sieden gemeinhin zwischen 35 bis 150° C, „Mittelbenzine“ zwischen 40 bis 190° C. Auf Basis entgaster Leichtbenzine werden Flugkraftstoffe aufgebaut, während Mittelbenzin im allgemeinen als Grundlage für Autokraftstoffe genügt. Nur nebenbei sei bemerkt, daß Sonderbenzine gewisse Siedeausschnitte aus Destillatbenzinen darstellen, z. B. Extraktionsbenzine meist in zwei Stufen 60 bis 110° C, und 80 bis 130° C, Lampenbenzin 60 bis 120° C (mit 75 % bis 100° C), White spirit 120 bis 200° C, Lackbenzin (Ligroin) 150 bis 210° C, nach anderer Angabe Testbenzin 130 bis 200° C, Petroläther DAB 40 bis 60° C, Gasolin 30 bis 80° C, Wundbenzin DAB mindestens 80 % zwischen 50 bis 75° C, und Normalbenzin 65 bis 95° C.

Zusammensetzung der Destillatbenzine

Die Zusammensetzung der Destillatbenzine ist je nach Herkunft des Erdöls ziemlich verschieden. Es wäre müßig, in knapper Zusammenfassung beiläufige Angaben zu machen, da die Zusammensetzung der Rohöle bzw. der Benzine selbst bei eng begrenzten Naturvorkommen noch stark variiert. Es gibt in Rumänien paraffinische und aromatische Benzine als Gegensätze, in Oklahoma alle denkbaren Zusammensetzungen, und es gelten nur sehr allgemein die pennsylvanischen Sorten und die Mid-Continentprodukte paraffinischer als die Oele und Benzine von Kalifornien, der Golfküste und Mexiko.

Als paraffinische Benzine kann man solche mit 50 bis 75 % an Paraffinen, 20 bis 30 % an Naphthenen und 5 bis 10 % an Aromaten bezeichnen, — naphthenische Benzine sind solche mit etwa 30 bis 40 % Paraffinen, 40 bis 60 % Naphthenen und 5 bis 30 % Aromaten; bei aromatenreichen Benzinen

verschieben sich die Relationen auf ungefähr 20 bis 40 % Paraffinen, 10 bis 30 % Naphthenen und 30 bis 50 % Aromaten. Da die Klopfestigkeit von Benzinen mit dem Gehalt an Iso-Paraffinen, Aromaten und Naphthenen zunimmt, hingegen bei Vorherrschen normaler Paraffine recht gering ist, so schwankt die Eignung von unverschnittenen Destillatbenzinen als Ottokraftstoff für Kraftfahrzeuge in weiten Grenzen. Destillatbenzine, die an n-Paraffinen reich sind und gleichzeitig Aromaten und Naphthene in ihrer Zusammensetzung weitgehend vermischen lassen, sind klopfreudig und zeigen oft nur Oktanzahlen zwischen 45 bis 60. Im Mittel haben Destillatbenzine Oktanwerte in Grenzen von 55 bis 65, und nur vereinzelte Sorten, die dann reich sind an Isoparaffinen oder Naphthenen oder Aromaten, können als Destillatbenzine mit OZ 70 bis 76 ohne kompressionserhöhende Zusätze in höher gezüchteten Fahrzeug-Ottomotoren verwendet werden. — Reichhaltige Literatur über die Analysen von straight-run Benzinen verschiedenster Herkunft finden sich in: The Science of Petroleum, II. Band.

Ⓒ Raffination der Destillatbenzine

In den meisten Fällen genügt bei den Destillatbenzinen zwecks Reinigung eine Redestillation, wie sie bereits erwähnt wurde. Nur bei schwefelreichen Benzinen verschiedener Vorkommen wendet man ein Waschen mit Lauge oder mit wenig Schwefelsäure und Lauge oder mit sog. „Doctorlösung“ (Natriumplumbitlösung) an.

SPALTBENZINE

Herstellung der Spaltbenzine

Der Anfall an Destillatbenzinen deckt, ganz abgesehen von ihrer teilweise gänzlich unzulänglichen Klopfestigkeit, heute nicht annähernd mehr den Bedarf für Kraftfahrzeuge. So haben sich nun in den letzten 20 Jahren die verschiedenen Verfahren des Spaltens oder „Crackens“ von Rücklaufölen der Erdölverarbeitung entwickelt, mit dem Zweck und dem heute unbestrittenen Erfolg, daß aus an und für sich geringwertigen Rückstandölen Benzine einer besonderen Art gewonnen werden. Diese Rückstandöle oder Rohöle, deren direkte Aufarbeitung sich aus irgendwelchen Gründen nicht lohnt, werden in sog. Spaltöfen in einem System überhitzter Röhren mit Temperaturen zwischen 400 bis 600° C und unter gewissem Druck der Zersetzungsdestillation unterworfen. Bei den meisten Spaltverfahren wird in sog. „flüssiger Phase“ gearbeitet; dabei wird die Spaltdestillation so geleitet, daß ein entsprechend hoher Druck das Verdampfen der Flüssigkeit verhindert, während sonst die angewandte Temperatur zur Verdampfung des zu verarbeitenden Oeles völlig ausreichen würde. Beim Cracken in der „Dampfphase“ wird das Spaltgut zuerst verdampft, wobei erst die Oeldämpfe zersetzt werden. Außerdem kann der Spaltvorgang katalytisch beschleunigt werden, wozu vielfach Aluminiumchlorid Verwendung findet.

In allen Fällen versucht man, den Crackprozeß so zu lenken, daß möglichst viel Benzin neben geringen Mengen eines kohlenstoffreichen Oeles anfällt, das der eigene Betrieb als schweres Heizöl aufnimmt. Bei der Spaltdestillation werden tatsächlich die langkettigen Moleküle der Rücklauföle aufgespalten in kurzkettige bzw. kürzerkettige Moleküle von Benzincharakter und in solche, die sich polymerisieren und mit sauerstoff- und schwefelhaltigen Verbindungen in den Rückstand gehen.

Zusammensetzung der Spaltbenzine

Die rohen Spaltbenzine sind gegenüber den Destillatbenzinen sehr viel reicher an ungesättigten Kohlenwasserstoffen, dem typischen Kennzeichen der vorausgegangenen Crackung; sie sind darum auch chemisch veränderlich. Beim Spalten in der „flüssigen Phase“ werden wohl nur einfach-ungesättigte Olefine gebildet, beim Spalten in der Dampfphase daneben aber auch nicht unerhebliche Mengen der im Sinne einer Verharzung sehr reaktionsfähigen Diolefine. Während in straight-run Benzinen meist nicht mehr als 1 bis 6 % Olefine festgestellt werden, beträgt deren Menge in Spaltbenzinen durchschnittlich 15 bis 30 %; auch der Gehalt an Aromaten ist mit 15 bis 40 % erheblich, während der Gehalt an Naphthenen und Paraffinen dementsprechend zurücktritt. Der hohe Gehalt an Aromaten und Ungesättigten drückt sich gegenüber straight-run Benzinen in einem durchwegs höheren spezifischen Gewicht aus. Destillatbenzine für Kraftfahrzeuge zeigen meist eine Wichte von $d/20 = 0,720$ bis $0,760$, Spaltbenzine in der gleichen Siedelage stets eine solche von $d/20 = 0,755$ bis $0,780$. Verständlich ist, daß durch den hohen Gehalt an klopfesten Bestandteilen der Oktanzahlbereich von Spaltbenzinen zwischen 60 bis 80 liegt und OZ 60 selten unterschreitet. Nachteilig aber ist die chemische Veränderlichkeit der Spaltbenzine, die teils durch eine geschickt geleitete Raffination gemildert wird, teils durch Zusätze, die als „Inhibitoren“ oder „Antioxydantien“ bezeichnet werden. Die unbeliebteste Eigenschaft der Spaltbenzine ist ihre Neigung zur Alterung unter Harzbildung.

c) Die Harzbildung in Spaltbenzinen

Die Harzarten, die in Spaltbenzinen auftreten, kann man unterscheiden

- a) in benzin-unlöslich gewordene Harze,
- b) in benzin-gelöste oder „präformierte“ Harze und
- c) in In-Bildung begriffene, sog. „potentielle“ Harze.

Benzin-unlöslich gewordene Harze findet man in länger gelagerten, besonders in unraffinierten oder schlecht raffinierten Crackbenzinen in Form voluminöser, rostbrauner Flocken. Es ist dabei nicht ganz geklärt, ob die unlöslich gewordenen Harze dieser Art eine letzte Polymerisationsstufe der Diolefine darstellen bzw. eine letzte Kondensationsstufe von Olefinen mit organischen Schwefel- und Sauerstoffverbindungen, oder ob sie nicht auch kolloidmechanisch durch Ausflockung gebildet werden. Jedenfalls sind diese benzin-

unlöslich gewordenen Harze noch leichtlöslich in Alkohol, Eisessig und Aceton und ihre Elementaranalyse gibt (nach Sachanen) das ungefähre Bild: 70 % C, 7 % H₂, 21 % O₂ und bis zu 2 % S.

Die benzingerlösten Harze in Crackbenzinen sind wahrscheinlich Gemische hochmolekularer Säuren und anderer Kondensationsprodukte. Dabei kann man sich den Vorgang der Harzbildung bis zu diesen Stoffen etwa in drei Stufen vorstellen als labiles Ende einer Folge von Kettenreaktionen; in erster Stufe werden wohl ungesättigte Kohlenwasserstoffe unter Sauerstoffanlagerung Peroxyde bilden; diese Peroxyde zerfallen in zweiter Stufe zu Aldehyden und Ketonen und diese kondensieren in dritter Stufe zu den „präformierten“ Harzen. Gruse gibt die Zusammensetzung derartiger Gum-Harze (actual gums) wie folgt an:

	% C	% H ₂	% O ₂	% S	Molgew.	Smp.
flüssiges Gum-Harz.	65	8,56	26,08	0,22	172	—
ölig-trocknender Gum	72	8,00	19,48	0,33	338	68/71°C

Die potentiellen, d. h. in Bildung begriffenen Harze sind wohl noch keine Harze, sondern instabile Kohlenwasserstoffe und vielleicht auch andere, ähnlich geartete Verbindungen. Es sind also Harzbildner und als solche sind besonders die Olefine mit aromatischem Radikal, sowie die Diolefine, die Kohlenwasserstoffe mit zwei Doppelbindungen, anzusehen (Sachanen, Petrol. 1934, Nr. 25).

Bei allen Spaltbenzinen ist die Fraktion zwischen 70 und 140°C besonders reich an Harzbildnern. In diesem Siedeabschnitt liegen, aus dem Vorgang des Crackens durchaus verständlich, die besonders instabilen und damit reaktionsfähigen Spaltstücke. Zahlentafel I enthält aus Mitteilungen von Morell u. Egloff (Science of Petrol. II, 1000) eine Übersicht, wie sich diese Spaltstücke der Crackdestillation, eben die ungesättigten Kohlenwasserstoffe (% U), neben den anderen Kohlenwasserstoffgruppen (% A, N, P) auf die einzelnen Fraktionen verteilen. In Gegenüberstellung dazu sind auch die Relationen bei einem straight-run Benzin gezeigt.

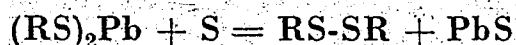
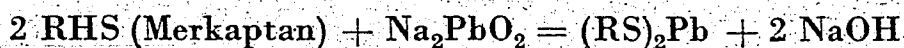
Zahlentafel I

Verteilung der Kohlenwasserstoffgruppen auf die einzelnen Siedeabschnitte bei russischen Spalt- und Destillatbenzinen (nach Morell und Egloff, Science of Petrol., II, 1000)

Siedeabschnitte	Grosnij-Spaltbenzin				Surachany-Spaltbenzin				Bibi-Eibat, straight-run		
	% U	% A	% N	% P	% U	% A	% N	% P	% U+A	% N	% P
bis 60° C	53	0	0	47	45	0	0	55	—	—	—
60—95° C	33	1	14	52	36	1	10	53	3	40	57
95—122° C	29	5	18	48	40	1	16	43	3	52	45
122—150° C	29	8	16	47	37	5	18	40	7	66	27
150—200° C	25	12	22	41	37	8	17	38	12	69	19
200—250° C	—	—	—	—	—	—	—	—	22	51	27
250—300° C	—	—	—	—	—	—	—	—	30	41	29

Raffination der Spaltbenzine

Da die Behandlung der Spaltbenzine mit Schwefelsäure zum Zwecke der Raffination stets verlustreich ist, gleichzeitig aber auch wertvolle, klopf-feste Bestandteile verloren gehen, ist man besonders in USA. vielfach dazu übergegangen, nach gelinder Säurebehandlung im sog. Gray-Prozeß die Spaltbenzindämpfe durch einen Dephlegmator zu führen, der mit stückiger Naturbleicherde befüllt ist. Naturaktive Erden sollen den künstlichen, säureaktivierten Erden hier deshalb vorzuziehen sein, weil die Säurespuren der letzteren wieder Anlaß zu vermehrter Harzbildung in den gereinigten Benzinen sein könnten. Die Autokatalyse von Säuren auf ungesättigte Verbindungen wird noch näher ausgeführt. — Der höchst unangenehme, durchdringende Geruch roher Spaltbenzine wird meist den organischen Schwefelverbindungen (Merkaptane, Thiophene)-zugesprochen; es verdient aber bemerkt zu werden, daß die niederen Naphthensäuren, ähnlich den niederen Gliedern der Fettsäuren, im Geruch ebenfalls widerlich sind. Schwefelreiche Spaltbenzine werden erfolgreich mit Natriumplumbit Na_2PbO_2 , sog. „Doctor-Lösung“, behandelt. Der Reaktionsmechanismus ist hierbei etwa folgender:



Im Falle dieser Raffination empfiehlt sich das Vorwaschen mit bis 1 % Plumbitlösung zur Entfernung der Schwefelverbindungen, das Nachwaschen mit Wasser, das Vorbehandeln mit wenig Schwefelsäure zur Feuchtigkeitsentfernung und schließlich die Raffination mit 1 bis 3 % Schwefelsäure, möglichst unter 66° Beaumé, abschließend Laugenwäsche und Redestillation mit Wasserdampf. — Bei der Einwirkung von Schwefelsäure ist darauf zu achten, daß sich der Angriff derselben nicht zu lebhaft gestaltet. Es können sich Sulfonium- und andere Additionsverbindungen bilden, die als säurelöslich wohl zunächst in den Säureteer gehen, aber bei der Wasserwäsche wiederum zersetzlich sind. Dann bilden sich Schwefelsäureester (zumeist zwischen $200 - 220^\circ$ siedend), vorwiegend durch Anlagerung an die Doppelbindungen, und diese $-\text{OSO}_3\text{H}$ -Anlagerungen sind teils säure-, teils benzinlöslich, können mit Alkali aus dem Benzin unter Umständen nicht restlos ausgewaschen werden und zersetzen sich dann bei der notwendigen Redestillation unter Bildung von Schwefeldioxyd. Dieses aber regt von vornherein sehr zur Alterung von Spaltbenzinen an. Soweit die Schwefelsäure schließlich eine Kondensation ungesättigter Verbindungen mit schwefel- und sauerstoffhaltigen Stoffen hervorruft, wirkt sie auf das Benzinraffinat im Sinne der Stabilität desselben nicht nachteilig; hierbei kann aber der Ausbeuteverlust groß werden und die Klopfestigkeit des Raffinates einbüßen.

Natürliche Alterung von Spaltbenzinen

Die natürliche Alterung von Spaltbenzinen findet in deren Lagerfähigkeit ihren Ausdruck. Man bemerkt nun bei längerer Lagerung, daß bei reaktionsfreudigen Benzinen nicht nur die Menge an Gum-Harzen anwächst, sondern daß im gleichen Maße auch der „vordere Siedeschwanz“ solcher Kraftstoffe schwindet, womit wiederum erkennbar wird, daß die Hauptmenge der reaktionsfähigen, ungesättigten Kohlenwasserstoffe, wie schon im Kapitel „Harzbildung“ ausgeführt, im unteren Siedeteil enthalten ist. Mit dieser natürlichen Alterung nimmt aber auch nach mehrfachen Beobachtungen die Kompressionsfestigkeit dieser Benzine langsam ab, und es sind Oktanzahl-Senkungen bis zu 10 Einheiten gemessen worden, was auch wieder erkennen läßt, daß gerade die ungesättigten Spaltstücke in frischen Crackbenzinen klopffest sind. Bei der Lagerung von Spaltbenzinen ist erfahrungsgemäß die Harzausbildung anfangs gering; haben sich aber erst einmal Peroxyde oder Säuren gebildet, wobei die letzteren als Katalysatoren zu wirken scheinen, so schreitet die weitere Alterung schon rascher fort. In einem Beispielsfalle betrug die Alterung eines raffinierten Spaltbenzins nach den ersten zwei Monaten nur 1 mg Harz, nach weiteren zwei Monaten nur 3 mg Harz, dann aber nach insgesamt 6 Monaten schon 26 mg, nach 8 Monaten gar 64 mg und nach 10 Monaten schließlich 100 mg Harz je 100 ccm Spaltbenzin.

Stabilisierung von Spaltbenzinen

Um die Lagerfähigkeit raffinierter Spaltbenzine zu verbessern, empfiehlt sich durchaus der Zusatz geringster Mengen von sog. „Inhibitoren“, als welche Aminophenol, Phenylhydrazin, Mono-benzyl-para-aminophenol, Alpha-Naphtol, Pyrokatechin und andere mehr bekannt geworden sind. In der Großtechnik wird der Zusatz solcher Stoffe auch tatsächlich gemacht, mit dem Erfolg, daß die Harzbildung für längere Zeit nahezu unterbunden wird. In einem Versuchsfall bewirkte bei einem Spaltbenzin, das ohne Zusatz innerhalb von 6 Monaten den Harztest von 4 auf 538 mg steigerte, die Stabilisierung mit 0,01 % Naphtol einen vollen Erfolg, indem der Harztest über die gleiche Zeit dann keinerlei Veränderung erfuhr.

Reformiertes Benzin

Als „Reformieren“ bezeichnet man ein bezüglich Druck und Temperatur gemildertes Cracken. Es gelingt durch entsprechende Auswahl der Rohstoffe und der Arbeitsbedingungen, als reformierte Benzine solche von guter Klopfestigkeit und Lagerfähigkeit herzustellen. Ausgangsmaterial sind meist klopfende straight-run Benzine.

Harzbildung und Motor

Während die Harznachbildung lediglich die Lagerbeständigkeit kennzeichnet und beeinträchtigt, sind die fertig gebildeten Harze, je nach Menge, dem Motor dadurch nachteilig, daß sie an den Einlaßventilen, besonders im

Winterbetrieb von Kraftfahrzeugen, abscheiden und schließlich verursachen, daß die Ventile nicht mehr so schließen, wie es die Zündfolge des Motors verlangt. Auch Störungen im Vergaser und in der Benzinförderung sind bekanntermaßen lästig.

NATUR-GASOLINE

Natur-Gasoline, Erdgas-Benzin

Naturgasoline oder Erdgasbenzin wird in den erdölfördernden Gebieten unmittelbar aus nassen Erdgasen gewonnen, d. h. aus Exhalationen von Bohrungen, die soweit benzinartige Dämpfe enthalten, daß je cbm Gas $\frac{1}{2}$ bis 2 Liter Leichtbenzin zum Niederschlag gebracht werden können. Die Entbenzinierung solcher feuchter Erdgase erfolgt entweder durch Waschen in Schwerpetroleum (mineral seal oil) oder durch Komprimieren oder durch starkes Kühlen oder schließlich durch Adsorbieren in Silicagel, Aktivkohle oder Aktiverden. Naturgasoline ist zwar klopfest und sehr geeignet, das Starten in der Kälte zu erleichtern, es verursacht umgekehrt aber auch in warmen Jahreszeiten Dampfblasenbildung und damit Störungen in der Benzinzufuhr. So ist es durchaus nicht immer erwünscht, wenn in erdgasreichen Distrikten, Autobenzine einen zu großen Zusatz von Gasoline erhalten und etwa schwere Benzine auf diesem Wege „aufgebessert“ werden. Erdgasbenzine enthalten vorwiegend niedrig siedende, gesättigte Kohlenwasserstoffe. Die Analyse typischer Naturgasbenzine des Handels zeigt d_{20} 0,640—0,670, nD_{20} 1,365—1,380, Siedebeginn 20—30 °C, 10 % SP 30—45 °C, 50 % SP 45—70 °C, 90 % SP 75—105 °C, Siedeende 110—150 °C, Reid-Dampfdruck 0,8—2,0 kg/cm², Gehalt an n-Butan 15—30 %, n-Pentan 20—25 %, i-Pentan 15—25 %, höhere Kohlenwasserstoffe 10—50 %. Die Oktanzahl bewegt sich zwischen 70—85; die Klopfestigkeit steigt naturgemäß mit der Flüchtigkeit des Gasolins.

POLYMERBENZIN

Ausgangsmaterial

Ausgangsstoffe für die Polymerisation sind gasförmige Kohlenwasserstoffe, reich an Ungesättigten; so sind also in erster Linie Spaltgase zur Polymerisation befähigt, d. h. jene Gase, die in erheblicher Menge bei dem bereits beschriebenen Crackprozeß anfallen. Auch trockene Erdgase und Hydrier-gase werden der Polymerisation zugeführt, müssen aber, da in ihnen gesättigte Kohlenwasserstoffe vorherrschen, vorher einer Gasspaltung (Pyrolyse) unterworfen werden.

Beim Spaltvorgang ist grundsätzlich, daß Paraffine in kürzerkettige Paraffine und Olefine zerfallen. Bei niederen Temperaturen erfolgt die Spaltung ziemlich in Kettenmitte, bei höheren Temperaturen werden bevorzugt nur

Seitenketten und Wasserstoff abgetrennt. Die Olefine polymerisieren teilweise im Entstehungszustand und werden neuerlich gespalten — und auf diese Weise wird verständlich, daß Rückläufe, die mehrmals durch Crackanlagen gehen, immer schwerer spaltbar werden und in den Rückstand gehen. Bei höheren Drücken und Temperaturen nimmt der Gehalt an Olefinen ab zugunsten der Bildung von Aromaten und Naphthenen. Naphthene spalten in erster Linie Seitenketten ab; dann erst werden sie auch dehydriert zu Aromaten. Die Aromaten schließlich setzen der Spaltung größten Widerstand entgegen; Seitenketten werden um so leichter abgetrennt, je länger sie sind, die Methylgruppen aber haften fest. Die Spaltung kann in jedem Falle zur intermediären Bildung von CH_3 - und CH_2 -Radikalen führen, und die im Spaltvorgang möglichen Kettenreaktionen sind in ihrer Mannigfaltigkeit gar nicht abzusehen.

Die Spaltbarkeit läßt sich als die zum ersten Zerfall der Moleküle erforderliche Aktivierungsenergie angeben, die z. B. (nach C. Walther, Motortreibmittel 1937, 26) für Hexan und Oktan 64 500 cal, für Dimethylhexan 33 000 cal beträgt. Die Trennungswärme für aliphatische C-C-Bindungen wird mit 71 cal, die der aromatisch-aliphatischen C-C-Bindungen mit 80 cal und die der CH-Bindung mit 92 cal je Mol angegeben. Nach Buchan (Oil Gas J. 34 (1935) Nr. 9, S. 35) ist die Beziehung zwischen freier Energie und spez. Wärme so deutlich, daß man aus der spez. Wärme auf die Spaltbarkeit schließen kann und sich eine, vorstehend bereits angedeutete Reihenfolge der Spaltbarkeit: Paraffine, Naphthene, Aromaten . . . ergibt.

Die Zusammensetzung von Spaltgasen, feststellbar durch Tieftemperaturdestillation nach Podbielniak, ist ungefähr folgende: geringe Mengen unkondensierbarer Gase, Äthylen neben Äthan, Propylen neben Propan, Butylene neben Butanen, geringe Mengen höherer Kettenkohlenwasserstoffe, Spuren von Benzoldämpfen.

Verfahren der Polymerisation

In der Technik der Polymerisation unterscheidet man drei grundsätzliche Verfahren: 1. das Tieftemperatur-Hochdruckverfahren, 2. das Hochtemperatur-Tiefdruckverfahren und 3. das katalytische Verfahren. — Das Tieftemperatur-Hochdruckverfahren, das mit 480 bis 540° C und 42 bis 56 atm. arbeitet, ist in erster Linie für Spaltgase geeignet, die reich sind an ungesättigten Kohlenwasserstoffen. Das Polymerbenzin ist dann auch, bei guten Ausbeuten, reich an Isoparaffinen von OZ 80 bis 100. Das zweitgenannte Verfahren benötigt die hohen Temperaturen zweckvoll bei Verarbeitung von Naturgasen, wobei zumindest ein Teil der gesättigten Kohlenwasserstoffe noch aufgespalten und reaktionsfähiger gemacht wird. Dann aber verläuft die Reaktion sehr im Sinne der Aromatisierung, und es werden Polymerbenzine mit einem Gehalt bis zu 95 % an Aromaten und Ungesättigten erhalten, OZ 80 bis 100, und daneben naphthalinhaltiger Teer. Das katalytische Verfahren wendet zumeist mittlere Temperaturen,

etwa 230 bis 260° C, und mittlere Drücke von 7 bis 13 atm an, und als Katalysator dient Orthophosphorsäure auf Trägersubstanz. Dabei werden die Crackgase in den Heizschlangen zuerst auf die erwähnte Temperatur gebracht und gehen dann mit dem erwähnten Druck durch zwei oder mehrere Kontakt-kammern. Die Phosphorsäure erschöpft sich durch Festhalten der Polymeren und muß von Zeit zu Zeit erneuert werden. Die hierbei anfallenden Polymerbenzine sind immer noch reich an ungesättigten Kohlenwasserstoffen und haben OZ 80 bis 85. Das drittgenannte Verfahren hat gegenwärtig die meiste Bedeutung. Wird der Schwefelwasserstoffgehalt der Spaltgase nicht durch Waschen in Natronlauge oder Plumbitlösung beseitigt, so findet man im polymerisierten Benzin Merkaptane. Je länger die Kontaktzeit ist, desto steiler wird der Sieverlauf der Polymerbenzine; Ipatieff u. Egloff (Petrol. 1935, Nr. 29) zeigen bei ihren Versuchsarbeiten, daß sich der 90-%-Siedepunkt des Polymerbenzins bei Kontaktzeiten bis 50 sec unter 200 C° hält, bei Kontaktzeiten bis 3 Minuten aber bis 240 C° ansteigt.

Eigenschaften der Polymerbenzine

Zahlentafel 2

Kennzahlen einiger typischer Polymerbenzine; 1 ist ein rohes Polymerbenzin nach dem katalytischen Verfahren, 2 ein Polymerbenzin aus dem Spaltgas der Dampfphasecrackung von Gasöl, 3 ein Polymerbenzin aus Spaltgas einer Gasölcrackung in flüssiger Phase, 4 ein Polymerbenzin aus einem Gasmisch 30 % Propylen/70 % Propan, 5 ein Polymerbenzin aus einem Gasmisch 40 % Butylen/60 % Butan und 6 ein Polymerbenzin aus einem Gasmisch von Propan, Butan, Propylen und Butylen

	1	2	3	4	5	6
Dichte d/20	0,702	0,737	0,713	0,745	0,735	0,728
Oktanzahl	82	80	80			
Schwefelgehalt	0,63 %	0,14 %		0,37 %	0,02 %	0,02 %
Dampfdruck nach Reid in kg/cm ²	0,90	0,37	0,98		1,09	
Siedebeginn ° C	32	57	37	44	27	30
Sieverlauf:						
5 % bis 7	49	84	64	73	43	37
15 % „	69	98	82	90	74	58
25 % „	82	105	94	101	98	82
35 % „	92	112	102	113	118	103
45 % „	100	120	109	125	133	119
55 % „	105	127	117	140	153	135
65 % „	113	140	131	160	176	159
75 % „	127	157	155	183	201	194
85 % „	160	183	190	215	231	238
95 % „	204	217	220	270	268	290
Siedekennzahl	110	135	126	147	150	144

Eigentümlich ist bei Polymerbenzinen, daß der unterschiedliche, oft steile Sieverlauf die Klopfestigkeit kaum beeinflusst. Noch eigenartiger ist der Umstand, daß Polymerbenzine mit OZ 80 bis 82 im Gemisch mit klopf-freudigen straight-run Benzinen deren Klopfneigung viel stärker vermindern, als ihnen dem Oktanwert nach zukäme; die Verhältnisse liegen so, daß

sich in solchen Mischungen rechnerisch für den Effekt der Polymerbenzine eine OZ von 100 bis 125 ergeben würde. Zahlentafel 3 veranschaulicht diesen besonderen Effekt von Polymerbenzinen im Verschnitt mit Primärbenzinen in den OZ-Stufen 45, 50, 55, 60, 65 und 70 (vgl. auch Abb. 1).

Zahlentafel 3

Wirkung von 5-, 10-, 15-, 20- und 25prozentigem Verschnitt Polymerbenzin mit straight-run-Benzinen (nach Ipatieff und Egloff, Petrol. 1935, Nr. 29) — Steigerung der Oktanzahl

Straight-run-Benzin	Polymerbenzinzusatz von					
	0%	5%	10%	15%	20%	25%
OZ 45	45	49	53	57	60	63
OZ 50	50	54	57	61	63,5	66
OZ 55	55	58,5	61,5	64	66,5	68,5
OZ 60	60	62,5	65	67,5	70	72
OZ 65	65	67	69	71	73	75
OZ 70	70	71,5	73	74,5	76	77,5
OZ 75	75	76	77	78	79	80

Je nach dem Gehalt der Polymerbenzine an ungesättigten Kohlenwasserstoffen erscheint die Anwendung von Inhibitoren geboten. Eine Nachhydrierung wirkt in gleicher Weise und hat zudem den Vorteil, daß Polymerbenzine dadurch bleiempfindlicher werden, denn es ist bekannt, daß die Bleiempfindlichkeit von Benzinen, die reich an Ungesättigten und Aromaten sind, relativ gering befunden wird.

5 FLÜSSIGGAS

a Zusammensetzung von Flüssiggas

In den Anfängen der Verwendung von komprimierten Gasen in Kraftfahrzeugmotoren (1934) wurde als „Ruhrgasol“ ein Gemisch von Propylen mit Propan und Butylen mit Butan in den Handel gebracht. IGF und Deurag bringen derzeit als Flüssiggas ein Gemisch auf den Markt, in dem Propan und Butan vorherrschen. Die wichtigsten Merkmale dieser beiden Bestandteile sind:

	Dichte d/20	Krit. Druck ata	Krit. Temp. ° C	Luft- bedarf m ³ /m ³	Heizwert		Dampfdruck in kg/cm ² bei			
					oberer	unterer	-30°C	0°C	+20°C	+40°C
Propan	0,511	45	95,6	23,8	12.000	11.050	2,3	5,7	9,7	16,5
Butan	0,584	35,7	153,2	31	11.850	10.900	0,6	1,4	2,8	5,4

Die Klopfestigkeit von Flüssiggas ist mit OZ 100—110 anzugeben.

b Verwendung von Flüssiggas

Der Betrieb von Kraftfahrzeugen mit Flüssiggas entbehrt der Vergaser von normalen Ottomotoren; trotzdem ist das Verbrennungsprinzip ziemlich ähnlich. In den Leichtmetallflaschen von 15 bis 40 kg Füllung befindet sich

das flüssige Propan-Butan-Gemisch unter 25 atm Druck. Zur Verdampfung wird das regelbar ausströmende Gas in einen Vorwärmer geführt, der vom Kühlwasser oder den Auspuffgasen beheizt wird, geht dann durch ein automatisch gesteuertes Entspannungsventil (Druckregler) und enthält im Mischventil schließlich den erforderlichen Zuschlag von Verbrennungsluft. Gegenüber Benzin vermindert sich bei gleicher Leistung der Brennstoffverbrauch um 12 bis 15 %, was auf bessere Gemischbildung und vollkommeneres Ausbrennen der Ladung zurückgeführt werden kann. Der Luftüberschuß beträgt zweckmäßig 2 bis 5 %, die Vorzündung muß um 5° erhöht werden, da das Gas im Motor etwas träger abbrennt. Vorzüge sind das gute Anspringen in der Kälte, weicher Gang, leichtes Schalten und gutes Bergsteigen. Propan kann auch bei großer Kälte den Leichtmetallflaschen noch unter Druck flüssig entnommen werden, bei Butan aber kann der Druck in der Flasche bis auf Atmosphärendruck absinken, was dann dazu führt, daß der Motor nicht mehr das richtige Kraftstoff-Luftgemisch erhält. Lästig sind auch Vereisungen am Regler durch unvollständige Entspannung des Flaschengases.

SCHWELBENZINE

Schwelvorgang

Als Schwelen bezeichnet man die trockene Destillation von Kohlen und bituminösen Schiefen mit Temperaturen zwischen 500 und 600° C; werden höhere Temperaturen angewendet, so spricht man von Verkokung. Je niedriger die Temperatur der trockenen Destillation dieser Brennstoffe gewählt wird, um so benzinähnlicher werden gewisse Fertigprodukte der Aufarbeitung des anfallenden Teers und der Schwelgase. Das ist auch ohne weiteres verständlich, da bekannterweise bei höheren Temperaturen Kettenkohlenwasserstoffe aufgespalten werden und die ungesättigten Spaltstücke zur Bildung von aromatischen Kohlenwasserstoffen beitragen. Als schwelwürdig werden Kohlen und Schiefer angesehen, wenn ihr Gehalt an Bitumen, an Teerbildnern 6 % übersteigt. — Das Schwelen erfolgt in der Großtechnik heute auf zweierlei Weise, entweder durch Beheizung von außen (Rolle- und Geissen-Öfen) oder mittels Wärmedurchströmung mit Spülgasen (Lurgiverfahren). Beim Schwelen streicht zunächst Wasserdampf ab, denn der Wassergehalt nicht vorgetrockneter Kohlen beträgt bis zu 50 %; die Entwicklung der Teerdämpfe liegt zwischen 300 und 600° C.

Bei der Braunkohlenschwelung werden durchschnittlich 7 bis 8 % Urteer erhalten bzw. rund 0,3 % Schwelbenzin auf dem Wege über den Teer. Durch Verarbeitung der Schwelgase können aber weitere 0,4 % Benzin zum Niederschlag gebracht werden, so daß die Ausbeute an Schwelbenzin aus der Braunkohlenverarbeitung mit rund 0,7 % angegeben werden kann. Die maximale Teerausbeute ist mit 14 % anzugeben. — Bei der Steinkohlenschwelung im gleichen Temperaturbereich ergeben sich ähnliche

Ausbeuteverhältnisse aus direkter Destillation. Werden die Teer- und Paraffinöle des Urteers (etwa 3 bis 5 % der Kohle) durch Spaltdestillation aufgearbeitet, so ergibt sich naturgemäß eine entsprechende Erhöhung der Benzinausbeute. — Im allgemeinen rechnet man — alle Mengenangaben nunmehr bezogen auf den Teer — bei Steinkohlenverschmelzung mit 5 % aromatenreichstem Benzin, 35 % Gasöl, 20 % schwerem Heizöl und 30 % Teerpech, bei 10 % Gas- und Verlustanfall, — die einfache Braunkohlenverschmelzung liefert aus dem Teer 6 % Benzin, 30 % Gasöl, 35 % Heizöl, 10 % Paraffin und 20 % Koks, Pech, Gas und Verlust. Wird Braunkohlenteer einer schonenden Druckdestillation (Halbspaltung) unterworfen, so können bis 12 % Benzin, bis 50 % Gasöl und 10 % Heizöl erhalten werden, Rest Pech, Gas und Verlust. Bei einer vollkommenen Crackverarbeitung von Braunkohlen-Tiefemperaturteer sind bis zu 35 % eines aromatenreichen Benzins als Ausbeute möglich und 20 % an Heizöl; 30 % sind Pech und 10 bis 15 % Gas und Verlust. Wirkungsvoller ist noch, das sei einstweilen vermerkt, die Aufarbeitung von Teeren dieser Art durch Hochdruckhydrierung. — Bei der Verarbeitung schwelwürdiger Schiefer, an denen besonders Estland reich ist, ergibt die trockene Destillation 8 bis 10 % Teer. Das rohe Schieferöl wird zweckvoll im Dubbs-Crackverfahren aufgearbeitet, wobei bis zu 65 % Rohbenzin (bezogen auf den Teer) neben wenig Heizöl und bis zu 20 % Koks gewonnen werden.

Eigenschaften der Schwelbenzine

Die Schwelbenzine haben die Eigenschaft hoher Alterungsneigung, da sie reich sind an instabilen Kohlenwasserstoffen. Die rohen Benzine haben sehr unangenehmen Geruch und sind im Motorbetrieb fast unbrauchbar, da sie zu rascher Ventilverpichtung Anlaß geben. Neben ungesättigten Kohlenwasserstoffen ist der Gehalt an organischen Sauerstoff- und Schwefelverbindungen mitunter recht erheblich. Infolgedessen setzen sie der Raffination bedeutende Schwierigkeiten entgegen und jede tiefer greifende Raffination ist verlustreich. Die sehr unerwünschten Diolefine (Diene) werden bereits durch 70prozentige Schwefelsäure kondensiert und ausgeschieden; erfahrungsgemäß benutzt man zur Raffination von Schwelbenzinen nur Schwefelsäure nicht über 60° Bé. Bei höhergradiger Säure würden die Ausbeuteverluste bis zu 50 % betragen und außerdem werden Kondensationsprodukte von Aromaten und Aliphaten gebildet, unter denen Verbindungen wie $C_6H_5-C_8H_{17}$ und $C_6H_5-C_5H_{10}$ bereits isoliert wurden.

Seit der Entwicklung der IG-Hochdruckhydrierung hat die Fertigstellung raffinierter Schwelbenzine als Ottokraftstoffe nur untergeordnete oder lokale Bedeutung. Die raffinierende Hydrierung von Schwelbenzinen ist unwirtschaftlich und beansprucht lediglich wissenschaftliches Interesse. Nutzbringend ist allein die Hochdruckhydrierung von Kohlebrei nach dem IG-Verfahren, von dem nachfolgend die Rede ist.

Zahlentafel 4

Kennzahlen einiger Schwelbenzine. 1—3 sind sorgfältig raffinierte Braunkohlenschwelbenzine deutscher Herkunft, 4—6 französische Schieferbenzine in den Verarbeitungsstufen: Rohbenzin, Raffinat und Redestillat (Autobenzin), wobei die Refination mit Schwefelsäure 60 Be und Natronlauge 30 Be 10 % Ausbeuteverlust, die Rektifikation weitere 10 % Ausbeuteverlust ergibt, 7 und 8 sind englische Steinkohlenschwelbenzine.

	Deutsche Braunkohlenschwelbenzine			Französische Schiefer-Schwelbenzine, Spaltdestillate			Englische Steinkohlenschwelbenzine	
	1	2	3	4	5	6	7	8
Dichte d/20. . .	0,775	0,804	0,760	0,765	0,760	0,747	0,763	0,858
Farbe	gelb	braun	gelb	schwarz	gelb	farbl.	gelb	dunkel
% Aromaten + Ungesättigte	35	63	43			40	76	67
% Naphthene . . .	22	23	23			5		
% Paraffine . . .	33	14	34			55		
Siedebeginn ° C	44	45	59	34	36	36	58	47
Siedeverlauf:—								
5 % bis	67	73	81	66	62	62	67	67
15 % „	80	91	98	97	90	88	75	92
25 % „	92	103	107	121	112	110	83	103
35 % „	103	115	113	140	131	128	89	110
45 % „	114	127	121	159	148	142	96	117
55 % „	126	139	129	175	164	158	103	125
65 % „	137	151	138	195	181	172	110	132
75 % „	149	164	150	214	200	190	118	142
85 % „	163	179	164	235	225	213	128	157
95 % „	182	202	184	245	247	225	142	188
Siedekennzahl . .	121	134	129	168	156	149	101	123
Oktanzahl	63	59	62	—	67	66	88	85
Schwefelgehalt in %				0,20	0,15	0,12	*)	0,35

*) hydrierend raffiniert.

SYNTHESEBENZINE

Die IG-Hochdrucksynthese

Bergius versuchte sich in den Jahren 1910 bis 1913 mit „Kohleverflüssigung“ dergestalt, daß er Wasserstoff mit 200 atm bei 400 bis 500° C auf Kohle einwirken ließ; in Gemeinschaft mit der Th. Goldschmidt A.-G., Essen, entwickelte er damals das sog. Bergin-Verfahren. 1925 gelang es dann Pier und Krauch, Leuna, im Benehmen mit der Stahlindustrie, die Werkstoffkrankheiten, insbesondere die Wasserstoffkrankheit der Stähle für die unter hohem Druck stehenden Reaktionszylinder zu beseitigen, sowie die geeigneten giftfesten Katalysatoren zur Beschleunigung des Vorganges und zur Erhöhung der erwünschten Benzinausbeute zu finden.

Das IG-Verfahren der Hochdruckhydrierung, nach dem heute außer in Leuna, Scholven und Stettin, auch in den Werken der Brabag Synthesebenzin in einer Menge hergestellt wird, die wohl jährlich bereits eine Million Tonnen wesentlich überschreitet, kann man Braunkohlen und Steinkohlen, sowie

die Teere aus Braun- und Steinkohlen, sowie getopptes Erdöl als Rohstoff benutzen. — Bei der Hydrierung von Kohle, in erster Linie Braunkohle, wird diese trocken und gemahlen mit billigem Katalysator (Eisenoxyde) und Schweröl (Zwischenprodukt dieser Synthese) angerieben und durch Breipumpen in Wärmeaustauschern mit Wasserstoff von meist 300 atm gemischt und auf 400° C gebracht. Die Reaktionsöfen sind 30 m hohe mächtige Stahlzylinder, in denen die Temperatur noch bis 460° C steigt und in denen sich nun der Hauptprozeß, d. i. eine Spaltung der Kohlemoleküle und eine Hydrierung der Spaltstücke vollzieht. Diesen ersten Hauptteil der Hochdruckhydrierung bezeichnet man als „Sumpffphase“, bei welcher der Hauptsache nach Mittelöl anfällt. Der Schwerölrest mit dem Destillationsrest des Mittelöles geht, nach Abschleudern der festen Stoffe, zum Ausgangsmaterial zurück und dient, wie schon erwähnt, dem Anreiben der Kohle. In zweiter Stufe, in der „Gasphase“ wird nun das Mittelöl (sofern dieses nicht auf Dieselkraftstoff verarbeitet wird) im sog. Benzinofen für sich über fest angeordneten, stückigen Katalysator (Molybdän- und Wolframsulfide auf Tonerde u. a. m.) wiederum bei 400° C mit 300 atm Wasserstoff behandelt, aufgespalten und in den Spaltstücken durch Wasserstoffanlagerung auf Hydrierbenzine veredelt. Auf diesem Wege erzielt man bis zu 50 % der Braunkohle an flüssigen Produkten und bis 30 % an Hydrierbenzin. — Kommt Braunkohlenteer zur Hydrierung, so wird dieser für sich (oder nach Abdestillieren von Mittelöl) im Sumpffofen bei 450° C mit 200 atm Wasserdampf behandelt, und die vereinigten Mittelöle erfahren unter ähnlichen Bedingungen eine zweite Hydrierung im Benzinofen, wobei die Benzinausbeute bis 97 % des Teers beträgt. — Die Hydrierbenzine bilden nach Redestillation und Schwefelsäure- bzw. Laugenwäsche fertigen Ottokraftstoff, die Hydriergase werden auf Flüssiggas komprimiert.

Zur Hydrierung von 1 t Kohle (Stein- oder Braunkohle) werden überschlägig 1200 cbm Wasserstoff benötigt, für 1 t Kokereiteer 820 cbm, für 1 t Braunkohlenschwelteer 450 cbm und für 1 t getopptes Erdöl 200 cbm Wasserstoff. Der Temperatureinfluß bei der Hydrierung ist, kurz skizziert, etwa folgender: schon bei 200° C erfolgt ein Aufhydrieren olefinischer Doppelbindungen, bei 300° C hydrierende Raffination und noch keine Spaltung der C-C-Bindung, bei 400° C lebhaftere Spaltung und ebenso lebhaftere Hydrierung der Spaltstücke, während bei 500° C die Spaltung, dem Verfahren ungünstig, bereits zu stark überwiegt.

Die Fischer-Tropsch-Synthese

Die Synthese flüssiger Kohlenwasserstoffe nach Franz Fischer u. H. Tropsch geht von Wassergas aus, einem Gemisch von Kohlenoxyd und Wasserstoff (Verhältnis 1:2), und benutzt zur Reaktion zwischen diesen beiden Bestandteilen relativ niedere Drücke, Temperaturen bei 200° C und Kobalt- bzw. Nickelkontakte. Das Wassergas wird in Generatoren auf übliche Weise durch Zersetzen von Wasserdampf über Koks gewonnen und bedarf be

sonderer Reinigung; wichtig ist die Entfernung von Schwefelwasserstoff mit Gasreinigungsmasse bzw. Luxmasse. Das vorgewärmte Gemisch von Kohlenoxyd und Wasserstoff wird nun in den Kontaktkammern ziemlich genau auf 190° C gehalten, und es vollzieht sich im Prinzip dabei die Umwandlung: $\text{CO} + 2\text{H}_2 = \text{—CH}_2\text{—} + \text{H}_2\text{O}$. Die CH_2 -Gruppen lagern sich je nach Reaktionsdauer und sonstigen Arbeitsbedingungen zu einem Gemisch flüssiger Kohlenwasserstoffe zusammen; die dabei auftretende hohe Reaktionswärme muß aus dem Kontaktapparat kontinuierlich abgeführt werden und dient der Dampferzeugung für den Betrieb. Das Gemisch der flüssigen Kohlenwasserstoffe trägt die Bezeichnung „Kogasin“, der ganze Prozeß infolgedessen auch den Namen Kogasinsynthese. Je cbm Wassergas werden im Durchschnitt großtechnisch 0,12 bis 0,15 kg Kogasin gewonnen, neben etwa 10 % an gasförmigen Kohlenwasserstoffen, die zu einem Flaschengas, dem sog. „Ruhrgasol“ verdichtet werden.

Das Kogasin fällt bei diesem Prozeß als wasserklare Flüssigkeit von großer Reinheit an und wird durch Kondensation von den obigen Bestandteilen getrennt. Aus dem Rest wird mittels Aktivkohle Benzin und „Gasol“ rückbehalten und das Restgas zu Heizzwecken verwendet oder zurückgeführt. Die so erhaltenen öligen Bestandteile, sowie Benzin und Gasol, werden weiterer Behandlung unterzogen, um zu den Endprodukten der F-T-Synthese, zu Paraffin, Dieselöl, Benzin und Ruhrgasöl zu gelangen. Das Kogasin-Benzin ist praktisch schwefel- und aromatenfrei und enthält vornehmlich Kettenkohlenwasserstoffe; das Verhältnis der Olefine zu den Paraffinen wird durch Auswahl der Kontakte bestimmt. Auch die Synthese nach Fischer-Tropsch ist in der Ruhrchemie A.-G. großtechnisch entwickelt worden.

Eigenschaften der Synthese-Benzine

Während beim IG-Hochdruckverfahren fertige Motorenbenzine für Auto- und Flugmotoren anfallen, dienen die Kogasinprodukte in erster Linie Verschnittzwecken.

Pier, der Pionier der IG-Synthese von Benzin, gibt zu den Eigenschaften derselben (Angew. Chemie 1938, 603) folgende Hinweise:

- a) Stark hydrierende und stark spaltende Katalysatoren liefern Hydrierbenzin mit OZ 67.
- b) Mit schwach hydrierenden und stark spaltenden Katalysatoren erhält man Hydrierbenzine, reich an Isoparaffinen und Naphthenen, also Grundbenzine für Flugmotoren, mit d_{20} 0,714—0,721, 57 bis 72 % bis 100° C siedend, Siedende 135 bis 145° C, Dampfdruck nach Reid 0,48 kg/cm², OZ (Motormethode) 72 bis 77, Bleiempfindlichkeit: 0,2 ccm TEL/lit. OZ + 7, 0,4 ccm TEL/lit. OZ + 10, 0,6 ccm TEL/lit. OZ + 12, 0,9 ccm TEL/lit. OZ + 15 und 2,7 ccm TEL/lit. OZ + 23.

- c) Katalysatoren, die bei stark spaltenden Temperaturen (500°C) der Aromatisierung dienen, liefern Benzine von z. B. d 0,805, Siedebeginn 41°C , 19 % bis 100°C , 47,5 % bis 140°C , 85,5 % bis 180°C , Siedende 214°C , Oktanzahl 94.

Zahlentafel 5

Kennzahlen von Synthese-Benzinen durch Hochdruckhydrierung, und zwar Leuna-Autobenzin in der ursprünglichen Form neben drei englischen Flugbenzinen durch Hochdruckhydrierung (vermutlich Imperial Chemical Industries, Billingham)

	d/20	Siedeverlauf ($^{\circ}\text{C}$)										SKZ	OZ	
		5	15	25	35	45	55	65	75	85	95			
		SB	%	%	%	%	%	%	%	%	%			
Leuna-Autobenzin	0,751	57	71	83	92	100	108	117	127	138	150	172	116	69
Engl. Flugbenzin	0,721	40	53	62	70	77	85	93	101	108	115	125	89	77
"	0,718	40	51	60	67	75	81	88	95	103	110	123	85	78
"	0,710	50	58	67	74	80	85	91	97	103	110	120	89	75

*) Der Dampfdruck der engl. Hydrierbenzine wird mit 7 lbs./squ. inch. = $0,49\text{ kg/cm}^2$ der Schwefelgehalt mit unter 0,01 %, der Harzgehalt mit 1—2 mg/100 ccm und die Bleiempfindlichkeit mit 0,3 ccm TEL/lit. OZ + 9 bzw. 0,6 ccm TEL/lit. OZ + 10,5 und 1 ccm TEL/lit. OZ + 12,5 angegeben.

Die Zusammensetzung des bei der Wassergas-Synthese großtechnisch gebildeten Kogasins ist nach Martin: 8 % Flüssiggas „Ruhrgasol“, Olefingehalt 50 bis 55 %, 60 % Leichtöl, bis 200°C siedend, also Benzine, mit Olefingehalt 30 bis 35 %, 22 % Gasöl mit Olefingehalt 5 bis 6 % und 10 % festes Paraffin ohne Olefine. Bei CO-reichem Wassergas werden naturgemäß mehr Olefine gebildet, bei CO-armem Gas mehr Paraffine, so daß man es auf diese Weise in der Hand hat, die Eigenschaften der erwünschten Fertigprodukte zu regulieren. Der Siedebereich des eben beschriebenen Kogasins ist 35 bis 360°C . Die bis 140°C siedenden Benzine sind unverzweigte Paraffine und Olefine und deshalb klopfreudig; sie entstammen zumeist der Aktivkohleabsorption des Hydriergases. Die höheren Fraktionen müssen zur Erzielung geeigneter Benzine gespalten werden. Die als „Kogasin I“ anfallenden Benzine haben durchschnittlich eine OZ von 58. „Kogasin II“ ist (davon soll später die Rede sein) ein sehr wertvoller Bestandteil von Dieselkraftstoffen.

MOTORENBENZOL

a) Die Verkokung der Steinkohlen

Die trockene Destillation von Kohlen bei hohen Temperaturen bezeichnet man als Verkokung. Dabei werden offensichtlich die in den Kohlen enthaltenen hochmolekularen Kohlenwasserstoffe und andere, sauerstoff-, schwefel- und stickstoffhaltigen organischen Verbindungen restlos aufgespalten, so zwar, daß sich die kurzkettigen, wasserstoffarmen und vielfach ungesättigten Spaltstücke zu Aromaten zusammenlagern. Der Verkokung

werden nur Steinkohlen zugeführt, da nur diese einen stückfesten Koks hinterlassen.

Bei der Schwelung der Steinkohlen, man kann hierbei auch von „Tief-temperaturverkokung“ sprechen, werden durchschnittlich 10 % Gas, neben 10 % Teer und 80 % Koks gebildet; die Schweltemperaturen liegen, wie schon erwähnt, zwischen 500 bis 600° C. Bei der Hochtemperaturverkokung von Steinkohlen, also bei Temperaturen zwischen 900 und 1300° C, fallen aber 25 % Gas, neben 5 % Teer und 70 % Koks an, und sowohl die Zusammensetzung des Gases, wie des Teers unterscheidet sich bei der Verkokung wesentlich von den entsprechenden Produkten der Vershwelung. Mit Zunahme der Temperatur bei der trockenen Destillation von Steinkohlen steigt im gebildeten Gas der Wasserstoffgehalt, der Methangehalt bleibt ziemlich konstant und der Gehalt an höheren Kohlenwasserstoffen nimmt, eine Folge der Aufspaltung, ab. Die Gesamtausbeute, d. h. hier die Bildung niedrigster Kohlenwasserstoffe, nimmt mit der Verkokungstemperatur erheblich zu; sie liegt

bei 500° C	zwischen	30 bis 100	cbm je t Steinkohle
„ 600° C	„	50 „ 140	„
„ 700° C	„	140 „ 230	„
„ 800° C	„	200 „ 270	„
und „ 1000° C	„	270 „ 330	„

wobei die unteren Werte für geologisch alte, die oberen Werte für geologisch junge Steinkohle gelten. Die Aromatisierung der Spaltstücke im Teer kommt unverkennbar dadurch zum Ausdruck, daß das spez. Gewicht des Teers mit der Verkokungstemperatur zunimmt und gleicherweise der Pechgehalt gegenüber dem Oelgehalt des Teers ansteigt.

Verkokungs- temperatur	Wichte des Teers	3 Oelgehalt	4 Pechgehalt
500° C	1,000	70 %	30 %
600° C	1,060	60 %	40 %
700° C	1,090	55 %	45 %
800° C	1,130	45 %	55 %
900° C	1,170	35 %	65 %

Praktisch wird die Verkokung von Steinkohle betrieben, um in Gaswerken das für städtische Zwecke nötige Leuchtgas herzustellen, wobei der Koks Nebenprodukt ist, während andererseits die großen Kokereien den Koks aus Steinkohle für Hüttenzwecke benötigen und Gas und Teer als Nebenprodukte betrachten.

Die leichten Kohlenwasserstoffe der Steinkohlenverkokung sind das Benzol und seine Homologen; über den Teer werden 0,1 %, aus dem Leuchtgas 0,9 % Benzolkohlenwasserstoffe gewonnen, berechnet auf die Kohle. Dem Gas entnimmt man das Benzol durch Waschen mit leichten Teerölen, dem Teer durch Destillation.

Eigenschaften der Benzolkohlenwasserstoffe

Zahlentafel 6

Die wichtigsten Kennzahlen reiner Benzolkohlenwasserstoffe, wie sie im Leichtöl des Steinkohlenteers vorkommen

Name und Formel	Mol.-Gew.	Wichte d/20	Refraktion n _D /20	Disper- sion n _F —n _C	Siede- punkt ° C	Schmelz- punkt ° C
Benzol, C ₆ H ₆	78	0,874	1,5014	0,01664	80	+ 6
9 Toluol, C ₆ H ₅ -CH ₃	92	0,865	1,4962	0,01600	110	— 95
10 Xylole, C ₆ H ₄ (CH ₃) ₂ , und zwar:						
12 o-Xylol, 1,2-Dime- thylbenzol	106	0,863	1,5046	0,01600	141	— 27
3 m-Xylol, 1,3-Dime- thylbenzol	106	0,864	1,4972	0,01580	139	— 54
14 p-Xylol, 1,4-Dime- thylbenzol	106	0,861	1,4955	0,01540	137,5	+ 15
15 Aethylbenzol, C ₆ H ₅ -C ₂ H ₅	106	0,868	1,4951		136	— 94
16 Trimethylbenzole, C ₆ H ₃ (CH ₃) ₃ :						
7 Pseudocumol (1, 2, 4-)	120	0,878			168	
18 Mesitylen (1, 3, 5-)	120	0,860			163	— 46
19 Cymole, Methyl-isopro- pyl-benzole, CH ₃ -C ₆ H ₄ -CH(CH ₃) ₂ :						
20 o-Cymol (1, 2-)	134	0,858			157	
m-Cymol (1, 3-)	134	0,863			175	— 25
p-Cymol (1, 4-)	134	0,865			175	— 74

Reines Benzol oder auch technisch-reines Benzol sind wegen mangelhafter Kältefestigkeit (Schmelzpunkt 4 bis 6° C) und wegen ruBreicher Verbrennung im Fahrzeugmotor, auch als Verschnitt, nicht geeignet. Motorenbenzol ist eine natürlicherweise anfallende Mischung von Benzol, Toluol und zwar zumeist mit d/20 0,879, Siedebereich 51—134° C und Siedekennziffer 89, BV-Benzol ist eine noch wesentlich glücklichere Mischung von Benzol, Toluol und Xylol, und zwar wurden seinerzeit folgende Angaben gemacht: ungefähr 75 % Benzol, 17 % Toluol und 8 % Xylol, Wichte 0,875 bis 0,879, Refraktion 1,4940, Siedebeginn 80 bis 87° C, 75 % bis 100° C siedend, 95 % bis 145° C siedend. Noch kältesicherer ist ein Verschnitt von 60 % Benzol mit 40 % Xylol und Toluol, wie er ebenfalls vom Benzolverband verwendet wird; die Kennzahlen dieser Komposition sind: d/20 0,874, Siedebereich 51 bis 154° C, Siedekennziffer 108. Flugbenzole sind ebenfalls derartige Gemische, nicht aber Produkte, wie sie im natürlichen Destillationslauf anfallen, in diesem Falle werden Benzol, Toluol und Xylol gesondert raffiniert und nach besonderen Gesichtspunkten gemischt. — Motorenbenzole der geschilderten Art werden niemals für sich allein in Auto- und Flugmotoren verwendet, sondern stets nur im Verschnitt mit geeigneten, gegebenenfalls nicht hinlänglich klopfesten Benzenen.

Autobenzine erhalten bei derartigen Mischungen Zusätze von 25 bis 40 % Motorenbenzol, Flugkraftstoffe des Auslandes bis zu 50 % der erwähnten Sonderbenzole. (Anm.: Es ist in Kriegszeiten verständlich, daß von den Betriebsstoffen der eigenen Wehrmacht nicht gesprochen wird. Der Verfasser.)

In Zahlentafel 7 sind neben den Destillationsläufen verschiedener technischer Benzole und Benzin-Benzolgemische, noch die Daten von Schwer- und Lösungsbenzolen aufgenommen, wobei zu beachten ist, daß in den letztgenannten Produkten der hohe Siedeverlauf durch beträchtliche Mengen von Cumaron, $C_6H_4 - CH = CH$ (d 1,107, S. P. 174° C) und Inden,

$C_6H_4 - CH = CH$ (d 1,006 S. P. 181° C) verursacht wird.

Zahlentafel 7
Kennzahlen technischer Benzole und Benzolgemische

	d/20	Siedeverlauf											SKZ
		SB	5 %	15 %	25 %	35 %	45 %	55 %	65 %	75 %	85 %	95 %	
Benzol, technisch rein	0,882	73	78	78	78	78	78	79	79	79	80	81	79
Benzol, technisch	0,884	51	80	81	81	81	81	81	81	82	82	83	81
Motorenbenzole:													
mit 10 % Toluol	0,879	51	71	80	82	83	84	85	86	87	95	132	89
m. 25 % Toluol/Xylol	0,877	80	83	86	87	87	88	88	90	100	119	145	98
m. 40 % Toluol/Xylol	0,874	57	85	93	95	97	98	100	105	115	130	150	107
Toluol, technisch	0,870	100	108	110	110	111	111	111	111	112	117	125	113
Xylol, technisch	0,860	120	133	138	139	140	140	140	142	145	154	167	144
Lösungsbenzol	0,870	135	138	142	142	143	144	145	147	155	170	190	152
Schwerbenzol	0,870	160	163	170	175	180	182	182	181	185	192	207	182
Solventnaphtha II	0,925	162	165	168	169	170	170	170	172	177	185	198	174
Benzin-Benzolgemische:													
25 % Benzole	0,747	35	56	69	79	89	100	112	127	145	160	185	112
35 % Benzole	0,775	44	61	70	76	81	87	92	102	120	151	186	107

Benzolzusätze zu Benzin verfolgen in erster Linie den Zweck, die Klopf- festigkeit im Gemisch zu erhöhen. Dem Motorenbenzol hat man bisher die Oktanzahl 97 zugesprochen; neuerdings wird eine OZ von 110 genannt. Diese nicht unerhebliche Differenz findet ihre Erklärung in der Tatsache, daß geringe Benzolzusätze zunächst nicht den Effekt haben, der ihrer OZ zukommt. Umgekehrt sind Polymerbenzine ein Beispiel dafür, daß geringe Zusätze die Kompressionsfestigkeit klopfender Benzine stärker erhöhen, als sich aus ihrer OZ heraus berechnen ließe. Nur bei Isoparaffinen liegt eine arithmetische Beziehung vor. Die hier gegebenen Verhältnisse finden ihren Ausdruck in einem Diagramm, das in Abb. 1 dargestellt ist. Die Abbildung legt ein klopfreudiges straight-run Benzin mit OZ 40 zugrunde. Der Zusatz von i-Paraffin (Iso-Oktan) bewirkt ein geradliniges Anwachsen der OZ in den Gemischen. Der Zusatz von Benzol bewirkt ein verzögertes Anwachsen der OZ, was bei den ersten 25 % an Benzolzusatz

eine vermeintliche OZ 80 des Benzols ergeben würde; die wahre OZ des Benzols ist aber 110. Umgekehrt bewirkt der Zusatz von Polymerbenzin ein anfänglich übereiltes Anwachsen der OZ, was bei falscher Interpolation zum Schluß verleiten würde, daß die OZ des Polymerbenzins bei 115 liegt; tatsächlich ist die OZ des Polymerbenzins aber 88.

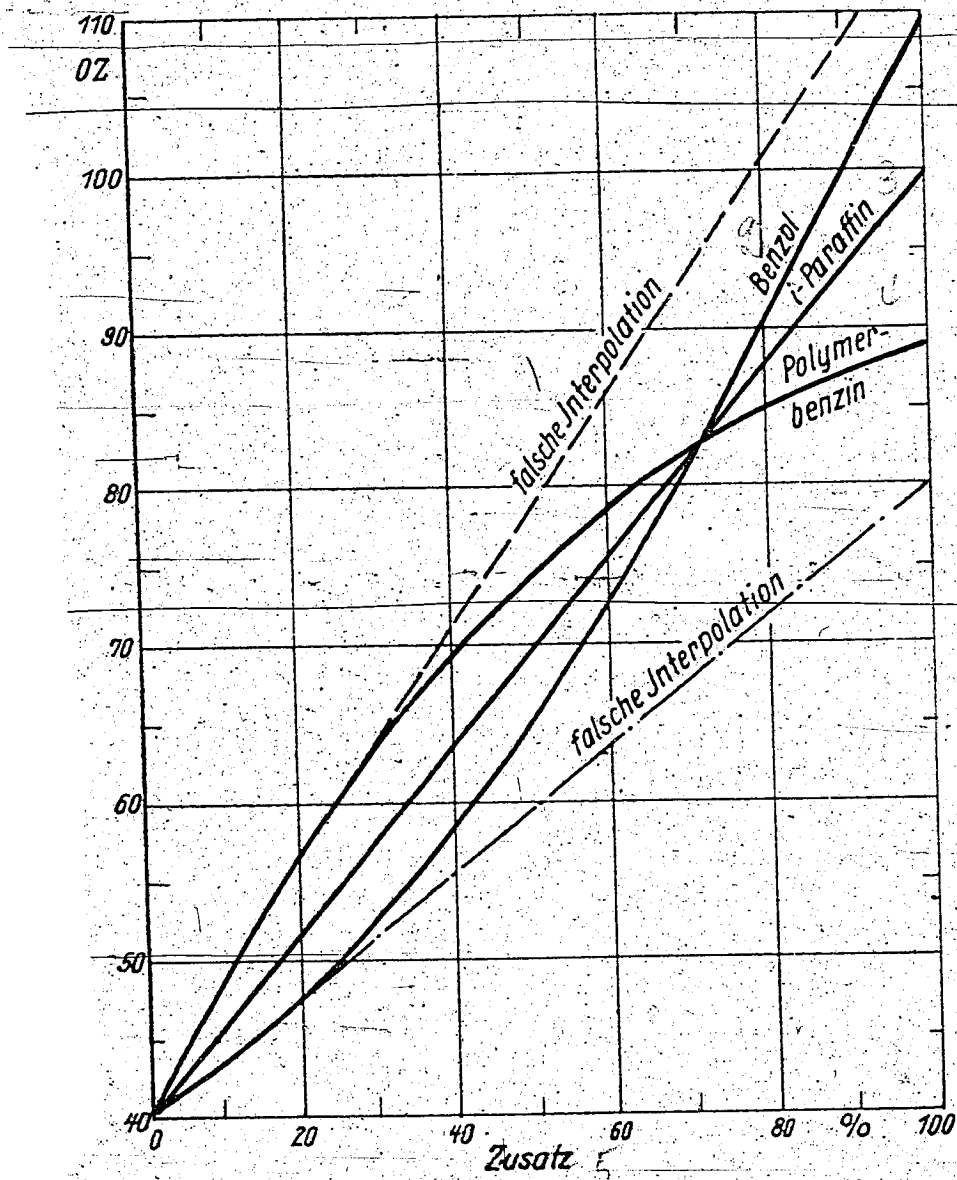


Abb. 1. Mischoktanzahlen

METHANOL

Gewinnung von Methylalkohol

In den Anfängen der chemischen Technik wurde Methylalkohol oder Methanol, CH_3OH , durch trockene Destillation des Holzes gewonnen und als Hauptbestandteil des Holzgeistes isoliert. Die moderne Technik unterwirft Wassergas der Hochdruckhydrierung mit 200 atm. bei 350°C und in Anwesenheit eines Katalysators. Die Umsetzung erfolgt nach der Gleichung:

$$\text{CO} + 2\text{H}_2 = \text{CH}_3\text{OH}.$$

Eigenschaften von Methylalkohol

Der Methylalkohol ist in gereinigtem Zustand eine farblose Flüssigkeit, die in jedem Verhältnis wasserlöslich ist. Die Wichte d_{20} beträgt 0,791, die Refraktion $n_{D,20}$ 1,331, die Dispersion $n_F - n_C$ 0,0054, der Siedepunkt 66°C , der Dampfdruck $0,36 \text{ kg/cm}^2$, die spez. Wärme 0,62 und die Wärmeleitfähigkeit bezogen auf Wasser 27 %. Der untere Heizwert $H_u = 4650 \text{ Cal/kg}$ ist sehr viel niedriger als der von Benzenen ($H_u = 10.350 \text{ Cal/kg}$); da aber der Luftbedarf zu zweckvoller Verbrennung bei Methanol wieder bedeutend niedriger ist als bei Benzenen, nämlich 6,5 kg Luft auf 1 kg Methanol bzw. 14,5 kg Luft auf 1 kg Benzin oder 13,3 kg Luft auf 1 kg Benzol, so stellt sich für Benzin, Benzol und die Alkohole der Gemischheizwert (Heizwert von 1 cbm Treibstoff-Luftgemisch) ziemlich unterschiedslos auf 750 bis 800 Cal. ein. Daraus ergibt sich allerdings augenfällig, daß bei gleicher Leistung der Methanolbetrieb bzw. der Alkoholbetrieb von Kraftfahrzeugmotoren teurer ist, als der Betrieb mit Benzinkohlenwasserstoffen. — Außerordentlich hoch ist die Verdampfungswärme von Methanol mit 260 Cal/kg, gegenüber Benzin mit rund 80 Cal/kg und Benzol 100 Cal/kg; Äthylalkohol zeigt eine Verdampfungswärme von 220 Cal/kg. Durch die hohe Verdampfungswärme tritt im Ottomotor eine wesentliche Abkühlung der angesaugten Luft ein und sie beträgt im theoretischen Treibstoff-Luftgemisch (vgl. Wilke, Oel u. Kohle 1937, 1031) für Benzin 20°C , für Benzol 30°C , für Äthylalkohol 75°C und für Methylalkohol sogar 125°C und im „kalten Motor“ liegt bekanntlich die Ueberlegenheit der Alkoholkraftstoffe im Rennbetrieb. Freilich werden praktisch diese starken Temperatursenkungen nicht erzielt, denn es sind noch die Dampfspannungen der Flüssigkeiten und andere Momente von Einfluß. — Schwierig ist die Gemischbildung von Alkoholkraftstoffen bei tiefen Temperaturen, jedenfalls schwieriger als die von Benzenen. Zahlentafel 8a zeigt die Kraftstoffmengen in kg, die bei verschiedenen Temperaturen von 1 kg Luft aufgenommen werden, Zahlentafel 8b die Sättigungsdrucke in mm Hg.

Zahlentafel 8a
Kraftstoffmengen in kg, die von 1 kg Luft aufgenommen werden (n. Wilke)

Temperaturen	1 Benzin	2 Benzol	4 Aethanol	5 Methanol
-20°C	0,23	0,06	0,02	0,03
0°C	0,35	0,11	0,03	0,06
$+20^\circ \text{C}$	0,60	0,32	0,11	0,17
$+40^\circ \text{C}$	1,05	0,94	0,37	0,65

Zahlentafel 8b
Sättigungsdrucke in mm Hg (n. Wilke)

Temperaturen	1 Benzin	2 Benzol	4 Aethanol	5 Methanol
-20°C	37	12	8	10
0°C	57	25	12	31
$+20^\circ \text{C}$	85	75	40	90
$+40^\circ \text{C}$	140	180	140	260

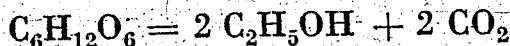
Aus den angegebenen Werten von Zahlentafel 8a kann man aber nicht ohne weiteres einen Schluß auf die Verbrennung ziehen, sondern man muß die bei Sättigung aufnehmbaren Mengen mit jenen vergleichen, die von derselben Luftmenge (z. B. Luftverhältnis $\lambda = 1$) benötigt werden; diese Kraftstoffmengen aber sind von der Temperatur unabhängig und betragen: 0,068 kg Benzin, 0,075 kg Benzol, 0,111 kg Äthanol und 0,155 kg Methanol. Ferner ergeben sich die Temperaturen, unter denen ein theoretisches Treibstoff-Luftgemisch nicht mehr möglich ist, für Benzin zu -28°C , Benzol -6°C , Äthanol $+20^\circ\text{C}$ und Methanol $+17^\circ\text{C}$. Nur oberhalb der angeführten Temperaturen sind also trockene Brennstoff-Luftgemische möglich.

Für das Anlassen wesentlich ist die Verdunstungsgeschwindigkeit, und diese ist wieder für Methanol wesentlich geringer als für Benzin. Trotz niedriger Siedetemperatur des Methanols gehen Verdampfung und Gemischbildung langsamer vor sich als bei Benzinen, was in der Praxis auch zu Startschwierigkeiten in der Kälte führt. Wilke (Oel u. Kohle 1937, 1031) hat die Temperaturen am Ende des Ansaughubes bei Benzin mit 77°C gegenüber Methanol (infolge Verdunstungskälte) mit 46°C gemessen. Im Verhältnis der absoluten Temperaturen ergibt sich: $(273+77):(273+46) = 1,1$, was besagt, daß der Motor bei Methanolbetrieb gegenüber Benzin das 1,1-fache an Gemisch aufnimmt und infolgedessen mehr leistet; das Geheimnis ist lediglich die Mehraufladung von 1 auf 1,1, also um rund 10%. Die Klopfestigkeit von Methylalkohol wird nicht übereinstimmend angegeben, da sie nicht unmittelbar zu messen ist, — sie ist aber sehr hoch. Wilke gibt sie, zufolge Mischwertprüfung im CFR-Motor, mit 135 bis 140 Oktaneinheiten an, die von Äthanol mit OZ 130 und die von Benzol mit OZ 102. Im Klopfverhalten sind die Alkohole, wie auch das Benzol, stärker temperaturabhängig. Die Verdichtungsfestigkeit des Methanols geht bis 1:12 und findet eigentlich nur in der Eignung der Kerzen ihre Begrenzung.

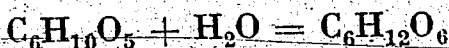
ÄTHANOL

Herstellung von Äthylalkohol

Äthylalkohol, Äthanol, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, entsteht durch Zerfall von Traubenzucker $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$, in dessen verdünnten Lösungen sich Hefe entwickeln läßt; dieser Vorgang der alkoholischen Gärung wird durch die Gleichung veranschaulicht:



Um zu Zucker zu gelangen, verwendet die Landwirtschaft Kartoffelstärke, die moderne Industrie verzuckert die Cellulose des Holzes durch Einwirkung verdünnter Salzsäure unter Druck; in beiden Fällen, d. h. beim Maischen der Kartoffel- und Getreidestärke sowie bei der Holzverzuckerung, läßt sich die Umwandlung von Stärke bzw. Cellulose in Zucker in die Gleichung fassen:



Der in den Gärbottichen in der Maische entstehende Alkohol wird destilliert und durch Rektifikation gereinigt. Die Entfernung des Wassers aus dem Alkohol ist hierbei aber nur bis zu 95,6 % Alkoholgehalt möglich.

Bei Äthylalkohol, der in Betriebsstoffen mitverwendet werden soll, ist aber die Frage der restlosen Entwässerung von grundsätzlicher Bedeutung.

Um diese durchzuführen, sind in der Technik mehrere Verfahren in Gebrauch:

1. Das Azeotropische Verfahren. Alkohol läßt sich, wie schon ausgeführt wurde, durch Destillation nur bis 95,6 % konzentrieren; das Restwasser bildet mit dem Alkohol ein sog. azeotropisches Gemisch. Unter Azeotropie versteht man die bei Flüssigkeitsgemischen bestimmter Zusammensetzung auftretende Erscheinung eines konstanten Siedepunktes, der entweder niedriger oder höher liegt als der der Bestandteile. Das binäre Gemisch Alkohol-Wasser von obiger Zusammensetzung, d. h. 95,57 % Alkohol mit 4,43 % Wasser siedet konstant bei 78,15° C, während der Siedepunkt des absoluten Alkoholes bei 78,3° C siedet. Setzt man diesem System nun etwas Benzol zu, so entsteht mit dem ternären Gemisch: 18,5 % Alkohol, 7,4 % Wasser, 74,1 % Benzol ein neues azeotropisches Gemisch, das konstant bei 64,85° C siedet und infolgedessen bei dieser Temperatur durch Destillation abgetrennt werden kann. Es verbleibt nun ein azeotropischer Rest: Alkohol-Benzol, der konstant bei 68,25° C siedet und abgeschieden werden kann, worauf wasserfreier Alkohol mit Kp. 78,3° C zurückbleibt. Da Trichloräthylen in ähnlicher Weise zur Bildung azeotropischer Gemische neigt, kann es in gleicher Eigenschaft zur Entwässerung von Alkohol verwendet werden.

2. Beim Hiag-Verfahren fließt in einer mit Raschig-Ringen befüllten Kolonne die flüssige Schmelze von alkoholischen K-Na-azetat den Spritdämpfen entgegen und entzieht diesen das Wasser vollends. Die dann wässrige Salzlösung wird im Regenerator auf 300° C erhitzt und entwässert.

3. Beim Kalk-Druck-Verfahren (Merck, Darmstadt) erfolgt die Entwässerung mit gebranntem Kalk unter Druck und

4. beim neuesten Gips-Verfahren (IGF) wird Gips bei 160° C völlig entwässert; er entzieht dann dem Alkohol sofort das Wasser unter Bildung eines nicht erhärtenden Halbhydrates, das leicht regenerierbar ist.

Eigenschaften von Äthylalkohol

Der wasserfreie Äthylalkohol zeigt folgende Kennzahlen: Wichte $d/15$ 0,794; Siedepunkt 78,3° C, Refraktion $n_D/20$ 1,3619, Dispersion $n_F - n_C$ 0,00611, Dampfdruck 0,18 kg/cm² (40° C), spez. Wärme 0,61, Oberflächenspannung b. 20 C . . 22 Dyn/cm und Wärmeleitfähigkeit 30,1 % des Wassers. Der untere Heizwert beträgt 6300 Cal/kg bzw. 5100 Cal/Liter; bezüglich des geringeren Wärmeinhaltes gegenüber den Benzinen gilt sinngemäß das unter Methanol bereits Mitgeteilte. Der Erstarrungspunkt von abs. Äthanol ist -120° C. — Mit zunehmendem Wassergehalt steigt die Wichte

des Alkohols, indessen nicht linear, da bekanntlich beim Mischen mit Wasser unter Erwärmung erhebliche Volumenkontraktionen auftreten, die auf der Bildung von Hydraten beruhen; beim Mischverhältnis 1 Mol Alkohol zu 3 Mol Wasser beträgt die Zusammenziehung sogar 3,7%.

Zahlentafel 9

Die Wichte d/15 und die Prozentigkeit von Aethylalkohol-Wassermischungen, daneben auch Methylalkohol-Wassermischungen

d/15	Aethanol		Methanol	d/15	Aethanol		Methanol
	Gew. %	Vol. %			Gew. %	Gew. %	
0,794	100	100	—	0,835	85,41	89,79	86,16
0,795	99,76	99,86	—	0,840	83,43	88,23	84,29
0,796	99,44	99,66	100	0,845	81,43	86,63	82,39
0,797	99,11	99,46	99,82	0,850	79,40	84,97	80,47
0,798	98,79	99,26	99,47	0,855	77,35	83,27	78,51
0,799	98,46	99,05	99,11	0,860	75,29	81,52	76,54
0,800	98,13	98,84	98,75	0,865	73,21	79,73	74,49
0,801	97,80	98,63	98,39	0,870	71,12	77,90	72,48
0,802	97,47	98,42	98,03	0,875	69,01	76,02	70,38
0,803	97,13	98,20	97,67	0,880	66,89	74,11	68,25
0,804	96,79	97,99	97,31	0,885	64,75	72,15	66,09
0,805	96,46	97,76	96,96	0,890	62,61	70,16	63,86
0,806	96,11	97,54	96,60	0,895	60,45	68,12	61,65
0,807	95,77	97,31	96,25	0,900	58,27	66,03	59,36
0,808	95,43	97,08	95,89	0,910	53,88	61,73	54,64
0,809	95,08	96,85	95,54	0,920	49,39	57,21	49,84
0,810	94,73	96,61	95,16	0,930	44,75	52,39	44,49
0,812	94,03	96,13		0,940	39,86	47,18	
0,814	93,31	95,63		0,950	34,56	41,33	32,95
0,816	92,58	95,13		0,960	28,52	34,47	26,44
0,818	91,97	94,61		0,970	21,32	26,03	19,78
0,820	91,13	94,09	91,60	0,980	13,08	16,14	12,27
0,825	89,26	92,72	89,90	0,990	5,76	7,18	5,72
0,830	87,35	91,29	87,97	0,999	0,53	0,67	0,55

Als „Wasserwert“ bezeichnet Dietrich (ATZ 1930, Nr. 33) die Anzahl ccm Wasser, die 100 ccm eines Benzin-Alkohol-Gemisches zugesetzt werden können, um eben eine Trübung und damit Entmischung hervorzurufen. Zahlentafel 10 enthält die bestehenden Grenzwerte: Alkohol-Benzin-Gemisch und Wasserverträglichkeit:

Zahlentafel 10

% Benzin	100	95	90	85	80	75	70
% Alkohol abs.	0	5	10	15	20	25	30
% Wasser	0	0,15	0,28	0,71	1,20	2,54	5,22

Dieser Aufstellung ist ohne weiteres zu entnehmen, daß die alkoholreichen Benzingemische nicht so wasserempfindlich sind wie die alkoholarmen Gemische. Sobald Benzol in das Dreistoffgemisch eintritt, wirkt es als „Lösungsvermittler“ und der Alkohol kann nun ohne Trübung des Gemisches noch wasserreicher sein; wassergetrübte Benzin-Alkoholgemische

lassen sich unter Benzolzusatz ohne weiteres klären; freilich besteht dann bei Temperatursenkung wieder die Gefahr der Entmischung. Beispielsweise sei angeführt, daß 80 % Benzol 20 % Alkohol, 87%ig blank aufnehmen, 70 % Benzol sogar 30 % Alkohol, nur 83%ig!

Die Kältebeständigkeit von Benzin-Alkohol-Gemischen, die im praktischen Motorenbetrieb von entsprechender Bedeutung ist, steigt mit der Konzentration des Alkohols, ist aber auch von der Konstitution des Benzins abhängig. Nach Hubendick (Stockholm) bewegt sich die Kältefestigkeit von 97,5%igem Äthylalkohol in Benzin-Spritgemischen (stets mit 20%igem Spritgehalt) zwischen $+10/-15^{\circ}\text{C}$, bei 98%igem Alkohol zwischen $+5/-28^{\circ}\text{C}$, bei 98,5%igem Alkohol zwischen $-5/-38^{\circ}\text{C}$, bei 99%igem Alkohol zwischen $-20/-50^{\circ}\text{C}$ und bei 99,5%igem Alkohol zwischen $-28/-50^{\circ}\text{C}$.

Die Klopffestigkeit des Äthylalkohols ist außerordentlich hoch und wird im allgemeinen mit OZ 130 angegeben; in vielen Fällen ist aber der Wirkungswert des Alkohols in Gemischkraftstoffen so beträchtlich, daß sich für Äthylalkohol eine OZ bis zu 200 errechnen würde. Bezüglich der Temperaturabhängigkeit der Kompressionsfestigkeit von Alkohol-Gemischkraftstoffen gehen die Meinungen noch auseinander. Kamm (VDI 1934, 851) bemerkt, daß Alkohol die zwei- bis zweieinhalbfache Klopffestigkeit von Benzol habe und sagt wörtlich, daß „auch bei hohen Temperaturen, bei denen die Klopffestigkeit des Benzols abnimmt, Alkohol noch klopffest ist“. Dementgegen vertritt Philippovich (Oel u. Kohle 1934, 531) den Standpunkt, daß bei hohen Betriebstemperaturen, wie sie in Flugmotoren mit Luft- oder Glykol-Heißkühlung gegeben sind, die Wirkung des Alkohols als Klopfbremse doch sehr merklich abnimmt; er zeigt in einem Diagramm ein Flugbenzin mit OZ 100 bei 100°C , dessen Klopffestigkeit bei 150°C nur mehr OZ 91,5 beträgt, und daneben ein verspritetes Flugbenzin mit OZ 101 bei 100°C und OZ 92,5 bei 150°C ; ersichtlich ist daraus, daß die Klopffestigkeit aller Kraftstoffe mit steigenden Betriebstemperaturen nicht unerheblich abnimmt.

Als Alkohol-Gemisch-Kraftstoffe sind folgende Mischungen bekannt geworden, die sich in dieser Zusammensetzung auch motorisch bewährten:

- 50 % Benzol mit 25 % Tetralin und 25 % Sprit.
- 20 % Benzol (etwas Tetralin) und 80 % Sprit.
- 57 % Benzol, 9 % Tetralin und 34 % Sprit.
- 30 % Benzol, 5 % Äther und 65 % Sprit („Monopolin“ in ältester Form).
- 33,5 % Benzin, 3 % Äther und 63,5 % Sprit („Monopolin“ in alter Form).
- 30 % Benzin, 20 % Benzol und 50 % Sprit („Monopolin“ extra).
- 50 % Benzin mit 50 % Sprit (französ. „Carburant national“) und
- 75 % Benzin mit 25 % absol. Alkohol (schwed. „Lättbentyl“ n. Hubendick).

Eine auffällige Erscheinung ist die Tatsache, daß durch Alkoholzusatz zu Benzin deren stetiger Siedeverlauf durch einen doppelten Knick in der Siedekurve gestört wird, wie dies aus Abb. 2 ersichtlich wird. in der

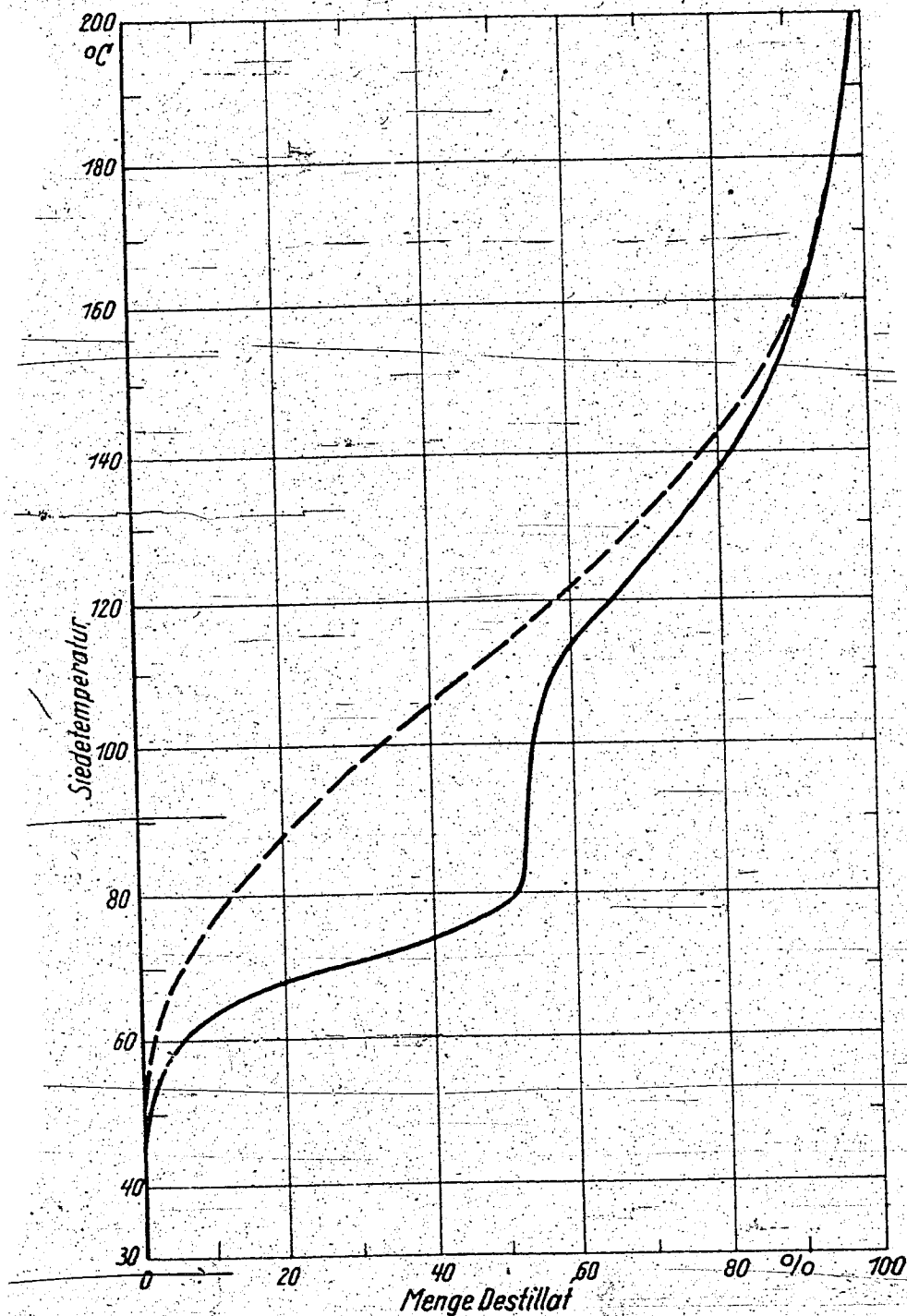


Abb. 2. Siedeverlauf von spritfreiem und verspritztem Benzin

ein durchschnittliches Autobenzin (gestrichelte Kurve) spritfrei und nach Zusatz von 20% Alkohol (ausgezogene Kurve) zu sehen ist. Die Erklärung für diese Erscheinung ist offensichtlich; der Alkoholgehalt bewirkt im unteren Ast der Siedekurve bis in den Bereich von 80° C Siede-

verzug, nach Abdestillieren der letzten Alkoholreste schnell die Temperatur hoch und im letzten Teil der Siedekurve nimmt diese den erwarteten Verlauf eines spritfreien Benzins. Sicher ist auch, daß im unteren Siedeast das Abdestillieren azeotropischer Benzin-Alkohol-Gemische zum Ausdruck kommt. Im sog. „Dreier-Gemisch“ Benzin-Benzol-Alkohol wird diese Beeinflussung der Siedekurve komplizierter, da sich hierbei nun mehrere azeotropische Gemische zur Geltung bringen.

Azeotropische Gemische

In Zahlentafel 11a sind die konstanten Siedepunkte bekannter Zweistoff-Mischungen (binäre Systeme), in Zahlentafel 11b die konstanten Siedepunkte bekannter Dreistoff-Mischungen (ternäre Systeme) aufgenommen, als Auszug der Angaben von H. Gnam, Die Lösungsmittel (Wiss. Verlags-GmbH., Stuttgart 1941). — Die den jeweiligen Stoffen beigeclammerten Werte sind deren Kochpunkte in reinem Zustand, das Mengenverhältnis in den Gemischen ist in Gewichtsprozenten angegeben, resultierend der Siedepunkt des azeotropischen Gemisches.

Zahlentafel 11a

Konstante Siedepunkte bekannter Zweistoff-Mischungen

n-Hexan (69): Benzol (80)	81:19	68,9° C
„ : Chloroform (61)	28:72	60,0
„ : Aethylalkohol (78)	79:21	58,7
„ : Isopropylalkohol (82)	78:22	61,0
„ : Methanol (65)	73:27	50,0
n-Heptan (96): Methanol (65)	38:62	60,5
„ : Aethanol (78)	52:48	72,0
Cyklohexan (81): Benzol (80)	45:55	77,8
„ : Methanol (65)	63:37	54,2
„ : Aethanol (78)	70:30	64,9
Benzol (80): Methanol (65)	60:40	58,3
„ : Aethanol (78)	68:32	68,2
„ : Isopropylalkohol (82)	67:33	71,9
Toluol (111): Aethanol (78)	32:68	76,7
„ : Isopropylalkohol (82)	31:69	80,6
Tetrachlorkohlenstoff (77): Methanol (65)	79:21	55,7
„ : Aethanol (78)	84:16	64,9
Trichloraethylen (87): Methanol (65)	64:36	60,2
„ : Aethanol (78)	73:27	70,9
Methanol (65): Aceton (56)	86:14	55,7
Aethanol (78): Wasser (100)	95,6:4,4	78,15
n-Propylalkohol (97): Wasser (100)	72:28	87,7
i-Propylalkohol (82): Wasser (100)	88:12	80,4
Aether (35): Aethylalkohol (78)	40:60	74,8
Dioxan (100): Wasser (100)	80:20	87,0

Zahlentafel 11b

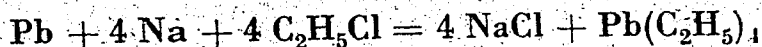
Konstante Siedepunkte bekannter Dreistoff-Lösungen

Aethanol (78): Benzol (80): Wasser (100)	23:54:23	64,9° C
„ : Tetrachlorkohlenstoff (77): Wasser (100)	23:58:19	61,8
„ : Trichloräthylen (87): Wasser (100)	41:38:20	67,3
Isopropylalkohol (82): Benzol (80): Wasser (100)	19:74:7	66,5

ETHYLFLUID

Bleitetraäthyl

Bleitetraäthyl $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ wird durch Umsetzung einer Blei-Natrium-Legierung mit Äthylchlorid (oder Äthylbromid) und darauffolgender Destillation mit Wasserdampf gewonnen:



Es bildet eine ölige, farblose Flüssigkeit von süßlichem, aber widrigen Geruch, zeigt Wichte $d/20$ 1,655 und Siedepunkt 200°C , ist aber nicht unzersetzt destillierbar. Der Erstarrungspunkt liegt bei -156°C . Da Bleitetraäthyl ohne Zusätze zu Bleioxyd verbrennt (Schmelzpunkt 900°C) und dieses im Motorenbetrieb sehr störend wirkt, verwendet man dieses Produkt als Klopfbremse oder „Antiklopfstoff“ nicht für sich allein, sondern in Mischung mit anderen Stoffen, die die Verbrennungsprodukte weniger schädlich gestalten. Eine derartige Kombination ist das

Ethylfluid

Nach den Angaben der Ethyl GmbH., Berlin NW 7, wird Ethylfluid in Deutschland in zwei Sorten hergestellt: „I-T Fluid“ für Flugkraftstoffe und „Q-Fluid“ für Autobenzine. Die Zusammensetzung ist:

	I-T Fluid (für Flugbenzine)	Q-Fluid (für Autobenzine)
Gew.-% Bleitetraäthyl (Tetra Ethyl-Lead pure = TEL)	61,42	63,30
Gew.-% Aethylendibromid	35,68	25,75
Gew.-% Aethylendichlorid	—	8,72
Gew.-% Farbstoff, Petroleum und sonstige Zusätze	2,90	2,23
Wichte $d/20$	1,755	1,671
Erstarrungspunkt	$-10,5^\circ \text{C}$	-23°C
Flammpunkt	über 110°C	

Der Zusatz des Äthylendibromids bzw. -chlorids erfolgt mit der Absicht, als Verbrennungsprodukt Bleibromid (Schmelzpunkt 380°C) bzw. Bleichlorid zu erhalten, die den Auspufforganen weniger schädlich sind als Bleioxyd.

Bleitetraäthyl und ebenso Ethylfluid, wie auch andere organische Bleiverbindungen sind außerordentlich giftig, und es ist deshalb im Umgang mit diesen Stoffen äußerste Vorsicht am Platze. Personen, die mit der „Ethylierung“ von Ottokraftstoffen beschäftigt werden, müssen sich durch Sondergasmasken und Gummianzüge und -handschuhe schützen. Auch bei der starken Verdünnung, mit der TEL (Bleitetraäthyl) in Ottokraftstoffen, sofern sie „verbleit“ sind, vorkommt, ist Reinhalten der Hände besonders vor Mahlzeiten dringend geboten.

TEL-Wirkung und Verbleiung

Die Wirkung von Bleitetraäthyl (TEL) als Klopfbremse in Ottokraftstoffen ist außerordentlich intensiv. In Deutschland ist als Höchstgrenze für verbleite Autobenzine ein Zusatz von 0,4 ccm TEL je Liter Benzin vorgeschrieben. Diese Menge entspricht einem Zusatz von 0,632 ccm Ethylfluid (Q-Fluid) bzw. 1,056 g Q-Fluid je Liter Ottokraftstoff, und es werden infolgedessen zur maximalen Verbleiung von 100 Liter Benzin nur 105,6 g, zur Verbleiung von 1 cbm Benzin rund 1 kg Ethylfluid (Q-Fluid) benötigt. In vielen Fällen genügt zur Herstellung klopfester Autobenzine, deren

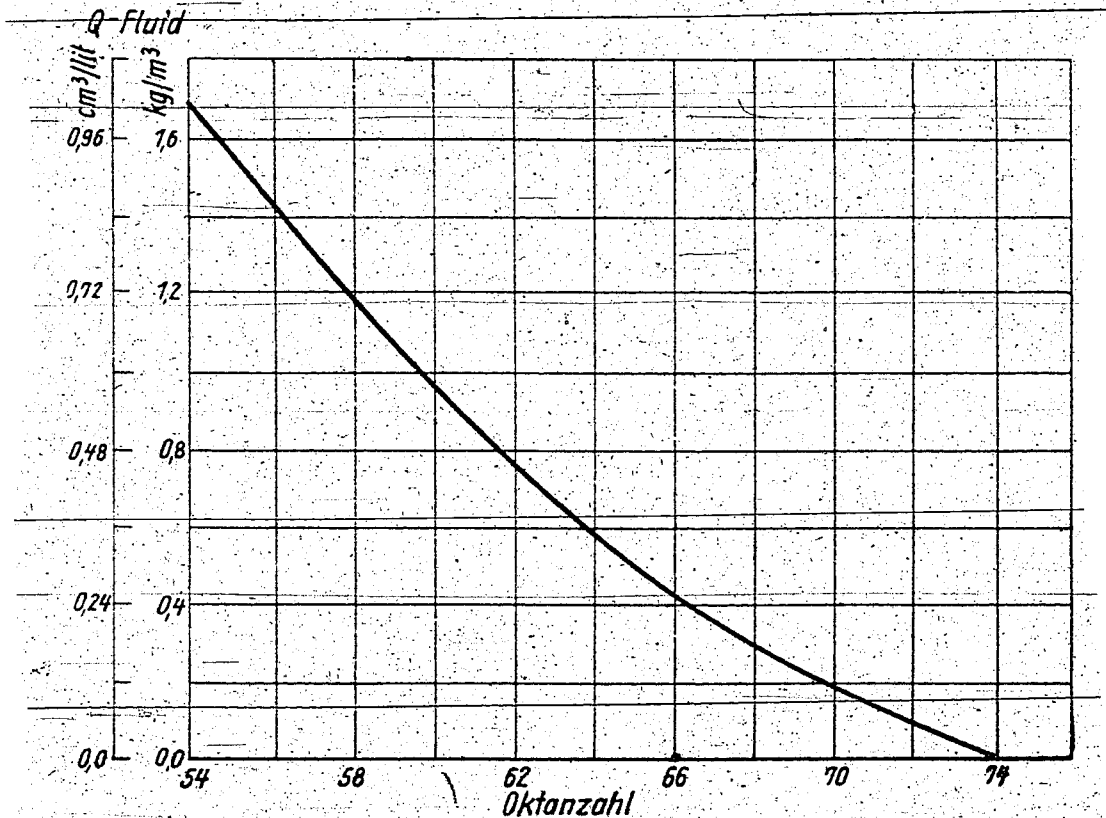


Abb. 3. Q-Fluid Zusatz zu klopfenden Benzinen zwecks Herstellung von OZ 74

OZ für Deutschland derzeit mit 74 festgelegt wurde, die Benutzung des Diagramms in Abb. 3. Dem Diagramm ist ohne weiteres zu entnehmen welche Menge an Q-Fluid den Benzinen von unzureichender Klopfestigkeit (OZ 54—70) zuzusetzen ist, um Ottokraftstoff mit OZ 74 herzustellen. Das Diagramm berücksichtigt nicht den Umstand der verschiedenen Bleiempfindlichkeit der Benzine, wovon nachfolgend noch die Rede ist.

Ethylfluid wird in stabilen Eisentrommeln mit Sicherheitsverschluß geliefert. Zur „Verbleiung“ von Benzinen dürfen nur ortsfeste oder transportable Anlagen benutzt werden, deren Armaturen dem gedachten Zwecke dienen und nach Verschraubung sicher abdichten. Die Eisentrommeln mit Ethylfluid werden von der Waage aus derart abgeschlaucht, daß eine Saugpumpe mit dichtem Faßanschluß die Fässer entleert und dem Behälter

mit dem zu verbleienden Benzin das Ethylfluid zuführt. Nach dem richtig dosierten Zusatz ist es, zwecks gleichmäßiger Verteilung und Auflösung von Ethylfluid in Benzin erforderlich, daß die gesamte Menge des verbleiten Benzins mehrfach im Kreislauf umgepumpt wird.

Ethylfluid ist im Naturzustand von rotbrauner Farbe. Um aber die verbleiten Benzine zu kennzeichnen, wird das Ethylfluid vielfach intensiv blau oder grün gefärbt, so zwar, daß sich die Färbung dem verbleiten Benzin unverkennbar mitteilt. Bei Flugbenzinen ist eine Verbleiung bis zu 1,2 ccm TEL/lit. üblich, je nach der zu erzielenden Klopfestigkeit. Eine übermäßige Verbleiung wirkt sich für die Auspufforgane der Motoren schädlich aus; es treten dann Korrosionen an Ventil und Ventilsitz auf und Bleioxybromid kann Schluß an den Zündkerzen und Korrosion an den Elektroden bewirken. Auch bei normalem Betrieb mit Bleibenzin findet man nach längerer Zeit an den kalten Teilen des Motorenzylinders, insbesondere der Einlaßseite, einen graugelben Belag, der in den heißeren Zonen in braune und rötliche Färbung übergeht. In Automotoren sind an den Auslaßventilen bei Vollgas Temperaturen bis 800° C anzunehmen, während bei Ueberhitzung durch unzureichendes Ventilspiel und damit ungenügender Wärmeableitung Ventilverbrennung zu erwarten ist. Nickelstahl als Werkstoff für Ventile beginnt bereits bei 600° C zu verzundern; der für Bleibenzinbetrieb genügend korrosionsfeste Werkstoff ist Sil-Chrom-Stahl. In neuester Zeit werden Natrium-gefüllte Auslaßventile als besonders geeignet in Vorschlag gebracht. — Widmaier u. Nenninger (Kraftstoff 1941, 258) finden bei der Verbrennung von Bleibenzinen am Kolbenboden und im Zylinderkopf gelbliche Kriställchen von Bleibromid, beobachteten aber, daß diese Abscheidungen ohne Mitwirkung von Wasser nicht korrodieren; bei Vorhandensein von Wasserdampf werden Zink, Aluminium und Aluminium-Legierungen merklich angegriffen. Zahlentafel 12 bringt einen Auszug der erwähnten Arbeit, die Korrosion als Abnahme der Metallproben in Gewichtsprozenten nach 24stündiger Einwirkung von Bleibromid mit Benzin, mit und ohne Feuchtigkeitseinfluß.

Zahlentafel 12

Bleikorrosion von Zn- und Al-Legierungen, 24-Std.-Versuche (Widmaier u. Nenninger)

	Cu	Zn	Al	Al, Cu, Ni, Mg	Al, Cu, Mg	Al, Si	Al, Si, Cu, Mg, Ni, Fe	Mg, Mn, Ce
PbBr ₂ + Benzin, trocken	0,0	4,3	2,1	0,2	0,2	0,5	0,4	0,3
PbBr ₂ + Benzin, feucht	0,1	8,7	4,5	3,3	0,9	2,0	1,9	8,4

Die Bleiempfindlichkeit bzw. Bleiempfanglichkeit von Benzinen zeigt nicht unerhebliche Unterschiede; die Bleiempfindlichkeit von Paraffinen und Naphthenen ist stark, die von Olefinen und Aromaten beträchtlich geringer und ebenso stören Schwefelverbindungen. Die Bleiempfindlichkeit, gemessen an der Oktanzahlsteigerung, läßt sich ungefähr angeben:

bei	OZ-Steigerung nach Zusatz von		
	0,2	0,4	0,6 ccm TEL/lit.
straight-run Benzinen	10	15	18
Crack-Benzinen	5	8	9
Reform-Benzinen	5	10	13

Um zu zeigen, wie sich Schwefelgehalt und Menge an ungesättigten Verbindungen in den verschiedenen Benzinen auf deren Bleiempfindlichkeit (Δ oz) auswirken, kann überschlägig bei einem 0.05 Vol%igen TEL-Zusatz angegeben werden:

Destillatbenzine mit JZ unter 20 Δ OZ 12—20, Spaltbenzine mit JZ cca. 120 Δ OZ 10, jedoch mit JZ 150—160 nur Δ OZ 7—8, Fischer-Tropsch-Benzine mit JZ 50—60 Δ OZ 20—23, aber mit JZ cca. 120 nur Δ OZ 14. Bei den Destillatbenzinen ist der Schwefelgehalt normalerweise, entsprechende Reinigung vorausgesetzt, unter 0.02 % und in diesem Falle gilt die obengemachte Angabe einer Bleiempfindlichkeit Δ OZ 12—20. Bei Destillatbenzinen mit Schwefelgehalt zwischen 0,02—0,1 % ist Δ OZ nur 10—13. Auch bei den Spaltbenzinen kann man unterscheiden in solche mit Schwefelgehalt unter 0,1 % und Δ OZ 7—14 und solche mit 0,1—1 % Schwefel und Δ OZ 5—10.

Neuerdings wird die Bleiempfindlichkeit als Produkt von OZ des Grundbenzins (OZ_0) und Oktanzahl-Steigerung ($OZ_{Pb} - OZ_0$), dividiert durch einen Korrektionsfaktor (k) zum Ausdruck gebracht; k ist von der Höhe der Verbleiung abhängig.

$$\text{Bleiempfindlichkeit} = \frac{OZ_0 \cdot (OZ_{Pb} - OZ_0)}{k}$$

k beträgt je nach Bleizusatz:

Werte für k	25	43	56	67	75	82	93	100	106	111	116	120	124
ccm TEL/lit.	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,8	1,0	1,2	1,4	1,6	1,8	2,0

Die Bleiempfindlichkeitswerte üblicher Kraftstoffe liegen gemäß dieser Nomenklatur zwischen 8 (Olefine, Aromaten) und 13 (Paraffine).

Um den Verlauf der Kurven verbleiter Benzine geradlinig zu gestalten (Singer, Öl u. Kohle 1941, 804), wurde in Oppau ein Liniennetz (Abb. 4a) entwickelt, das auf der Ordinate in linearem Maßstab die Oktanzahl trägt, auf der Abszisse in einem sich verjüngenden Maßstab die ccm Bleitetraäthyl je Liter. Diese Darstellung ist gefälliger als eine in USA. heute übliche „Ethyl Blending Chart“, die auf Arbeiten von Hebl und Rendel (IPT 1932, 187 und Ind. Eng. Chem., Analyt. Ed. 1933, 187 und 1939, 863) zurückgeht. Die Amerikaner bezeichnen die Steilheit der Klopfestigkeitskurve als Bleiempfindlichkeit (PbE) und drücken sie als Quotient: Steigerung des kritischen Verdichtungsverhältnisses ($\Delta \epsilon$) durch 0,75 mal Anzahl (n) der ccm Bleitetraäthyl je USA.-Gallone aus, also

$$(PbE) = \Delta \epsilon / 0,75 n$$

Die Werte dieses Quotienten sind für Blei-empfindliche Destillatbenzine und für Leichtbenzine 1 bis 1,6, für weniger Blei-empfindliche Benzine mit 0,75 bis 1 anzugeben. Um diese Bleiempfindlichkeitskurven geradlinig auszustrecken und dadurch miteinander besser vergleichen zu können, ist in der erwähnten „Ethyl Blending Chart“ der Maßstab der OZ mit abnehmen-

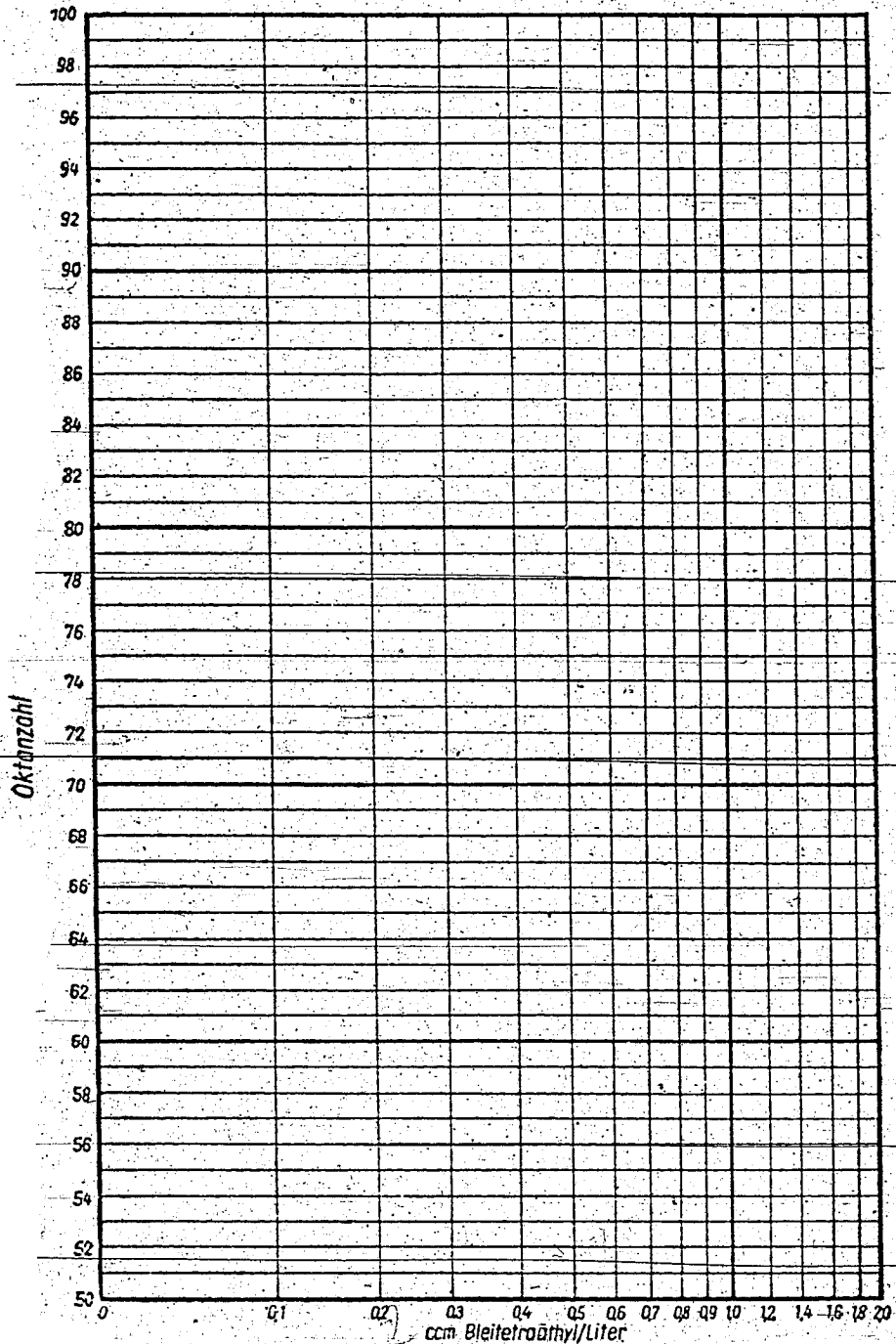


Abb. 4a. Oppauer Liniennetz

der OZ verjüngt, während sich die Linien für den Bleizusatz (ccm TEL je Gallone) schräge durch das Feld ziehen; außerdem trägt diese Verbleiungskarte noch eine Zahlenleiste für die Bleiempfindlichkeit.

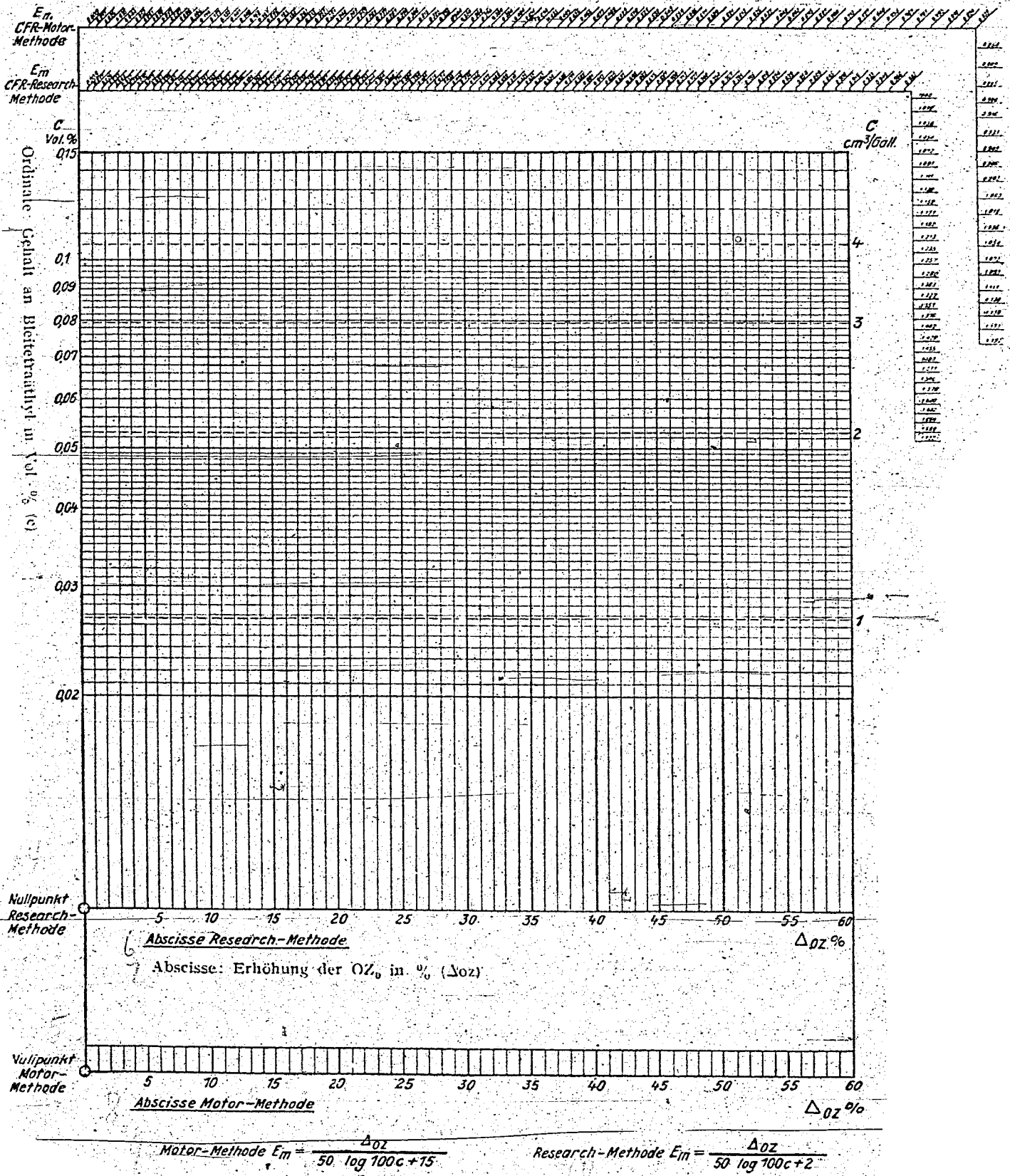
Wertvoll sind die jüngsten Arbeiten Hammerichs (Öl u. Kohle 1942, 1275); der darauf hinweist, daß das Verhalten der Kraftstoffe gegenüber Bleitetraäthyl einfachen mathematischen Beziehungen unterliege; die prozentuale Zunahme der Grund-Oktanzahl ($\Delta \text{oz } \%$) und der Bleigehalt (c) stehen in logarithmischem Verhältnis zueinander. Daraus läßt sich mathematisch die Bleiempfindlichkeit (E_m) ableiten und ein logarithmisches Diagramm entwickeln, das auf der Ordinate in logarithmischer Teilung den Bleigehalt c in Vol.-Prozenten, auf der Abszisse in metrischer Teilung die Oktanzahlsteigerung ($\Delta \text{oz } \%$) trägt. Außerdem dienen zwei Nullpunkte für die OZ nach der Research- und Motormethode, sowie zwei Zahlenleisten für E_m der linearen Bestimmung der Bleiempfindlichkeit. Mit Hilfe dieses Diagramms von Hammerich (Abb. 4b) ist es auf sehr einfache Weise auch möglich, die Klopfestigkeit von Kraftstoffen mit OZ über 100 einwandfrei zu interpolieren.

$$\text{Für die CFR-Research-Methode ist } E_m = \frac{\Delta \text{ oz}}{50 \lg 100 C + 2}$$

$$\text{Für die CFR-Motor-Methode ist } E_m = \frac{\Delta \text{ oz.}}{50 \lg 100 C + 15}$$

$\Delta \text{ oz}$ ist die prozentuale Erhöhung der ursprünglichen Oktanzahl, c der prozentuale Bleigehalt (Vol.-% TEL).

In diesem Zusammenhange sind Messungen der Bleiempfindlichkeit an reinen Kohlenwasserstoffen durch Campbell und Mitarbeiter (Ind. Eng. Chem. 1935, 593) von Interesse. Das Maß der Bleiempfindlichkeit ist hier allein die Steigerung des kritischen Verdichtungsverhältnisses ($\Delta \epsilon$) in einem Einzylinder-Prüfmotor durch den Zusatz von 1 ccm TEL je USA.-Gallone. Die von diesen Forschern an den einzelnen Kohlenwasserstoffen festgestellten Werte der Bleiempfindlichkeit ($\Delta \epsilon$) schwanken sehr und sind nicht in allen Fällen zu erklären, lassen aber in den einzelnen Kohlenwasserstoffgruppen dennoch bemerkenswerte Unterschiede erkennen. $\Delta \epsilon$ zeigt für n-Paraffine mittlere Werte von 0,2 bis 0,3, für i-Paraffine ist $\Delta \epsilon$ mit 0,3 bis 0,9 merklich höher; $\Delta \epsilon$ der Olefine liegt zwischen 0,25 bis 0,8 und bei den Naphthenen dominiert das Cyklopentan mit einem Wert von 2,7, während die seitenketten-substituierten Cyklohexane mit $\Delta \epsilon$ 0,10 bis 0,15 ziemlich bleiunempfindlich sind. Bei den Aromaten sind die einfachen Ringkörper (Benzol, Cyklopentadien, Inden) bekannt bleiunempfindlich bzw. sie zeigen für $\Delta \epsilon$ negative Werte, aber hier sind die seitenketten-substituierten Benzolkerne (Äthylbenzol, Methylisopropylbenzol, Amylbenzol) mit $\Delta \epsilon$ 1 bis 2 in hohem Maße bleiempfindlich.



c Vol. %	50 log 100c	c Vol. %	50 log 100c	cm ³ /in US-Gaßmaß	c Vol. %	50 log 100c
0.02	15.05	0.07	42.25	0.5	0.032	6.0
0.03	23.85	0.08	45.15	1.-	0.044	20.1
0.04	30.10	0.09	47.70	2.-	0.0530	36.2
0.05	34.95	0.10	50.00	3.-	0.0783	45.0
0.06	38.90	0.11	52.10	4.-	0.1057	51.2
		0.12	53.95			

Abb. 4b. Mathem. Bleiempfindlichkeit (n. Hammerich)

Andere Antiklopfmittel

Andere Antiklopfmittel sind nach Charch, Mack und Boord (Ind Eng. Chem. 1926, Nr. 4) in Prozent des Wirkungswertes von Bleitetraäthyl: Bleitetra-phenyl 59 %, Bleidiphenyldimethyl 97 %, Bleidiäthylchlorid 67 %, Bleidiphenyldiäthyl 93,5 %, Bleitrixylo 64,7 %, Wismuttriphenyl 18,2 %, Wismuttrimethyl und -triäthyl 20,2 %.

In einer neueren Arbeit geben Midgley und Boyd (Chem. Ztg. 1936, 945) über die relative Wirksamkeit verschiedener Antiklopfmittel folgende Aufstellung: Benzol 1, Toluol 1,1, Xylol 1,2, Aethanol 1,9, Anilin 11,5, Toluidin 11,9, Xylidin 12, Tetraäthylzinn 20,4, Diäthylselenid 62,5, Diäthyltellurid 250, Eisencarbonyl (Motyl der IGF.) 250, Nickelcarbonyl 277 und Bleitetraäthyl 528. — Die meisten Zusätze der genannten Art haben praktisch keine Bedeutung erlangt. Mit 3,5 % Anilin erhöht man die Klopfestigkeit der Benzine durchschnittlich um 10 OZ.

FLUGBENZINE

Die besonderen Anforderungen, die bezüglich verschiedener Eigenschaften, so insbesondere Kompressionsfestigkeit, Stabilität und Kälteverhalten, an Flugkraftstoffe gestellt werden, machen es notwendig, diese auf besondere Art zusammenzusetzen. Es ist deshalb auch gerechtfertigt, den Flugbenzinen ein eigenes Kapitel zu widmen, um ihre Eigenheiten kurz zu skizzieren. Selbstverständlich sind in der Kriegszeit alle Mitteilungen streng vermieden, die auf die Zusammensetzung und Eigenschaften deutscher Flugkraftstoffe Bezug nehmen; dafür sind ausländische Mitteilungen über ausländische Flugkraftstoffe, soweit diese dem Verfasser bis in letzte Zeit zugänglich waren, in diesem Abschnitt verwertet.

Das Grundbenzin

Schon das „Grundbenzin“ als Basis für Ottokraftstoffe im Flugbetrieb bedarf besonderer Auswahl; kloppfreudige straight-run Benzine und instabile Spaltbenzine scheiden von vorneherein aus. Ueblicherweise bilden Destillatbenzine von besonderem Raffinationsgrad und besonderer Urnatur mit entsprechender Klopfestigkeit von OZ 65 bis 76, zumeist OZ 70 bis 76, die Benzingrundlage; es ist offensichtlich, daß in solchen Destillatbenzinen Isoparaffine und Naphthene vorherrschen, wenn gleichzeitig besondere Stabilität derselben gewährleistet sein soll. Einige Kennzahlen solcher Grundbenzine sind in Zahlentafel 13 enthalten:

Der Dampfdruck solcher Grundbenzine soll 7—7,5 lbs/squ. inches, d. i. 0,5 kg/cm² nicht übersteigen; diese Benzine müssen also — und das zeigt auch die Siedekurve — frei sein von Naturgasolin, das zwar kloppfest ist, aber einerseits die Dampfblasenbildung, andererseits die Gefahr der Vergaser-Vereisung begünstigen würde. Der Gehalt an Gesamtschwefel soll

unter 0,1 % sein, meist sogar unter 0,05 %, die Menge an Aromaten und Ungesättigten bewegt sich zwischen 3 und 12 %, die an Naphthenen zwischen 30—50 % und die an Paraffinen (unter Bevorzugung der i-Paraffine) zwischen 40 und 55 %.

Zahlentafel 13

	9, OZ	d/20	nD/20	3 SB	Siedeverlauf										SKZ
					5 %	15 %	25 %	35 %	45 %	55 %	65 %	75 %	85 %	95 %	
R	73	0,729	1,407	40	58	72	80	86	92	97	103	110	119	137	95
A	70	0,719		44	63	76	85	92	97	102	108	115	123	142	100
J	74	0,731	1,409	47	67	76	82	88	92	96	102	106	117	131	96
S	76	0,719	1,407	48	64	71	77	82	87	92	97	103	112	145	93

Die Flugbenzine

Die Flugbenzine unterteilt eine USA.-Nomenklatur in vier Stufen: 1. Flugbenzine mit OZ 100 (meist grün gefärbt), 2. Flugbenzine mit OZ 93—95 (meist grün gefärbt), 3. Flugbenzine mit OZ 87 (meist blau gefärbt) und 4. Flugbenzine mit OZ 80 (meist blau oder rot gefärbt).

Um derart hohe Kompressionsfestigkeit herzustellen, ist es in den ersten beiden Stufen erforderlich, dem Grundbenzin nicht nur Zusätze an Bleitetraäthyl, sondern auch an hochklopfesten Kohlenwasserstoffen, wie insbesondere Iso-Oktan, zu machen, während es in den Stufen 3 und 4 genügt, das Grundbenzin mit TEL zu ethylisieren.

Ein Flugbenzin mit OZ 100 läßt sich beispielsweise herstellen aus 50 Teilen Grundbenzin und 50 Teilen techn. Iso-Oktan (OZ 96) sowie 1—1,2 ccm TEL/Liter. — Ein Flugbenzin mit OZ 93 ergibt sich aus 85 Teilen Grundbenzin mit 15 Teilen techn. Iso-Oktan und 1—1,2 ccm TEL/Liter. — Ein Flugbenzin mit OZ 87 wird durch Verbleien von Grundbenzin (OZ 73—75) mit 1 ccm TEL/Liter erzielbar sein, wobei also schon auf Zumischung des teuren Iso-Oktans verzichtet wird — und ein Flugbenzin mit OZ 80 kann aus Grundbenzin mit OZ 73 und 0,6 ccm TEL/Liter oder aus Leichtbenzin (OZ 63—67) mit 1 ccm TEL/Liter hergestellt werden.

Tatsächlich aber wird noch eine Reihe anderer Zusätze gemacht, und es erscheint geboten, die Wesenseigentümlichkeiten dieser Komponenten kurz zu beschreiben.

Komponenten von Flugbenzinen

Über die Komponenten von Flugbenzinen, d. h. über die Zusatzstoffe, die den Flugkraftstoffen in mitunter beträchtlicher Menge gemacht werden, hat sich Marder (Öl und Kohle 1938, 697) in einer ausgezeichneten Arbeit verbreitet. Solche Komponenten sind in erster Linie das technische Iso-Oktan und andere Polymerbenzine sowie zur Erhöhung der „Startflüchtig-

keit“ dieser Stoffe das Isopentan, und zwar als Neo-Pentan (= 2,2 Dimethylpropan), das Neo-Hexan (= 2,2 Dimethylbutan), gewisse Ketone, und schließlich Zusätze wie höhere Alkohole und höhere Äther, sofern sie in der Bleiempfindlichkeit entsprechen.

Iso-Oktan

Das als Bezugkraftstoff mehrfach bereits erwähnte Iso-Oktan mit der Oktanzahl 100 zeigt $d/20$ 0,691, $n_D/20$ 1,392 und Kp. $99,5^\circ\text{C}$ sowie Dampfdruck nach Reid $0,155\text{ kg/cm}^2$. Reines Iso-Oktan wird aus techn. Iso-Oktan durch Raffination mit 65 %iger Schwefelsäure bei 80°C gewonnen. — Für Flugbenzine als Zusatz begnügt man sich meist mit techn. Iso-Oktan von OZ 96 mit etwa folgenden Kennzahlen: $d/20$ 0,697, $n_D/20$ 1,393, Siedebeginn 36°C , 5 % bis 56°C , 15 % bis 73°C , 25 % bis 87°C , 35 % bis 100°C , 45 % bis 106°C , 55 % bis 108°C , 65 % bis 109°C , 75 % bis 110°C , 85 % bis 111°C , 95 % bis 113°C , SKZ 101°C .

Die großtechnische Herstellung des Iso-Oktans erfolgt aus dem sog. „Stabilisatorgas“ von Spaltanlagen. Als „Stabilisation“ von Spaltbenzinen bezeichnet man die Entfernung der gasförmigen Anteile, die im Benzin zu hohen Dampfdruck ergeben würden. Die Butan-Buten-Fraktion des Stabilisatorgases dient der Polymerisation zu einem Gemisch von Di-isobutylen (Isookten) und Triisobutylen (Dodecen), und zwar benutzt das Verfahren der Universal Oil Products (UOP) nach Ipatieff feste Phosphorsäure als Katalysator, eine Temperatur von 177°C und einen Druck von 42 atm., während beim Shell-Verfahren (Refiner 1937, 493, Oil Gas J. 36, [1937] 139) die Polymerisation durch Schwefelsäure erfolgt. In beiden Fällen wird ein Gemisch von rund 80 % Isooktenen und 20 % Dodecenen erzielt. Die zwischen 90 — 130°C siedende Isooktenfraktion unterliegt daraufhin einer milden katalytischen Hydrierung zu Iso-Oktan von OZ 90/97.

Als reines Iso-Oktan wird das 2, 2; 4 Trimethylpentan angesprochen, von der Formel $\text{CH}_3\text{—C}(\text{CH}_3)_2\text{—CH}_2\text{—CH}(\text{CH}_3)\text{—CH}_3$.

Polymerbenzin

Andere Polymerbenzine nach dem UOP-Verfahren (Phosphorsäurekatalysator) bei niederen Temperaturen (130 — 300°C) und niederen Drücken (8—21 atm.), sowie ohne nachfolgende Hydrierung ergeben Polymerbenzin etwa vom Charakter: $d/20$ 0,737, Siedebeginn 28°C , 5 % bis 67°C , 15 % bis 98°C , 25 % bis 116°C , 35 % bis 123°C , 45 % bis 128°C , 55 % bis 136°C , 65 % bis 158°C , 75 % bis 180°C , 85 % bis 190°C und 95 % bis 195°C , SKZ 139, Anilinpunkt 41°C und OZ 82.

Bei der Alco-Polymerisation von olefinischen Gasen bei 480 — 540°C und mit 42—56 atm. wird beispielsweise ein Polymerbenzin mit $d/20$ 0,755, SB 32°C , 10 % bis 41°C , 30 % bis 63°C , 50 % bis 83°C , 90 % bis 162°C , SE 203°C und OZ 76°C erhalten. — Beim Alco-Pyrolyse-Verfahren bei

620—700° C und 3—17 atm. erfolgt eine Aromatisierung zu einem Produkt von beispielsweise folgenden Daten: $d/20$ 0,892, Siedebeginn 49, 10 % bis 78° C, 30 % bis 88° C, 50 % bis 96° C, 70 % bis 107° C, 90 % bis 131° C, Siedende 178° C, OZ 86.

In diesen Polymerbenzinen ist offensichtlich der Gehalt an ungesättigten Kohlenwasserstoffen derart erheblich, daß erst eine Nachhydrierung stabile und für den Flugbetrieb geeignete Kraftstoffbestandteile herstellt, wodurch unter Umständen die Klopfestigkeit etwas vermindert, die Bleiempfindlichkeit aber gebessert wird. Bekannt ist im übrigen, daß Polymerbenzine im Gemisch mit Destillatbenzinen vorzügliche Mischoktanwerte ergeben (vgl. S. 33).

Marder (Öl u. K. 1938, 697) gibt an, daß in 25 Polymeranlagen jährlich ungefähr 2,4 Millionen cbm Polymerbenzin und 0,7 Millionen cbm techn. Isooktan hergestellt werden; die Welterzeugung an 100 OZ-Flugbenzin gibt er mit jährlich 1,5 Millionen cbm an.

Isopentan

Isopentan oder Neo-Pentan, 2,2-Dimethylbutan $(\text{CH}_3)_2\text{CH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_3$, wird aus Naturgasen gewonnen, und zeigt $d/20$ 0,621, SP. 28 und Dampfdruck nach Reid 1,43 kg/cm². Die USA. erzeugen jährlich etwa 450.000 cbm Isopentan, das selbst sehr klopfest ist, die Bleiempfindlichkeit aller Benzine stark erhöht und schließlich zur Hebung der Startflüchtigkeit von Iso-Oktan notwendig ist. Ein Übermaß an Isopentan in Flugbenzinen würde allerdings die Dampfblasenbildung sehr merklich steigern, aber ein Gemisch von 50 % Isopentan/50 % Isooktan zeigt 0,366 kg/cm² Dampfdruck, ein Gemisch von 70 % Isopentan/30 % Isooktan allerdings schon 0,58 kg/cm² und ein Gemisch von 85 % i-Pentan/15 % i-Oktan 0,855 kg/cm². — 100 OZ-Flugkraftstoffe aus Grundbenzin von OZ 74 werden im allgemeinen nicht über 25 % i-Pentan aufnehmen können, wenn der Dampfdruck 0,6 kg/cm² nach Reid nicht überschritten werden soll; nur im Winterbetrieb zu guter Startfähigkeit sind in USA. bis zu 40 % i-Pentan im Flugbenzin zulässig; der Dampfdruck eines derartigen Winterflugbenzins beträgt dann gegen 0,8 kg/cm² nach Reid. — Nur nebenher sei erwähnt, daß sich mit Polymerbenzin, Isopentan und TEL überzüchtete Flugbenzine mit OZ 110—125 herstellen lassen.

Alkohole, Äther und Ketone

Methylalkohol und Äthylalkohol sind im Flugbetrieb als Kraftstoffzusätze nicht gebräuchlich wegen der Gefahr der Wasserentmischung und der bedingten Kältefestigkeit. Als vorteilhafter wurden tertiäre, einwertige Alkohole erkannt, also solche mit der -(OH)gruppe an einem tertiären C-Atom, wie insbesondere tertiärer Butylalkohol $(\text{CH}_3)_3\text{C}\cdot\text{OH}$ und tertiärer Amylalkohol $\text{CH}_3\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{OH}$ (Dimethyläthylcarbinol). Allerdings sind diese isomeren Alkohole technisch nicht häufig; der Iso-Amylalkohol,

der bei der alkoholischen Gärung als Nebenprodukt anfällt, ist ein primärer Alkohol, $(\text{CH}_3)_2\text{-CH-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$.

Von den Äthern hat sich in Amerika der Di-Isopropyläther $(\text{CH}_3)_2\text{-CH-O-CH-(CH}_3)_2$ als Flugbenzinzusatz fallweise eingeführt; er wird angeblich aus dem Propylen der Spaltgase einfach und preiswert gewonnen. Isopropyläther zeigt mit OZ 101 hohe Kompressionsfestigkeit und soll auch sehr günstige Mischoktanwerte ergeben; indessen ist die Bleiempfindlichkeit gering, ebenso der Heizwert (8750 Cal/kg) und nachteilig ist die Mischbarkeit mit Wasser und die Neigung zur Bildung explosibler Peroxyde. — Egloff (Petrol. 1938, Nr. 11) hat das Verhalten verschiedener isomerer Äther in bezug auf Klopfestigkeit und Bleiempfindlichkeit untersucht; eine Übersicht hierüber vermittelt Zahlentafel 14, wobei die Bleiempfindlichkeit in Oktaneinheiten ausgedrückt wird nach Zusatz von 1 ccm TEL je USA.-Gallone (= 0,265 ccm TEL/Liter).

Zahlentafel 14
Kennzahlen einiger isomerer Aether (n. Egloff)

Aether	Formel	SP	d/20	OZ	Bleiempfindlichkeit OZ
Di-isopropyläther	$(\text{CH}_3)_2\text{CH-O-CH(CH}_3)_2$	68,5	0,722	101	+ 4
Methyl-isopropyläther	$\text{CH}_3\text{-O-CH(CH}_3)_2$	31,5	0,735	73	+ 17
Methyl-tert. Butyläther	$\text{CH}_3\text{-O-C(CH}_3)_3$	55,5	0,735	111	— 5
Methyl-tert. Amyläther	$\text{CH}_3\text{-O-C(CH}_3)_2\text{-C}_2\text{H}_5$	86	0,754	108	0
Aethyl-isopropyläther	$\text{C}_2\text{H}_5\text{-O-CH(CH}_3)_2$	54	0,720	75	+ 13
Aethyl-sek. Butyläther	$\text{C}_2\text{H}_5\text{-O-CH(CH}_3)\text{-C}_2\text{H}_5$	81,5	0,738	63	+ 10
Aethyl-tert. Butyläther	$\text{C}_2\text{H}_5\text{-O-C(CH}_3)_3$	72,5	0,736	115	— 1
Aethyl-tert. Amyläther	$\text{C}_2\text{H}_5\text{-O-C(CH}_3)_2\text{-C}_2\text{H}_5$	101,5	0,759	112	— 6
i-Propyl-tert. Butyläther	$(\text{CH}_3)_2\text{CH-O-C(CH}_3)_3$	87,5	0,736	112	+ 6
n-Propyl-tert. Butyläther	$\text{C}_3\text{H}_7\text{-O-C(CH}_3)_3$	98	0,747	103	+ 3
Di-sek. Butyläther	$\text{C}_2\text{H}_5\text{-CH(CH}_3)\text{-O-CH-(CH}_3)_2$	114	0,756	95	—

Von den Ketonen sind zur Erhöhung der Startflüchtigkeit von Iso-Oktan verwendet worden: Aceton $\text{CH}_3\text{-CO-CH}_3$ und Methyläthylketon $\text{CH}_3\text{-CO-C}_2\text{H}_5$. Die wesentlichen Kennzahlen der beiden Ketone sind:

	d/20	nD/20	SP	EP	Dampfdruck	OZ
Aceton rein	0,790	1,36	56	—,94	0,24 kg/cm ²	100
Aceton techn.	0,802		56—75		0,21 kg/cm ²	
Methyläthylketon	0,805	1,38	79	—,86		99

Bedeutung der OZ im Flugbetrieb

Der Klopfestigkeit von Flugbenzinen kommt, das wird von weniger unterrichteten Kreisen nie ganz gewürdigt, tatsächlich ganz besondere Bedeutung zu; unzureichende Klopfestigkeit wirkt sich beim Flugmotor stark leistungsvermindernd aus. So berichtet Philippovich (Öl u. Kohle 1934, 531) über

Versuche mit einem Pratt & Whitney-Motor, der mit Flugbenzin OZ 80 ... 550 PS lieferte, mit Benzin OZ 73 aber nur 460 PS, und zwar wegen der verringerten Verdichtungs- und Vorverdichtungsmöglichkeit. In einem anderen Falle ergab sich für einen Wright-Cyclon-Flugmotor folgendes Bild:

Flugbenzin	Verdichtung	Leistung	
OZ 87	6,4 : 1	715 PS	} also rund 4 bis 6 PS Leistungsverlust je Oktan-Einheit.
OZ 80	5,75 : 1	675 PS	
OZ 73	5,3 : 1	645 PS	

In einer anderen Arbeit von Philippovich (Luftfahrtforschung II [1937], 234) sind diese Erfahrungen, allgemeiner ausgedrückt, in einem Diagramm niedergelegt, das in Abb. 5 wiedergegeben ist.

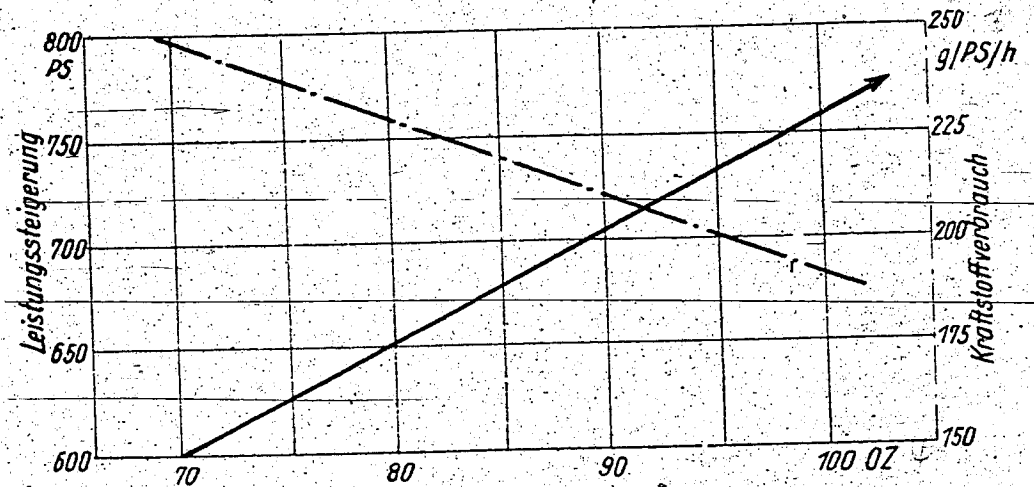


Abb. 5. Leistungssteigerung und Kraftstoffverbrauch in Flugmotoren mit Kraftstoffen erhöhter Oktanzahl

Spezifikationen

Unter den geschilderten Umständen ist es ganz klar, daß Flugbenzine in den einzelnen Ländern, in denen die Luftfahrt entsprechend entwickelt ist, bestimmten Spezifikationen unterliegen. Zahlentafel 15 bringt eine knappe Zusammenstellung von Eigenschaftsforderungen bei ausländischen Flugbenzinen, die National Petroleum News 1937, Heft vom 28. Juli, entnommen ist. Dazu wird in den meisten Fällen übereinstimmend die Forderung erhoben, daß der Harzgehalt 10 mg/100 ccm (Glasschalenverdampfung) nicht überschreiten soll, der Schwefelgehalt unter 0,1% betragen möge und der Dampfdruck nach Reid mit 7 lbs./sq. inches, d. i. 0,5 kg/cm² begrenzt wird. In den British Standard Specifications wird außerdem die völlige Abwesenheit ungesättigter Kohlenwasserstoffe verlangt.

Zusätze und Oktanzahl

Hubner, Egloff u. Murphy (Nat. Petrol. News 1937, vom 28. Juli) entwickeln ebenmäßig verlaufende Kurvenscharen in der Oktan-Skala, indem sie einerseits die Bleiempfindlichkeit üblicher Fliegergrundbenzine und gleichzeitig

Zahlentafel 15
Eigenschaftsforderungen ausländischer Flugbenzine

Oktan- zahl Stufe	Land	Wichte max.	Siedeverlauf (Temp. in °C)					Kälte- punkt °C	Verblei- ung ccm TEL/Liter
			5 %	10 %	50 %	90 %	96 %		
90/100	USA.	—		75	100	135	155	— 60	0,8—1,5
95	Engl.	—		75	100	135		— 60	0,8
95	Rußl.	0,740		85	95		135		— 0,4
87	USA.	—	60/65	65/75	90/105	110 bis 135	125 bis 155	— 60	0,5—0,8
87	Engl.	—		75	100	135		— 60	0,6
87	Rußl.	0,750		85	110	165			0,4
80/85	USA.	—	65	70/75	95/110	135		— 60	0,25—0,5
85	Frankr.	0,780		60	100	135		— 45	0,8
80	Rußl.	—		75	100		145		0,5
70/74	USA.	—	65	70/75	95/110	135		— 60	0—0,5
77	Engl.	0,790		75	100	135		— 50	0
74	Rußl.	0,740		85	95	135			
73	Frankr.	0,770		75	100	135		— 50	0
72	Rußl.	0,750		85	110		165		0
70	Rußl.	0,720		75	100		145		0

die Wirkung verschiedener Zusätze, wie Isooktan, Isopentan, Isopropyl-äther, Benzol, Toluol, Xylol und Äthylbenzol, darstellen. Diese Diagramme sind in den Zahlentafeln 16 a—g dahin ausgewertet, daß nicht die absolute Höhe der Klopfestigkeit, sondern nur die Oktanzahl-Steigerung durch die Zusätze zu einem straight-run Grundbenzin von OZ 70 angegeben wird.

Zahlentafeln 16a—g

Oktanzahlsteigerung durch verschiedene Zusätze (Grundbenzin mit OZ 70)

a) Zusätze: Isooktan und Bleitetraäthyl (TEL)

Zusatz von	Zusatz von Isooktan							
	0 %	10 %	20 %	30 %	40 %	60 %	80 %	100 %
0 ccm TEL/Liter	—	3,5	6	8,5	11	16	22	30
0,2 „ „	8,5	11	13,5	15,5	17,5	22,5	32	
0,4 „ „	12,5	15	17	19	21	27		
0,6 „ „	15	17	18,5	20,5	23	30		
0,8 „ „	16	18	20	22	25	32		
1 „ „	17,5	19,5	21,5	23,5	26,5			

b) Zusätze: Isopentan und Bleitetraäthyl (TEL)

Zusatz von	Zusatz von Isopentan							
	0 %	10 %	20 %	30 %	40 %	60 %	80 %	100 %
0 ccm TEL/Liter	—	2,5	5,0	7,5	9,5	12,5	16	20
0,2 „ „	8,5	10	12	14	16	20	25	31,5
0,4 „ „	12,5	14	15,5	17,5	19,5	24	29,5	
0,6 „ „	15	16	18	20	22	27		
0,8 „ „	16,5	18	19,5	22	24,5	29,5		
1 „ „	17	19	21	23,5	26	31,5		

c) Zusätze: Isopropyläther und Bleitetraäthyl (TEL)

Zusatz von	Zusatz von Isopropyläther							
	0 %	10 %	20 %	30 %	40 %	60 %	80 %	100 %
0 ccm TEL/Liter	—	3,5	7	10,5	13,5	19	24	28
0,2 „ „	8,5	11	14	17	20	25,5	34	
0,4 „ „	12,5	15	17,5	20,5	24	29,5		
0,6 „ „	15	17	20	23,5	27	31		
0,8 „ „	16	19	22	26	29,5			
1 „ „	17	20,5	23,5	28				

d) Zusätze: Benzol und Bleitetraäthyl (TEL)

Zusatz von	Zusatz von Benzol							
	0 %	10 %	20 %	30 %	40 %	60 %	80 %	
0 ccm TEL/Liter	—	1,5	3,5	6,5	8,5	14,5	24	
0,2 „ „	8,5	9,5	10,5	12	14	18,5	25,5	
0,4 „ „	12,5	13,5	14,5	13,5	17	21	27	
0,6 „ „	15	15,5	16,5	17,5	19,5	22,5	28,5	
0,8 „ „	16,5	17	18	19,5	20,5	23,5	29,5	
1 „ „	17	18,5	19	20	21,5	24	30,5	

e) Zusätze: Toluol und Bleitetraäthyl (TEL)

Zusatz von	Zusatz von Toluol							
	0 %	10 %	20 %	30 %	40 %	60 %	80 %	100 %
0 ccm TEL/Liter	—	2	4,5	7	9,5	15,5	23,5	—
0,2 „ „	8,5	10	11,5	13	14,5	19	26	
0,4 „ „	12,5	13,5	14,5	16	17,5	21	27,5	
0,6 „ „	15	15,5	16,5	18	19,5	22,5	28,5	
0,8 „ „	16	17	18	19	20,5	23,5	29,5	
1 „ „	17	18	19	20,5	21,5	24,5	30,5	

f) Zusätze: Xylol und Bleitetraäthyl (TEL)

Zusatz von	Zusatz von Xylol							
	0 %	10 %	20 %	30 %	40 %	60 %	80 %	100 %
0 ccm TEL/Liter	—	2	4	6,5	9	14,5	23,5	—
0,2 „ „	8,5	10	11	13	14,5	18,5	25,5	
0,4 „ „	12,5	13,5	14,5	15,5	17	20	27,5	
0,6 „ „	15	15,5	16,5	17,5	19	21,5	29	
0,8 „ „	16,5	17	18	19	20	22,5	30	
1 „ „	17	18	19	20	21	23,5	30,5	

g) Zusätze: Aethylbenzol und Bleitetraäthyl (TEL)

Zusatz von	Zusatz von Aethylbenzol							
	0 %	10 %	20 %	30 %	40 %	60 %	80 %	100 %
0 ccm TEL/Liter	—	3	6	9	12,5	17,5	22,5	26
0,2 „ „	9	11	13	15,5	18	21,5	25	30
0,4 „ „	12,5	14	16	18,5	20,5	23,5	27	
0,6 „ „	15	16,5	18	20	22	25	28,5	
0,8 „ „	16,5	18	20	21,5	23,5	26	29,5	
1 „ „	17	19	21	23	24,5	27	30,5	

* * *

Zur Beurteilung der Güteeigenschaften von Ottokraftstoffen dient eine Reihe von Untersuchungsmethoden, deren Ausführung in knapper Form beschrieben wird. Wesentlich erscheint eine Kritik dieser Untersuchungsmethoden, um im jeweiligen Falle ihre Bedeutung richtig darzustellen und einerseits vor Überbewertung, andererseits vor Unterschätzung zu warnen. Es wäre falsch, zu glauben, daß Ottokraftstoffe sich aus der Perspektive einer einzigen Kennzahl heraus richtig beurteilen lassen; erst eine gewisse Zahl von Kennzeichen läßt ein brauchbares und gültiges Urteil zu.

FARBE UND AUSSEHEN

Raffinierte oder gut rektifizierte Destillatbenzine erscheinen nicht nur in der Reagenzglasprobe, sondern auch in dickerer Schicht völlig farblos. Raffinierte Spaltbenzine sind mit Naturfarbe leicht gelblich, rohe Spaltbenzine oder rohe Benzine überhaupt sind naturfarbig gelb bis braun; die Bildung rostbrauner Flocken in Spaltbenzinen läßt auf Ausscheidung unlöslicher Harze schließen, ein Fall, der relativ selten ist. — Trübungen können auf mechanische Verunreinigungen durch Schmutz oder Wasser zurückzuführen sein; Wasserausscheidungen sind bei Benzin-Spritzgemischen möglich, d. h. in manchen Fällen kann Feuchtigkeitszutritt sogar Schichtentrennung Benzin-Alkohol bewirken. Benzin-Benzolgemische können bei großer Kälte, etwa -35°C , Kristallisationsbeginn zeigen und dadurch heterogen werden. — Um Benzine für bestimmte Verwendungszwecke zu kennzeichnen oder gewisse Inhaltstoffe anzugeben, werden sie künstlich gefärbt. Mit grüner Farbe waren bei uns Benzin-Spritzgemische gekennzeichnet, in USA. und anderen Ländern sind grüne Ottokraftstoffe für den Flugbetrieb vorgesehen und enthalten neben hoher Verbleiung auch noch Stoffe wie Isooktan, Isopentan u. a. m. Blau gefärbt war bei uns zulande das BV-Aral, ein Dreiergemisch von Benzin, Benzol und Alkohol, . . . in anderen Ländern werden wiederum Flugbenzine mit OZ bis 90 auf diese Weise charakterisiert. Rot gefärbt werden Benzin-Benzolgemische, im Ausland aber auch Flugkraftstoffe mit OZ bis 90, so daß aus der Farbe keine bindenden Schlüsse auf Art und Eignung eines Ottokraftstoffes gezogen werden können, wenn dessen Herkunft nicht einwandfrei feststeht.

13 DIE WICHTE

Als Wichte (früher Dichte) eines Stoffes bezeichnet man mit einem nicht gerade sehr glücklichen Ausdruck seine absolute Masse bei einer bestimmten Temperatur $d(t)$, d. h. die Masse von 1 ccm dieses Stoffes in Gramm. Das spezifische Gewicht bezeichnet im allgemeinen das Verhältnis Gewicht : Volumen in g/ccm. In der Praxis werden die Begriffe Wichte und spezifisches Gewicht ohne Unterschied gebraucht.

Aräometer

Die Feststellung der Wichte von Kraftstoffen erfolgt bei genügender Menge durch Spindeln mit sog. Aräometern. Aräometer oder Senkspindeln sind gläserne, schrotgefüllte Tauchkörper, die entsprechend der Wichte der Flüssigkeit in diese bis zu gewisser Tiefe eintauchen und unmittelbar an der Skala das Ablesen der Wichte bei Meßtemperatur gestatten. — Da die Wichte zu Vergleichszwecken auf die Temperatur von 15 oder 20° C abzustellen ist, so ist bei Benzinen je Grad Celsius Temperaturunterschied der Messung zur Bezugstemperatur eine Korrektur von rund 0,0008 anzubringen; es ist klar, daß bei Messungen unter 20° C die Korrektur vom Meßwert abzuziehen, bei Messungen über 20° C zuzuzählen ist, da sich Flüssigkeiten (wie andere Körper auch) in der Kälte zusammenziehen und in der Wärme ausdehnen.

Pyknometer

Bei unzureichenden Prüfmengen, die ein Spindeln mit Senkkörpern nicht gestatten, bedient man sich der meist auf 10 oder 20 ccm Inhalt geeichten Wägefläschchen oder Pyknometer, deren Gebrauch als gemeinhin bekannt vorausgesetzt werden kann. Bei einem Pyknometer ohne Angabe des Fassungsvermögens bestimmt man durch Wägung zunächst das Leergewicht, abzüglich der im Pyknometer befindlichen Luft (1,2 mg/ccm), dann das Gewicht mit ausgekochtem, destilliertem Wasser von 20° C (Wasserwert). Bezüglich der Temperatur-Korrektur beim Wägen von Betriebsstoffen gilt das oben Gesagte.

Die Wichte von Ottokraftstoffen

Die Wichte von Auto-Benzinen bewegt sich zwischen $d/20$ 0,715 bis 0,755, bei Benzolverschnitten bis 0,790. Besonders leichte Benzine (Startbenzine) mit niedriger Siedelage zeigen $d/20$ auch noch unter 0,700. Für chemisch-eindeutige Kohlenwasserstoffe ist die Wichte ein Charakteristikum, bei Benzinen aber, die ein äußerst kompliziertes und, nach Herkunft und Verarbeitung stets wechselndes Gemisch von Kohlenwasserstoffen bilden, sollen aus der Wichte nicht allzu weitgehende Schlüsse gezogen werden. Immerhin erkennt Marder eine lineare Beziehung zwischen der Wichte und dem Wasserstoffgehalt zuzatzfreier Erdölbenzine, die aus folgender Zahlenleiste ersichtlich ist:

$d/20$	0,640	0,660	0,680	0,700	0,720	0,740	0,760
% H ₂	15,7	15,4	15,1	14,75	14,45	14,15	13,85

Bei Benzinen der Kogasin-Synthese bestehen indessen folgende Relationen:

$d/20$	0,640	0,660	0,680	0,700	0,720
% H ₂	15,7	15,23	14,86	14,56	14,31

Wichte und API°

Zwischen der Wichte $d/15,6^\circ\text{C}$ (60 F) und der in USA. zumeist üblichen Graduierung nach API (Americ. Petrol. Inst.) bestehen folgende Beziehungen:

$$d/15,6 = \frac{141,5}{131,5 + \text{API}^\circ} \quad \text{API}^\circ = \frac{141,5}{d} - 131,5$$

Zahlentafel 17

Die im Bereich der Benzine üblichen Zahlenverhältnisse zwischen $d/15,6$ und API°

API°	d/15,6	API°	d/15,6	API°	d/15,6
50.	0,780	63.	0,728	82.	0,663
51.	0,775	64.	0,724	84.	0,657
52.	0,771	65.	0,720	86.	0,651
53.	0,767	66.	0,717	88.	0,645
54.	0,763	67.	0,713	90.	0,639
55.	0,759	68.	0,709	92.	0,633
56.	0,755	69.	0,706	94.	0,628
57.	0,751	70.	0,702	96.	0,622
58.	0,747	72.	0,695	98.	0,617
59.	0,743	74.	0,689	100.	0,611
60.	0,739	76.	0,682	105.	0,598
61.	0,735	78.	0,675	110.	0,586
62.	0,731	80.	0,669	120.	0,563

DER SIEDEVERLAUF

Chemisch eindeutig bestimmte Stoffe von entsprechender Reinheit, Kohlenwasserstoffe, Alkohole, Äther, Ketone usw. haben einen ganz bestimmten Kochpunkt (Kp) oder Siedepunkt (SP), der sie charakterisiert. Benzine aber, die ein kompliziertes Gemisch verschiedener Kohlenwasserstoffe aus verschiedenen Gruppen (Paraffine, Naphthene, Aromaten und Olefine) darstellen, werden durch eine Kette aufeinanderfolgender Siedepunkte, durch eine Siedekurve gekennzeichnet. Da zwischen den einzelnen Kohlenwasserstoffen wechselseitige Lösung besteht und die Bildung azeotropischer Gemische mit bestimmtem Siedepunkt, so ist es außerordentlich schwierig, Kohlenwasserstoffe durch Destillation voneinander zu trennen. Zur qualitativen Bewertung von Kraftstoffen oder Kraftstoffgemischen ist es aber auch nicht notwendig, derart auf die Isolierung von Einzelwesen der Kohlenwasserstoffe hinzuarbeiten, es genügt, nach bestimmten Richtlinien, eine Destillation durchzuführen, die allgemeine Siedelage eines Ottokraftstoffes festzustellen und allenfalls noch die Siedeabschnitte (Fraktionen) zu untersuchen.

Zahlentafel 18 a—d enthält die wichtigsten Kennzahlen von wohl definierten Kohlenwasserstoffen der Paraffin-, Olefin-, Naphthen- und Aromatenreihe, sofern diese Kohlenwasserstoffe in Erdölprodukten des Siedebereiches der Benzine vorkommen oder durch Spaltung bzw. Hydrierung gebildet werden können, oder als Zusatz dienen. Von der Mannigfaltigkeit der in Benzinen

möglichen und auftretenden Kohlenwasserstoffe kann man sich erst eine Vorstellung machen, wenn man im Hinblick auf die Isomerie der Kohlenwasserstoffe überlegt, daß rechnerisch 3 Pentane, 5 Hexane, 9 Heptane, 18 Oktane, 35 Nonane, 75 Dekane und 159 Undecane möglich sind. Die Erscheinung der Isomerie, der Kohlenwasserstoffe mit verzweigten Ketten, ist auch in der Olefine-Reihe gegeben. Im Verein mit Naphthenen und Aromaten handelt es sich also tatsächlich um eine stattliche Zahl von Einzelwesen, die das Kohlenwasserstoffgemisch der Benzine zusammensetzen.

Kennzahlen reiner Kohlenwasserstoffe

Zahlentafel 18

Kennzahlen reiner Kohlenwasserstoffe
a) n- und i-Paraffine

		d/20	nD/20	S.P.	Smp	Anilin- punkt	Oktan- zahl
C ₁	Methan	—	—	—162	—183	—	110—125
C ₂	Aethan	0,341	—	— 89	—183	—	104—125
C ₃	Propan	0,504	1,2957	— 42	—187	—	100—125
C ₄	n-Butan	0,579	1,3324	— 1	—138	84	94
	i-Butan, 2-Methylpropan	0,559	1,3233	— 12	—159	109	100
C ₅	n-Pentan	0,626	1,3577	+ 36	—130	72	61—63
	i-Pentan, 2-Methylbutan	0,620	1,3539	+ 28	—160	78	90
	Neo-Pentan, 2,2-Dimethylpropan	0,593	1,3390	+ 9	— 17	—	83—116
C ₆	n-Hexan	0,659	1,3750	69	— 95	69	25—32
	2-Methylpentan	0,653	1,3716	60	—154	74	73—66
	3-Methylpentan	0,664	1,3765	63	—118	69	75
	Neohexan, 2,2-Dimethylbutan	0,649	1,3689	50	— 98	81	94—96
C ₇	Diisopropyl, 2,3-Dimethylbutan	0,662	1,3750	58	—129	72	95
	n-Heptan	0,684	1,3876	98	— 91	70	0
	2-Methylhexan	0,679	1,3850	90	—118	74	45
	3-Methylhexan	0,687	1,3882	92	—	71	65
	3-Aethylpentan	0,698	1,3934	93	—119	66	68
	2,2-Dimethylpentan	0,674	1,3824	79	—124	78	80
	2,3-Dimethylpentan	0,695	1,3920	90	—	68	89—82
	2,4-Dimethylpentan	0,673	1,3820	81	—119	79	82—80
	3,3-Dimethylpentan	0,693	1,3910	86	—135	70	84—98
C ₈	2,2,3-Trimethylbutan (Triptan)	0,690	1,3895	81	— 25	72	101—116
	n-Oktan	0,703	1,3976	126	— 57	72	—19
	2-Methylheptan	0,698	1,3954	118	—110	74	24
	3-Methylheptan	0,706	1,3986	119	—121	72	35
	4-Methylheptan	0,704	1,3980	118	—121	72	39
	3-Aethylhexan	0,713	1,4021	119	—	69	52
	2,2-Dimethylhexan	0,695	1,3930	106	—	—	—

		d/20	nD/20	S.P.	Smp	Anilin- punkt	Oktan- zahl
C ₈	2,3-Dimethylhexan 28	0,713	1,4017	116		71	76—79
	2,4-Dimethylhexan	0,700	1,3958	110		76	70
	2,5-Dimethylhexan	0,694	1,3929	109	— 90	78	59—56
	3,3-Dimethylhexan	0,711	1,4008	112			
	3,4-Dimethylhexan	0,719	1,4044	118		68	85—82
	2-Methyl-, 3-äthylpentan 29	0,719	1,4046	116	—115	67	88
	3-Methyl-, 3-äthylpentan	0,727	1,4079	118	— 91	66	91
	2, 2, 3-Trimethylpentan 30	0,716	1,4029	110	—112	71	102—105
	Isooktan, 2, 2, 4-Trimethyl- pentan 31	0,692	1,3916	99	—107	80	100
	2, 3, 3-Trimethylpentan 32	0,725	1,4072	115	—119	67	99
2, 3, 4-Trimethylpentan	0,719	1,4044	114	—109	68	97	
2, 2, 3, 3-Tetramethylbutan 33	0,722		107			103—130	
C ₉	n-Nonan	0,718	1,4056	151	— 54	75	—45/—34
	2-Methyloktan	0,713	1,4030	143	— 80	78	
	3-Methyloktan	0,721	1,4065	144	—108	75	
	4-Methyloktan	0,720	1,4061	142	—113	75	
	3-Aethylheptan 34	0,727	1,4090	143			
	2, 2-Dimethylheptan	0,711	1,4035	130			
	2, 3-Dimethylheptan	0,727	1,4095	141		73	
	2, 4-Dimethylheptan	0,714	1,4023	133			
	2, 5-Dimethylheptan	0,715	1,4033	135			
	2,6-Dimethylheptan	0,709	1,4008	135	—103	80	36
	3, 3-Dimethylheptan	0,725	1,4087	137			
	2, 2, 4-Trimethylhexan	0,705	1,4031	126	—130		92
	2, 2, 5-Trimethylhexan	0,708	1,3996	124	—107	83	91
3,3-Diäthylpentan	0,752	1,4197	139	— 41			
2, 2, 3, 3-Tetramethylpentan	0,742		133				
2, 2, 3, 3-Tetramethylpentan	0,742		133				
2, 2, 4, 4-Tetramethylpentan	0,720	1,4068	122	— 67			
C ₁₀	n-Dekan 35	0,730	1,4120	174	— 30	78	—53
	2-Methylnonan 36	0,728	1,4099	167	— 75	80	
	3-Methylnonan	0,733	1,4125	168	— 84	78	
	4-Methylnonan	0,732	1,4123	166	—102	78	
	5-Methylnonan	0,733	1,4117	165	— 87	78	
	2, 4-Dimethyloktan 37	0,725	1,4090	153			
	2, 7-Dimethyloktan	0,723	1,4082	160	— 49	79	25
	3, 3-Dimethyloktan	0,739	1,4165	161			52
	2, 2, 6-Trimethylheptan 38	0,723	1,4077	149	—105		79
	3, 4-Diäthylhexan 39	0,744	1,4184	158			62
	2, 2, 3, 4-Tetramethylhexan	0,755	1,4224	157			102
3, 3, 4, 4-Tetramethylhexan	0,770	1,4310	162			124	
C ₁₂	n-Undekan 40	0,740	1,4180	195	— 27		
C ₁₂	n-Dodekan 41	0,750	1,4215	215	— 12		

b) Olefine

C ₂	Aethylen			—102	—162	81
C ₃	Propylen			— 48		85
C ₄	n-Butylen	0,635		+ 1		
	Isobutylen			— 6		

		d/20	nD/20	S.P.	Smp.	Anilin- punkt	Oktan- zahl
C ₅	n-Amylen, n-Penten	0,641	1,3736	+ 36	—147	19	80
	i-Amylen, i-Penten	0,668		+ 37	—134		
C ₆	n-Hexen	0,675	1,3877	68	—138	23	78
	2-Methylpenten (—2)	0,693	1,3980	66			78
	3-Methylpenten (—2)	0,695	1,4000	68			79
	2, 2-Dimethylbuten (—3)	0,652	1,3770	41			94
	3, 3-Dimethylbuten (—1)	0,653	1,3760	41	—115		
	2, 3-Dimethylbuten (—1)	0,678	1,3900	55	—140		
	2, 3-Dimethylbuten (—2)	0,709	1,4120	73	—75		
C ₇	n-Hepten	0,697	1,3996	99		27	
	2, 2, 3-Trimethylbuten	0,703	1,4020	79			89
	2, 3, 3-Trimethylbuten	0,705	1,4030	78	—111		
C ₈	n-Octen	0,722	1,4120	125	—104	33	55
	3-Methylhepten	0,730	1,4180				74
	2, 4, 4-Trimethylpenten	0,719	1,4110	103			86
C ₉	n-Nonen	0,730	1,4170	153	— 88	38	
	Hexadien (—2,4)	0,718	1,4480	80			77
	Pentadien (1,3)		1,4280	42			

(c) Naphthene

Cyklopentan	0,746	1,4060	49		17	83—81
Aethylcyklobutan	0,728	1,4020	71			68
Methylcyklopentan	0,749	1,4101	73	—143	33	82—80
Cyklohexan	0,778	1,4260	81		30	77
Cykloheptan	0,811	1,4450	118			
Aethylcyklopentan	0,761	1,4202	101	—138	37	57
Methylcyklohexan	0,775	1,4230		—148	40	70—82
Propylcyklopentan	0,772	1,4266		—120	45	16
Dimethylcyklohexan			128		46	61—86
Aethylcyklohexan	0,784	1,4332	132	—129	44	40
Methyläthylcyklohexan	0,793		159			16
Cyklopenten	0,776		44		— 10	
Methylcyklopenten	0,776	1,4330		—127	7	
Cyklohexen	0,805		— 84		— 20	
Methylcyklohexen	0,801		110			

d) Aromaten

Benzol	0,871	1,5020	80	+ 6	—	106
Toluol	0,866	1,4960	111	— 95	—	105
o-Xylol	0,875	1,5060	144	— 27	—	110
m-Xylol	0,864	1,4970	139	— 54	—	
p-Xylol	0,861	1,4950	138	+ 15	—	
Aethylbenzol	0,868	1,4951	136	— 94	—	96
Propylbenzol	0,862	1,4922	163		—	
Inden	1,006	1,5770	182	— 2	—	
Pseudocumol	0,878		168		—	
Mesitylen	0,860		163	— 46	—	
Iso-Durol	0,896		196	— 24	—	
Tetralin	0,975	1,5470	209	— 20	—	
Dekalin	0,895	1,4680	193	—125	35	

A. W. Francis (Ind. Eng. Chem. 1941, 554, ref. Henkels, Öl u. Kohle 1942, 15) hat ausgedehnte Studien über die Beziehungen zwischen den physikalischen Eigenschaften der Paraffinkohlenwasserstoffe angestellt, und die Zahlenwerte in Tabelle 18a sind größtenteils dieser Arbeit entnommen. Francis stellt zwischen den Kennzahlen reiner Kohlenwasserstoffe rechnerische Beziehungen auf, bei denen man unwillkürlich an den Ausspruch Kroneckers, eines bedeutenden Mathematikers, erinnert wird, demzufolge die ganzen Zahlen von Gott stammen, und alles übrige Menschenwerk sei. So gestattet die Formel von Francis:

$$t = 76,4 + 36,4n - 1,047n^2 + 0,016n^3 - \frac{270}{n} + \frac{216}{n^2}$$

in welcher t den Siedepunkt in $^{\circ}\text{C}$ bedeutet und n die Anzahl der C-Atome, lediglich die Berechnung der Siedepunkte der n -Paraffine bis zum Hexadekan. Zur Berechnung der Siedepunkte isomerer Paraffine, bezieht man auf den Siedepunkt jener n -Paraffine, deren Kettenlängen mit den längsten Ketten der entsprechenden verzweigten Paraffine übereinstimmen, worauf man nachstehende Inkremente Δt addiert:

2-Methyl	$\Delta t = 20,7 - 0,75n + 288/n^2$
3-Methyl	$\Delta t = 17,55 - 0,5n + 450/n^2$
4-Methyl	$\Delta t = 8,45 + 680/n^2$
3-Aethyl	$\Delta t = 32,45 - 0,6n + 1428/n^2$
2, 2-Dimethyl	$\Delta t = 51,52 - 2,88n + 576/n^2$
2, 3-Dimethyl	$\Delta t = 24,6 + 1428/n^2$
2, 5-Dimethyl	$\Delta t = 58,0 - 2,75n + 288/n^2$
3, 3-Dimethyl	$\Delta t = 19,52 + 0,18n + 1428/n^2$

Die von Francis behaupteten rechnerischen Beziehungen an reinen Paraffinkohlenwasserstoffen zwischen Dichte bzw. Refraktion und C-Atomzahl, ferner zwischen Dichte bzw. Refraktion, Anilinpunkt und Anzahl der C-Atome, sowie schließlich zur näherungsweise Feststellung der Oktanzahl finden an gegebener Stelle Beachtung.

Die Engler-Destillation

Zur Destillation nach Engler (DIN Entwurf 2, DVM 3672) benutzt man übereinkommengemäß einen starkwandigen Glaskolben für 100 cm, Kugeldurchmesser 65 mm, Durchmesser des Halses 16 mm, Länge des Halses 150 mm, Ansatz des Ableitungsrohres 90 mm über dem Flüssigkeitsspiegel, Ableitungsrohr unter 75° geneigt. Der Destillationskolben wird zwecks Abschirmung der Raumtemperatur mit einem Blechmantel von bestimmten Abmessungen umgeben, wie auch die Heizquelle entsprechend abgeschirmt wird, um die Wärme möglichst gleichmäßig verteilt an den Kolben zu bringen. Der Kühler ist entweder ein gläserner Liebigkühler von 60 cm Länge und 12 mm lichter Weite oder ein nahtloses Messingrohr, das durch einen mit Wasser oder Eis zu befüllenden Blechkasten geführt wird. Als Vorlage benutzt man entweder einen graduierten Meßzylinder oder ein Drehgestell mit graduierten Meßröhren zum Absondern der einzelnen Siedeabschnitte. Das Thermometer von 38 cm Länge und dem Meßbereich 0—300 (bzw. 400 $^{\circ}\text{C}$), soll 6—7 mm Stärke haben; der Abstand des 0° Teilstriches von der Quecksilberkugel soll 10—11 cm betragen, wenn Ottokraftstoffe destilliert werden, während er bei höher siedenden Kraftstoffen (Dieselölen) rund 3 cm betragen soll. Das Thermometer wird mit Korkverschluß so in den Kolben eingeführt, daß das obere Ende des Quecksilbergefäßes mit dem unteren Knick des Abzweigungsrohres abschneidet. Das Abzweigungsrohr

des Destillierkolbens soll 3 cm in den Kühler hineinragen. — Streng genommen gelten die Temperaturangaben eines Thermometers für den Umstand, daß der Quecksilberfaden ganz in das zu messende Fluidum eintaucht; anderenfalls müssen Korrekturen angebracht werden, die indessen bei handelsüblichen Bestimmungen unterbleiben. Diese Korrekturen sind der abgelesenen Temperatur hinzuzuzählen und betragen:

Temperatur-

Ablesung °C: 60 80 100 120 140 160 180 200 220 240 260

Korrektur + °C: 0,8 1,6 2,3 3,1 3,9 4,9 5,9 7,2 8,7 10,3 12,2

Auch bei niedrigem Barometerstand sind für exakte Messungen entsprechende Korrekturen anzubringen, und zwar der abgelesenen Temperatur hinzuzuzählen. Diese Korrekturen betragen gegenüber Normaldruck von 760 mm Hg je mm Quecksilbersäule Luftdruckerniedrigung

im Siedebereich	30—50 °C	0,038 °C
„	50—70 °C	0,040 °C
„	70—90 °C	0,042 °C
„	90—110 °C	0,045 °C
„	110—130 °C	0,047 °C
„	130—150 °C	0,050 °C
„	150—170 °C	0,052 °C
„	170—190 °C	0,054 °C
„	190—210 °C	0,057 °C
„	210—230 °C	0,059 °C

Es empfiehlt sich, bei Siedeanalysen die Anbringung der erwähnten Korrekturen ausdrücklich zu vermerken, da besonders die Berichtigung des herausragenden Quecksilberfadens gar nicht unbedeutend ist.

Die Destillationsgeschwindigkeit soll in etwa folgenden Grenzen erfolgen: Beginn des Siedens etwa 5 bis 10 Minuten nach Anstellen der Beheizung, wobei als Siedebeginn der Temperaturgrad zu verzeichnen ist, bei dem der erste kondensierte Tropfen vom Kühlerende in die Vorlage fällt. Sodann soll mit ungefähr 2 Tropfen je Sekunde, d. i. 4 bis 5 ccm je Minute, destilliert werden unter entsprechender Regelung der Brennerflamme. Als Siedeende gilt die Temperatur, bei der der Kolben entweder leer ist oder aber sich über einem Rest von Flüssigkeit weißliche Zersetzungsdämpfe zeigen. Die in den Vorlagen aufgesammelte Flüssigkeitsmenge bezeichnet man als „Destillat“, den im Kolben verbliebenen Rückstand als Siederest und den dann auf 100 ccm Ausgangsmaterial fehlenden Anteil als Destillationsverlust. Dieser Siedeverlust kann bei leichtflüchtigen Benzinen, insbesondere Gasbenzinen, bis zu 4 % betragen, und es empfiehlt sich dann, diese Menge anteilmäßig dem unteren Siedeabschnitt (unter 100 °C) zuzuzählen. Normalerweise sollen bis zum Siedeende 97 bis 98 % übergehen.

Destilliert man derart, daß man die Temperaturen abliest, bei denen 5, 15, 25 85,95 % der Ausgangsmenge überdestilliert sind, und nimmt man aus diesen Temperaturwerten das arithmetische Mittel, so erhält man nach Wa. Ostwald als Kennzeichnung der Siedelage die sog.

Siedekennzahl

oder Siedekennziffer. Dieser Wert liegt dem im Ausland gebräuchlichen 50 % Siedepunkt (50 p. c. Boiling point) zumeist nahe, bringt aber besser als dieser die Eigenheiten des unteren und oberen Siedeteils zum Ausdruck, wenn auch nicht charakteristisch genug, um auf Dampfblasenbildung einerseits oder Schmierölverdünnung andererseits schließen zu können. Fliegergrundbenzine werden derart durch Siedekennziffern (SKZ) von 95—100 charakterisiert, Leichtbenzine durch SKZ 100—110, Benzin-Benzolgemische durch SKZ 110—120 und mittlere Autobenzine durch SKZ bis 125. Bei SKZ 125—130 sind schon höhere Betriebstemperaturen bzw. Hauptluftvorwärmung erforderlich, und Benzine mit SKZ über 130, gelten als Schwerbenzine und veranlassen, besonders in kalten Jahreszeiten die Ölverdünnung im Kurbelgehäuse von Kraftfahrzeugen.

Siedekurven

Bringt man die bei der Destillation erhaltenen Destillatmengen und Temperaturen in ein bildliches Verhältnis, so erhält man für Benzine ebenmäßig verlaufende Siedekurven. Der Zusatz von Benzol und Sprit in größeren Mengen beeinflusst den Verlauf dieser Kurven charakteristisch durch Knickbildungen. In Abb. 6, Siedekurven verschiedener Ottokraftstoffe, wird der Siedeverlauf eines Fliegergrundbenzins, neben einem zusatzfreien Autobenzin, einem Benzin-Benzolgemisch, einem Benzin-Spritzgemisch, einem Schwerbenzin und Petroleum dargestellt.

Für Autobenzine wird im allgemeinen gefordert, daß bis 75° C nicht über 35 % überdestillieren sollen (bei sonstiger Gefahr der Dampfblasenbildung durch die leichtest siedenden Anteile) und daß doch andererseits die Menge der bis 100° C siedenden Anteile nicht unter 25 % betragen möge. Strenger gefaßt, ist zu wünschen, daß bis 75° C nicht über 25 % destillieren sollen, bis 100° C 30 bis 45 % und bis 200° C nicht unter 95 %. — Noch enger begrenzt sind die Forderungen an das Grundbenzin für Flugkraftstoffe: 10 % bis 75° C, 50 bis 60 % bis 100° C, 90 % bis 135° C und Siedende nicht über 150° C. Sonderbenzin für den Kältestart soll einen Siedebereich von 40—100° C zeigen; es ist klar, daß solchen „Petroläthern“ gleichzeitig hoher Dampfdruck (etwa 1,3 kg/cm²) und geringe Wichte (d unter 0,650) zukommt. Vielfach wird für Ottokraftstoffe ein nicht zu niedriger Siedebeginn (nicht unter 40° C) gewünscht, doch ist hierzu zu sagen, daß die Bestimmung des Siedebeginns starken Streuungen mit der Raumtemperatur und der Destillationsgeschwindigkeit unterliegt. Zweckvoller ist es schon,

die Forderung zu erheben, daß beispielsweise die unter 50°C siedenden Teile im Sommerbetrieb nicht über 2,5 % betragen sollen, und eine gewisse Berechtigung liegt in der landläufigen Beurteilung von Benzinen nach dem sog. 10 % - Siedepunkt (10% SP). Dieser 10 % SP soll zwecks

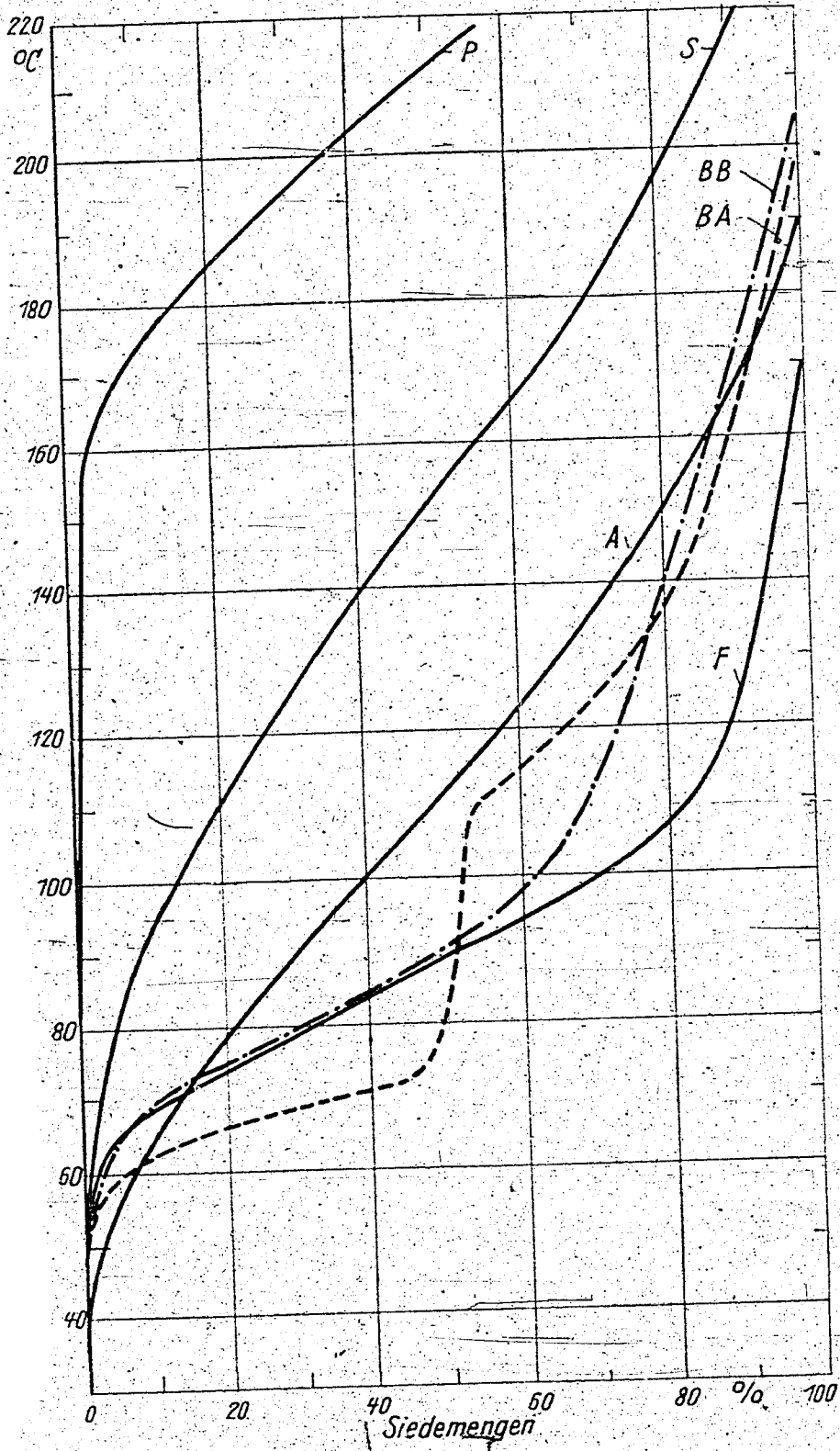


Abb. 6. F = Flugbenzin A = Autobenzin BA = Benzin-Alkohol
BB = Benzin-Benzol S = Schwerbenzin P = Petroleum

leichtem Start in kalter Jahreszeit zwischen 60—75° C liegen, denn das Startvermögen ist von der im kalten Motor herrschenden Temperatur abhängig, bei der von dem grob zerstäubten Benzin soviel verdampfen muß, daß ein genügend brennfähiges Betriebstoff-Luftgemisch entsteht. Einer Faustregel zufolge kann man sagen, daß bei +5° C kaum Startschwierigkeiten auftreten werden, auch wenn bei einem Benzin nur 10 % bis 100° C sieden; bei 0° C muß der 10 % SP aber schon unter 85° C liegen, bei -10° C im Bereich von 65—70° C und bei -20° C zwischen 60—65° C. Bei größerer Kälte wird man gezwungen sein, vorübergehend Sonderbenzin (Petroläther) einzuspritzen. Nach Edgar, Hill u. Boyd (Refiner 1930, 129) besteht zwischen dem 10 % SP von Benzinen und deren Startvermögen in der Kälte beim üblichen Kraftstoff-Luftverhältnis (Luftüberschußzahl 1,1) folgendes Verhältnis:

10% SP 20	20	25	30	35	40	45	50	55	60	65	70	75	80
Start-Temp. ° C:	-43	-40	-36	-33	-30	-26	-23	-20	-17	-13	-10	-7	-3
10% SP	85	90	95	100	105	110	115	120					
Start-Temp. ° C:	0	+3	+6	+9	+13	+16	+19	+22					

Bei überfettetem Kraftstoff-Luftgemisch liegen die Start-Temperaturen um einige Grade günstiger. Freilich ist das Starten in der Kälte auch vom Motor- und Schmierungs-zustand sowie insbesondere vom Zustand der Batterie, von trockenen Kerzen abhängig, und, wo möglich, wird man die kalten Eisenteile der Ansaugleitung anwärmen, um zu verhindern, daß Benzintröpfchen hier ausscheiden, die dann zum richtigen Benzin-Luftgemisch im Motorinneren fehlen. — Die Höhe des 90 % SP wiederum gibt einen Hinweis auf die zu erwartende Schmierölverdünnung durch den „Petroleum-Siedeschwanz“ des Benzins; diese Ölverdünnung soll ja im Winter maximal 10 % nicht übersteigen, wird aber nach eindeutigen Erfahrungen um so lebhafter, je größer die Menge an höhersiedenden Anteilen eines Benzins ist. Bridgeman (SAE 1928, 437) bezeichnet als Dew Point (Dt) in °F jene Temperatur, bei der Benzin in dem für praktische Motorverhältnisse entsprechenden Luftüberschuß (im Durchschnitt 12fach) verdampft; dieser Dew Point soll guten Anhalt für die Schmierölverdünnung geben, und er berechnet sich: $Dt (°F) = (90\% SP (°F) : 1,4) - 131$. Zwischen dem Dew Point, zu deutsch „Tau-Punkt“ und dem 90 % SP soll im allgemeinen folgende Beziehung bestehen:

90 % Siedepunkt ° C:	140	160	180	200	220
Taupunkt (amk.) ° C:	17	31	45	59	73

Dabei ist (gemäß USA.-Nomenklatur) der Taupunkt als jene Temperatur zu bezeichnen, bei der ein theoretisch zusammengesetztes Treibstoff-Luftgemisch bei Atmosphärendruck völlig verdampft ist bzw. sich eben wieder zu kondensieren beginnt.

27

e Verdunstungstest

Dieterich (Analyse der Kraftstoffe, 1920, S. 66, 178, 214) hat wohl erstmals den Vorschlag gemacht, die Ottokraftstoffe in ihrem Verdunstungsverhalten zu beobachten, und er empfahl, jeweils 10 ccm Kraftstoff auf ein Uhrglas zu pipettieren und nach Abständen von 10 Minuten den jeweils eingetretenen Gewichtsverlust durch Wägung festzustellen; er entwickelte auf diese Weise erstmals Verdunstungskurven, wurde aber mit seinen Vorschlägen nicht weiter beachtet.

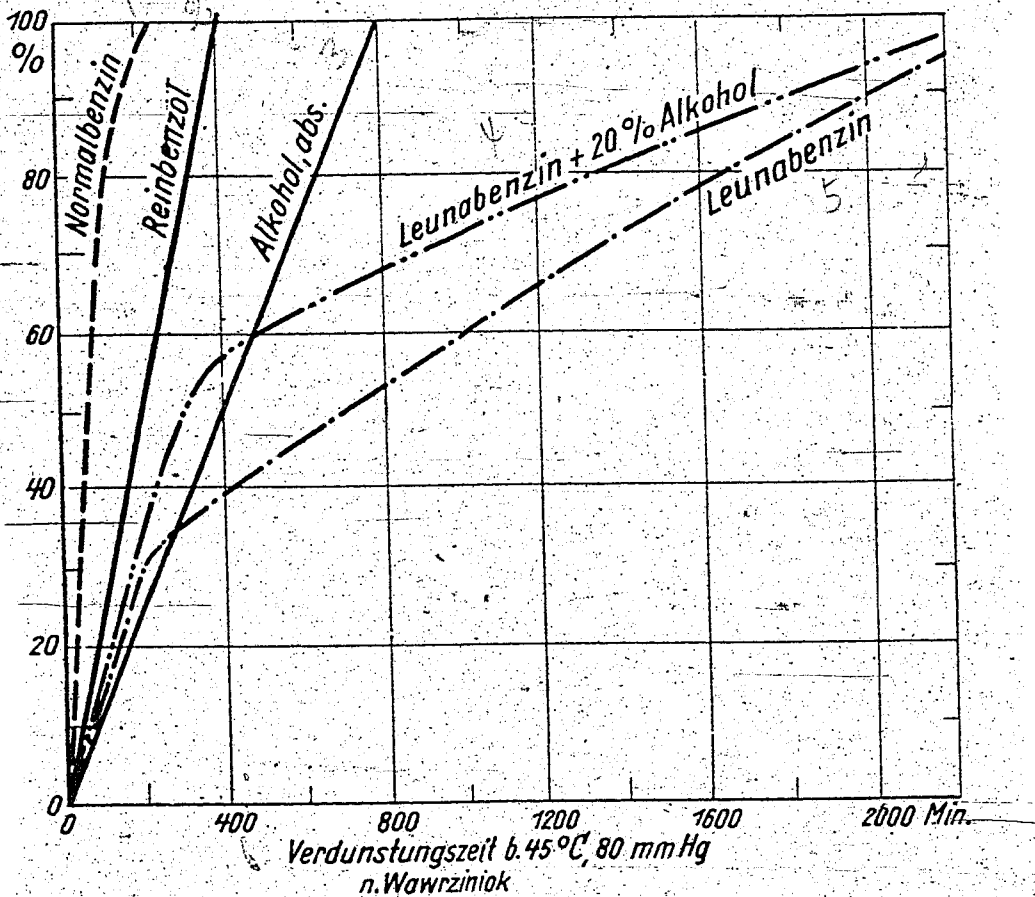


Abb. 7. Verdunstungskurven einiger Leicht-Kraftstoffe

Wawrziniok (ATZ 1930, 316, 364, 478) hat diesen Gedanken wiederum aufgegriffen und eine eigene Verdunstungswaage konstruiert und von verschiedenen Betriebsstoffen die Verdunstungszeit (min) bei 45°C und Unterdruck von 80 mm Hg gemessen. Diese Verdunstungswaage besteht im Prinzip aus einem mit dem zu prüfenden Benzin befüllten Glasgefäß an einem Waagebalken; der entgegengesetzte Hebelarm trägt einen Schreibstift, der über ein uhrwerkgesteuertes Papierband spielt und das Fortschreiten der Verdunstung aufzeichnet. Die Apparatur kann unter Vakuum gesetzt und ebenso beheizt werden. Bei wohl definierten Kohlenwasserstoffen ist die Verdunstungszeit verständlicherweise eine lineare Funktion der zur Verdunstung stehenden Menge, und damit eine eindeutige Beziehung zum konstanten Siedepunkt; bei Benzinien aber krümmen sich die Kurven, denn die leichten

Bestandteile gehen zeitlich rascher ab als die schwerer siedenden Anteile. Die Verdunstungszeiten sind natürlich um so kürzer, je stärker das verwendete Vakuum ist. Abb. 7 enthält (nach Wawrziniok) nun die Verdunstungskurven, d. h. das Verhältnis der Verdunstungsmenge zur Verdunstungszeit von einigen Betriebsstoffen bzw. Betriebsstoffbestandteilen, und es ist zu sehen, daß reine Körper, wie Reinbenzol und abs. Alkohol, geradlinige Funktionen, Kohlenwasserstoffgemische aber (techn. Beispiel: Leuna-Benzin, daneben Normalbenzin), sowie Benzin-Spritzgemische, gekrümmte Kurven ergeben. — Die Verdunstungskennzahl (Vd.Z.) nach Wawrziniok ist das Analogon zur Ostwaldschen Siedekennziffer, und sie ist darum das arithmetische Mittel der Verdunstungszeiten von 5, 15, 25 usf. . . 95 % der jeweiligen Mengen an Prüfbenzin.

Zahlentafel 19

Auszug der Arbeiten von Wawrziniok (ATZ 1930, Nr. 7), Kennzahlen einiger Kraftstoffe in ihrer Beziehung zur Verdunstungskennzahl (Vd.Z.)

Benzine und Marken-Kraftstoffe (1930)	Wichte d/20	unterer Heizwert Cal/kg	Siedebeginn	Siedeende	SKZ	Oberfl.-Spann. dyn/cm	Vd.Z. min
Normalbenzin	0,695	10 580	47	92	77,5	20,5	88
Euco-Benzin	0,734	10 520	45	185	123	22,5	690
Shell-Benzin	0,739	10 110	54	203	130	21	920
Leuna-Benzin	0,751	10 437	57	172	118		847
Dapolin-Benzin	0,734	10 040	62	206	129	22	637
Braunkohlenbenzin	0,792	9 760	63	175	126		907
Reinbenzol	0,884	9 617	80	86	82,3	28,5	174
BV-Benzol	0,873	9 680	56	137	96,4	29,5	294
Alkohol	0,794	6 260	56	84	77	24	376
Aether	0,722	7 700	34	46	37,8	17,5	49
Monopolin (m. Sprit)	0,748	8 695	47	174	96	21,3	575
Gasöl	0,836	9 960	160	326	257	26,5	sehr hoch
Dieselöl	0,859	10 020	227	353	287	22,7	sehr hoch

DER DAMPFDRUCK

Eine Flüssigkeit siedet, sobald ihr Dampfdruck den Wert von 1 kg/cm² (1 atm.) überschreitet und damit den auf ihr lastenden Luftdruck überwindet. Jeder eindeutige chemische Körper unter diesen Flüssigkeiten, also Wasser, Alkohol, Benzol, Aceton usw., hat bei seinem Siedepunkt den Dampfdruck von 1 kg/cm²; bei Flüssigkeitsgemischen aber, wie den Benzenen, wird der Dampfdruck von 1 atm. stets nur vom jeweils abdestillierenden Anteil erreicht, so daß Dampfdruckmessungen an Benzenen stets nur die Bedeutung eines Querschnittes zukommt.

Maßeinheiten des Dampfdruckes

Als Maßeinheiten für den Dampfdruck gelten das kg/cm², die atm., im Ausland das Pfund je Quadratzoll (lbs./Squ. inches) und schließlich baro-

metrisch die mm-Quecksilbersäule. Die zwischen den Maßen bestehenden Beziehungen sind in Zahlentafel 20 a—b enthalten.

Zahlentafel 20a
Beziehung mm Hg — kg/cm² — at

mm Hg	at	kg/cm ²	mm Hg	at	kg/cm ²	mm Hg	at	kg/cm ²
20	0,026	0,027	280	0,370	0,381	540	0,713	0,735
40	0,053	0,055	300	0,396	0,408	560	0,739	0,762
60	0,079	0,082	320	0,422	0,435	580	0,766	0,788
80	0,106	0,109	340	0,448	0,462	600	0,792	0,815
100	0,132	0,136	360	0,475	0,489	620	0,818	0,842
120	0,159	0,164	380	0,502	0,517	640	0,845	0,871
140	0,185	0,191	400	0,528	0,544	660	0,871	0,897
160	0,217	0,224	420	0,554	0,570	680	0,897	0,924
180	0,238	0,245	440	0,581	0,598	700	0,923	0,953
200	0,264	0,272	460	0,607	0,625	720	0,949	0,978
220	0,290	0,299	480	0,633	0,652	740	0,975	1,004
240	0,317	0,327	500	0,660	0,680	760	1,000	1,030
260	0,343	0,353	520	0,687	0,707			

Zahlentafel 20b
Beziehung lbs/squ. in. — at

lbs/squ. in.	1	2	3	4	5	6	7	8
at	0,0703	0,1406	0,2109	0,2812	0,3515	0,4218	0,4921	0,5624
lbs/squ. in.	9	10	11	12	13	14	14,22	
at	0,6327	0,7030	0,7733	0,8436	0,9139	0,9842	1,0000	
lbs/squ. in.	15	16	17	18	19	20	21	22
at	1,0545	1,1248	1,1951	1,2654	1,3357	1,4060	1,4763	1,5466
lbs/squ. in.	23	24	25					
at	1,6169	1,6872	1,7575					

Dampfdruckbestimmung nach Reid

Der Dampfdruck-Bestimmungsapparat nach Reid besteht aus einem stählernen Benzinglefäß von 52 mm innerem Durchmesser und 64 mm Höhe und dem durch ein dichtes Gewinde zu verbindenden Luftzylinder von gleichem Durchmesser und 254 mm Höhe sowie einem am Kopfende des letzteren aufzuschraubenden Manometer. Als Manometer steht ein Röhrenfederinstrument zur Verfügung mit Teilung bis zu 1 kg/cm² bzw. ein zweites Instrument mit Teilung bis 4 kg/cm². Da der Dampfdruck stark temperaturabhängig ist, so muß zur Messung jeweils die Temperatur angegeben werden und zur Konstanthaltung derselben dient ein Wassermantelgefäß, in das man die Bombe bis zum Manometeransatz eintaucht.

Besondere Vorsicht erheischt schon die Probenahme, wenn Dampfdruckverluste hierbei sicher vermieden werden sollen. In offene Betriebsstoffbehälter wird zum Probeziehen das Benzinglefäß der Bombe eingesenkt und damit befüllt, während man aus unter Druck stehenden Behältern oder Rohrleitungen ein separates Benzinglefäß mit zwei Ventilen benutzen muß, derart, daß man vom unteren Ventil aus im Durchfluß füllt. Das einfache Eingießen von Benzinproben in das Benzinglefäß ist bei Schiedsanalysen

unzulässig, in anderen Fällen auch nur notfalls gestattet, wobei dann aber auch auf entsprechende Abkühlung der Probe wie des Benzinglefäßes zu achten ist. Für Betriebsstoffe mit Dampfdruck bis $0,6 \text{ kg/cm}^2$ ist auf $+10^\circ \text{C}$ zu kühlen, für solche bis $0,8 \text{ kg/cm}^2$ auf $+4$, für solche bis $1,1 \text{ kg/cm}^2$ auf -1°C , für solche bis $1,4 \text{ kg/cm}^2$ auf -4 und für leichteste Startkraftstoffe mit Dampfdruck bis $1,8 \text{ kg/cm}^2$ auf -7°C .

Zwecks Ausführung der Prüfung ist der Luftzylinder zunächst zur Entfernung von Benzindampfresten vorausgegangener Versuche mehrmals mit lauwarmem Wasser auszuspülen. Nach dem Zusammenschrauben werden die Gewindeverbindungen mit Schellacklösung gedichtet. Die Dampfdruckapparatur ist nun auf den Kopf zu stellen und in dieser Lage mehrmals kräftig zu schütteln. Dann setzt man in das Wasserbad derart ein, daß der Manometeransatz mit dem Wasserspiegel abschneidet. Nach 5 Minuten Verweilzeit wird die Bombe kurz herausgenommen und kräftig durchgeschüttelt, und diesen Vorgang wiederholt man weiterhin in 2-Minutenabständen, bis schließlich die Dampfdruckanzeige konstant ist. Trägheit im Manometer ist jeweils durch leichtes Klopfen zu beseitigen.

Den Dampfdruck von Betriebsstoffen mißt man üblicherweise bei $100^\circ \text{F} = 37,8^\circ \text{C}$. In besonderen Fällen ist die Festlegung der Dampfdruckkurve in Abhängigkeit von der Temperatur von Interesse, und Abb. 8 läßt erkennen, daß es sich dabei nicht um geradlinige Funktionen handelt. — Mißt man den Dampfdruck konventionell bei $37,8^\circ \text{C}$, so ist bei exakten Arbeiten eine Korrektur anzubringen, da der Unterschied zwischen anfänglicher Lufttemperatur und Badtemperatur eine Druckänderung im Luftzylinder bewirkt. Die folgende Zahlenleiste enthält diese Berichtigungen in kg/cm^2 in Gegenüberstellung zur anfänglichen Lufttemperatur; da diese zumeist unter der Badtemperatur liegt, so sind die Korrekturen von der Ablesung abzuziehen.

Lufttemperatur $^\circ \text{C}$:	0	5	10	15	20	25	30
Berichtigung kg/cm^2 :	-0,20	-0,18	-0,155	-0,13	-0,105	-0,075	-0,047

C Dampfdruckkurven und Dampfdruckwerte

Zahlentafel 21 enthält nach H. Gnam (Die Lösungsmittel, Wiss. Verlags-GmbH., Stuttgart 1941) die Dampfdruckwerte in kg/cm^2 für einige bekannte Stoffe bei verschiedenen Temperaturen, und diese Tabelleergänzt das Schaubild in Abb. 8.

Der Dampfdruck handelsüblicher Autobenzine, gemessen bei $37,8^\circ \text{C}$ (100°F) soll nicht unter $0,25 \text{ kg/cm}^2$ und nicht über $0,6 \text{ kg/cm}^2$ liegen; in kalter Jahreszeit schadet es allerdings nicht, wenn der Dampfdruck noch etwas höher ist und vor allem die untere Grenze gehoben wird, da hoher Dampfdruck den Start in der Kälte begünstigt. Für Flugbenzine des Auslandes wird ein Fixwert von max. 7 lbs./sq. in., also $0,49 \text{ kg/cm}^2$ angegeben.

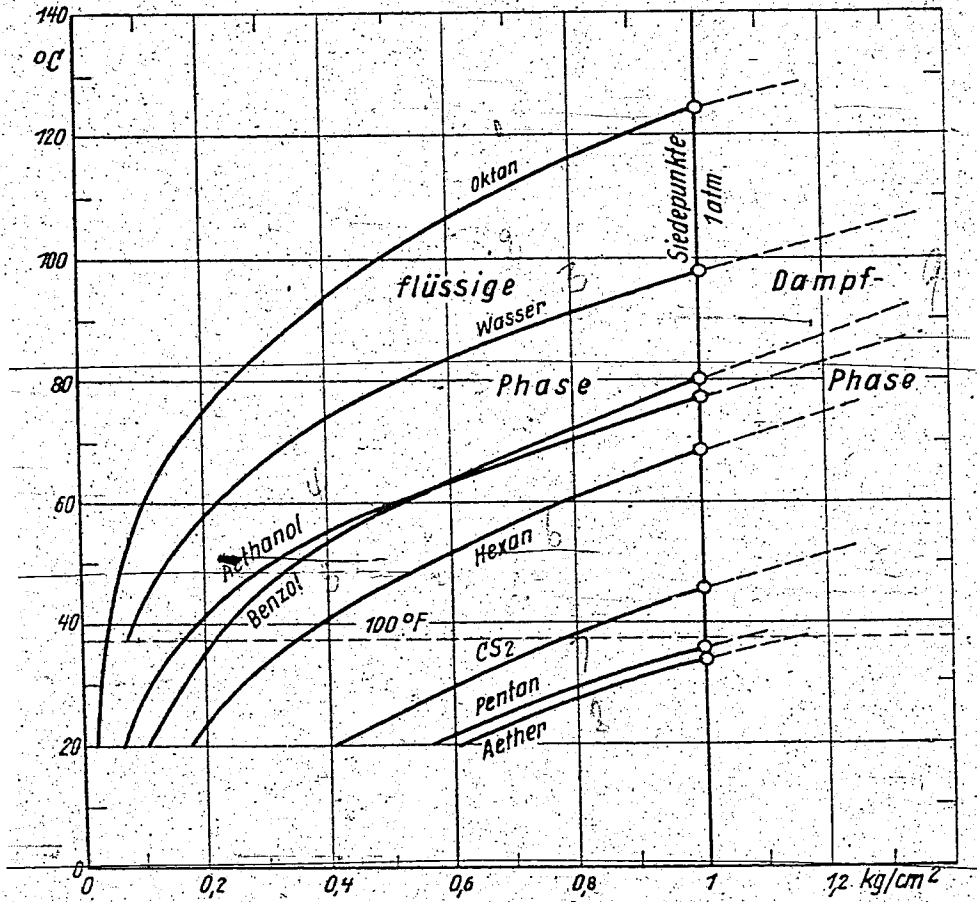


Abb. 8. Dampfdruckkurven einiger flüssiger Stoffe

Zahlentafel 21.

Dampfdruck (nach Reid) für einige Stoffe bei verschiedenen Temperaturen

	/ Dampfdruck in kg/cm ² bei den Temperaturen						1 kg/cm ² bei S. P. °C
	-30 °C	0 °C	+20 °C	+37,8 °C	+60 °C	+80 °C	
Propan	2,30	5,70	9,70	16,50	—	—	45
Butan	0,60	1,40	2,80	5,40	—	—	+ 1
Pentan			0,56	1,10			+ 37
Hexan			0,16	0,35	0,77	1,47	+ 71
Heptan			0,05	0,11	0,28	0,56	+ 98
Oktan			0,02	0,04	0,10	0,23	+ 126
Dekan				0,02	0,04	0,08	+ 173
Benzol			0,10	0,22	0,52	1,00	+ 80
Methanol			0,13	0,30	0,78	1,58	+ 66
Aethanol			0,06	0,16	0,48	1,05	+ 78
Propylalkohol			0,02	0,06	0,22	0,53	+ 98
i-Butylalkohol				0,03	0,13	0,34	+ 116
i-Amylalkohol				0,01	0,05	0,13	+ 130
Wasser				0,07	0,20	0,49	+ 100
Aceton			0,24	0,54	1,18		+ 56
Aether			0,60	1,18	2,36		+ 35
Schwefelkohlenstoff			0,40	0,78	1,60		+ 46
Tetrachlorkohlenstoff			0,12	0,25	0,61	1,15	+ 77
Choroform			0,22	0,47	0,95		+ 61

Dampfblasenbildung

Die Dampfdruckmessung nach Reid wird gerne zum Maßstab für die Gefahr einer Dampfblasenbildung genommen, die die geregelte Kraftstoffzufuhr hemmt; ein klares Verhältnis besteht aber zwischen Dampfdruck und Dampfblasenbildung durchaus nicht. So berichten schon Heinze, Marder und Trubetzky (VDI, Deutsche Kraftfahrtforschung, Heft 47), daß die Dampfblasenbildung bei 5—10%igem Alkoholzusatz zu Benzin sehr stark ansteige, was aus dem Dampfdruck des Alkohols in diesem Umfang nicht zu erwarten ist. Aromaten erniedrigen wiederum den Dampfdruck mit steigender Zusatzmenge, und noch günstiger soll nach den Genannten Diisopropyläther wirken, während Aceton stark dampfdrucksteigernd wirkt, was den Voraussetzungen entspricht. — In diesem Zusammenhange verdient erwähnt zu werden, daß man amerikanischen Benzin (straight-run) gerne bis zu 5 % Butan und Propan von Haus aus zusetzt, was dann naturgemäß schon ein Drittel des Dampfdrucks vom Benzin ausmacht.

Die Temperatur (t), bei der die Gefahr der Dampfblasenbildung zu erwarten ist, soll sich nach einer amerikanischen Formel errechnen lassen: $10\% \text{ SP } (^{\circ}\text{F}) - 9 (^{\circ}\text{F}) - t (^{\circ}\text{F}) = 0,07 (10\% \text{ SP } - 9) + 33$. Dieser Formel scheint aber für den praktischen Gebrauch eine recht zweifelhafte Bedeutung zuzukommen. Das USA. Bureau of Standards empfiehlt die Formel $t = 259 - 140 \log p$, wobei t die Temperatur ($^{\circ}\text{F}$), ist, bei welcher Dampfblasenbildung erwartet wird, während p den Reid-Dampfdruck (lbs/squ. in bei 100°F) bezeichnet.

A. W. Schmidt u. Scholz (Braunkohle 1936, 535) verwerfen die Methode der Dampfdruckmessung nach Reid als brauchbares Maß für eine zu erwartende Dampfblasenbildung, weil das Verfahren von Reid die Kraftstoffe im Beisein von Luft mißt. Nun haben Benzine ein gutes Lösevermögen für Luft, und die Tieftemperatur-Destillation von Benzin liefert im Mittel 15 ccm Luft auf 100 g Benzin. So ist es also möglich, daß im Dampfdruckapparat von Reid die über dem Benzin stehende Luft mit dem Benzinlösungen eingeht, die eine Dampfdruckerniedrigung bewirken. — Um den natürlichen Verhältnissen der Dampfblasenbildung nahezukommen, benutzt A. W. Schmidt einen Apparat, bei dem ein 1 m langes Kupferröhrchen, wie es zum Zwecke der Betriebsstoffzufuhr bei Kraftfahrzeugen in Verwendung steht, in einem Wassermantelgefäß schräg emporsteigt. Auf diesem Wege leitet man minutlich 120 ccm hindurch (was 15 Liter Benzin/100 km entspricht, und fängt im graduierten, nach oben abgeschlossenen Meßröhrchen einer Pulsvorrichtung am oberen Ende der Kraftstoffleitung das aus dem Benzin entwickelte Gas auf. Man mißt nun die Zeit, die bei jeweiligen Benzinproben erforderlich ist, um 10 ccm Gas zu bilden, und betrachtet jenes Benzin als um so mehr dampfblasengeneigt, je kürzer die Zeit ist, die zu dieser Gasbildung führt.

Zahlentafel 22a

Versuchswerte der Dampfblasenmessung von Schmidt und Scholz

	d/20	Siede- beginn	SKZ	Dampfdruck kg/cm ²				Dampfblasenbildung	
				pa	pb	pa—pb	Sek. für 10 ccm Gas	Durch- fluß in ccm	
Benzin	0,753	35,5		0,81—0,55	= 0,26		170	260	
„	0,721	36		0,69—0,50	= 0,19		498	1 060	
„	0,730	32		0,67—0,45	= 0,12		639	1 250	
„	0,733	38		0,67—0,49	= 0,18		827	1 750	
„	0,728	39		0,65—0,43	= 0,22		1 354	2 400	
„	0,744	55		0,56—0,48	= 0,07		4 176	7 800	
„	0,748	57,5		0,60—0,53	= 0,07		11 500	21 880	
„	0,785	70		0,36—0,33	= 0,03		84 000	156 000	
Benzin	0,733	48	113				207	435	
„ + 20 % Benzol	0,760	55,5	111				998	1 900	
Benzin + 40 % Benzol	0,787	61	105,5				1 262	2 475	
Benzin + 10 % Alkohol	0,738	52	108				324	570	
Motorenbenzol	0,875	80	97				14 180	28 500	

Der Dampfdruck wurde bei den Werten in Zahlentafel 22a nach der Methode von Bridgeman u. Aldrich bestimmt, und, da keine brauchbaren Beziehungen zwischen Dampfdruck, Dichte, Siedebeginn und Dampfblasenbildung gefunden werden konnten, wurde eine Dampfdruckdifferenz (pa—pb) dadurch hergestellt, daß die frischen Proben mit Dampfdruck pa einer zweistündigen Verdunstung auf Dampfdruck pb unterworfen wurden, in der Erwartung, daß möglicherweise die Dampfdruckdifferenz in solchem Falle der Dampfblasenbildung verhältnismäßig verläuft. Bei der Dampfdruckbestimmung nach Bridgeman (SAE 1930, 93), kommt jedenfalls gasfrei gemachtes Benzin zur Untersuchung, derart, daß man die Benzinprobe mit flüssiger Luft abkühlt und die über dem Benzin befindlichen Gase absaugt, um den sog. „wahren“ Dampfdruck des Benzins bestimmen zu können.

Über ein neues Gerät zur Beurteilung der Dampfblasenbildung berichtet Hammerich (Öl u. Kohle 1939, 29 u. 570); er sucht hierbei Anlehnung an die im praktischen Fahrbetrieb auftretenden Störungen und schlägt die sog. „relative Abreißtemperatur“ als Bewertungsmittel vor. Unter derselben ist jene Temperatur zu verstehen, bei der die Förderleistung einer Membranpumpe infolge Dampfblasenbildung von ursprünglich etwa 10 Stundenlitern auf 1½ Stundenliter abnimmt. Koch (Kraftstoff 1940, 205) studiert in einer kritischen Arbeit die verschiedenen Einflüsse der Betriebsbedingungen auf die Meßergebnisse des Hammerich'schen Prüfgerätes und kommt schließlich zu folgendem Vorschlag: den im Hammerich'schen Prüfgerät festgestellten relativen Abreißtemperaturen kommen jene Temperaturen gleich,

bei denen die einzelnen Kraftstoffe mit ihrer Dampfspannung den atmosphärischen Luftdruck von 1 kg/cm^2 überwinden. In der Abb. 9 sind die Dampfdruckkurven einiger von Koch untersuchter Kraftstoffe dargestellt und die für die Dampfblasenbildung kritischen Temperaturen bei Erreichen des Dampfdruckes von 1 atm hervorgehoben. Zahlentafel 22b enthält dazu die wichtigsten Kennzahlen dieser Kraftstoffe; E ist ein Eichbenzin, F sind Flugbenzine, BB Benzin-Benzolgemische und BSp Benzin-Spritgemische.

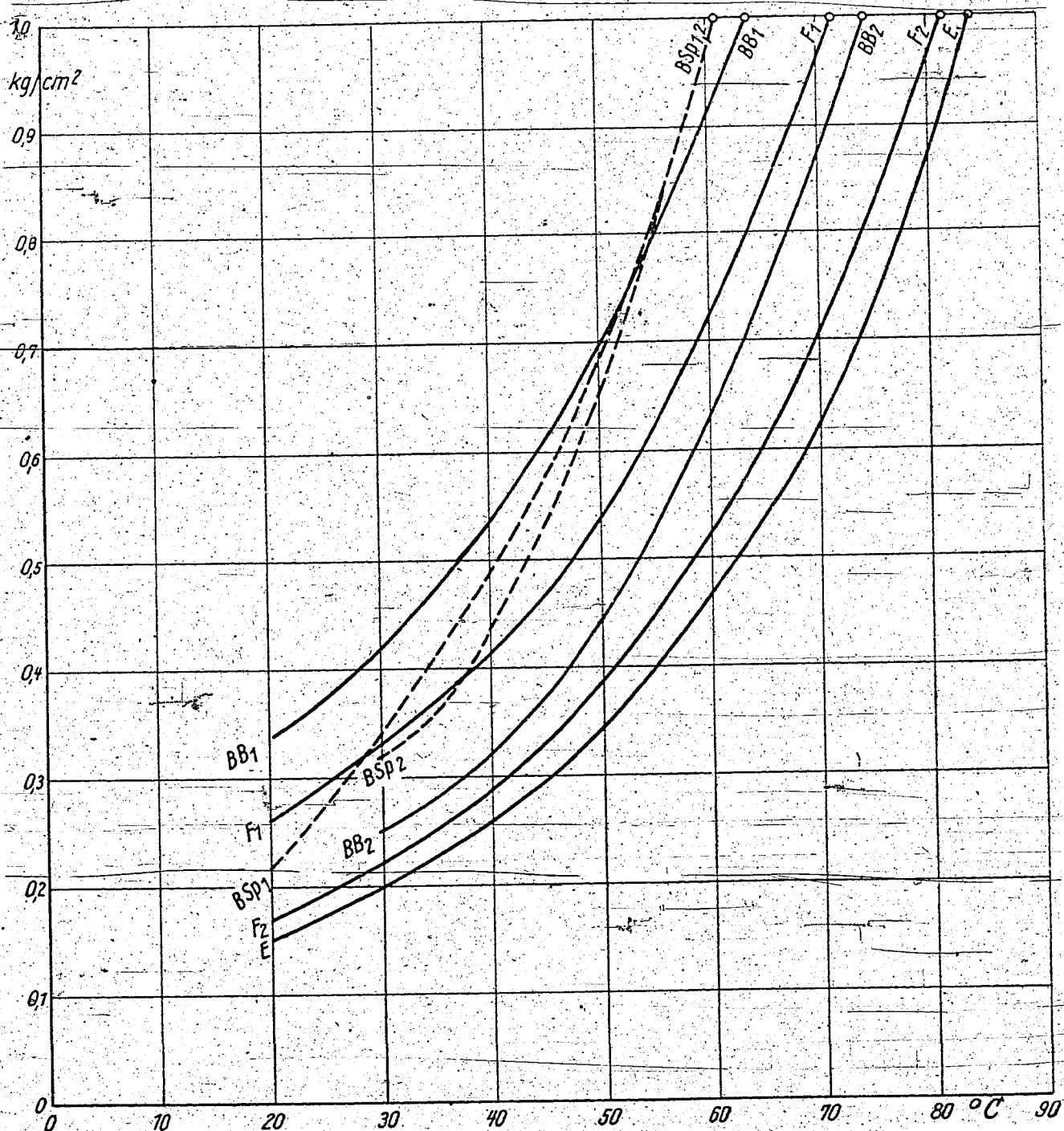


Abb. 9. Dampfdruckkurven einiger Kraftstoffe

Zahlentafel 22b

Dampfdruck und krit. Temp. für Dampfblasenbildung bei mehreren Kraftstoffen
(Koch, Kraftstoff 1940, 205)

	E	F ₁	BB ₁	BSp ₁	BB ₂	BSp ₂	F ₂
d/20	0,711	0,738	0,757	0,736	0,755	0,776	0,798
Siedebeginn	61	48	35	45	70	57	55
10 % S. P.	82	70	60	59	73	59	80
% bis 100 C	39%	52%	43%	51%	100%	100%	49%
50 % S. P.	106	99	110	85	75	72	101
90 % S. P.	137	138	178	172	80	87	136
Siedekennzahl	108	102	115	108	75	72	95
Flüchtigkeit nach Hammerich	0,5%	3,9%	10,8%	14,6%	0%	22,4%	1,0%
Dampfdruck kg/cm ² bei 30 C	0,20	0,33	0,42	0,34	0,25	0,32	0,22
„ 40 C	0,26	0,43	0,54	0,49	0,32	0,44	0,29
„ 50 C	0,35	0,55	0,70	0,69	0,45	0,65	0,39
„ 60 C	0,47	0,73	0,91	0,97	0,64	0,98	0,53
„ 70 C	0,64	0,96	1,16	1,36	0,87	1,38	0,71
„ 80 C	0,87	1,25	1,42	1,76	1,17	—	0,96
Krit. Temp. der Dampfblasen- bildung °C-1atm.	84°C	72°C	64°C	61°C	74°C	61°C	81°C
Rel. Abreißtemp. n. Hammerich	84°C	70°C	61°C	58°C	72°C	58°C	80°C

In der erwähnten Arbeit kommt Koch zu dem Schlusse, daß ein Ottokraftstoff im Sommer mit Sicherheit Störungen in der Kraftstoffzufuhr verursacht, dessen Dampfdruck bei 60° C und früher den atmosphärischen Luftdruck überwindet. Im Winter indessen ist ein dampfblasensicherer Betrieb mit jedem Kraftstoff möglich, dessen kritische Temperatur 50° C bei 1 kg/cm² überschreitet.

Sättigungsdruck

Als Sättigungsdruck der Dampfspannung einer Flüssigkeit wird der Druck bezeichnet, den der im Torricellischen Vakuum befindliche Flüssigkeitsdampf über der zu prüfenden Flüssigkeit besitzt.

Ostwald-Luther (Physikochem. Messungen) beschreibt die Methode der Dampfdruckbestimmung im Torricellischen Vakuum wie folgt:

Man füllt ein etwa meterlanges, einseitig verschlossenes, etwa 10 mm weites Glasrohr bläschenfrei mit trockenem Quecksilber und stülpt dieses, indem man mit dem Finger abschließt, in einem Napf unter Quecksilber um. Im Meßrohr fällt dabei der Quecksilberstand auf die Höhe (H) des Torricellischen Vakuums. Man kippt nun das Meßrohr, immer unter Quecksilberabschluß soweit, daß das Quecksilber oben anstößt und führt in diesem Augenblick mit Hilfe einer gebogenen Pipette die luftfreie Benzinprobe ins Vakuum ein. Die im Vakuum verdampfende Flüssigkeit drückt nun den Quecksilberstand noch weiter herab (H'), doch ist diese Messung um den

Wert $h \cdot d / 13,6$ durch Addition zu H' zu korrigieren; h ist die Höhe des im Vakuum nicht verdampften Benzins, d dessen Wichte. Die Differenz $H - (H' + h \cdot d / 13,6)$ ist dann die Dampfspannung der untersuchten Flüssigkeit in mm Hg. Der Apparat nach Ostwald-Luther sieht um die Torricellische Röhre lediglich ein Mantelgefäß vor, durch das man Dampf oder Flüssigkeit zur Temperaturregelung führen kann.

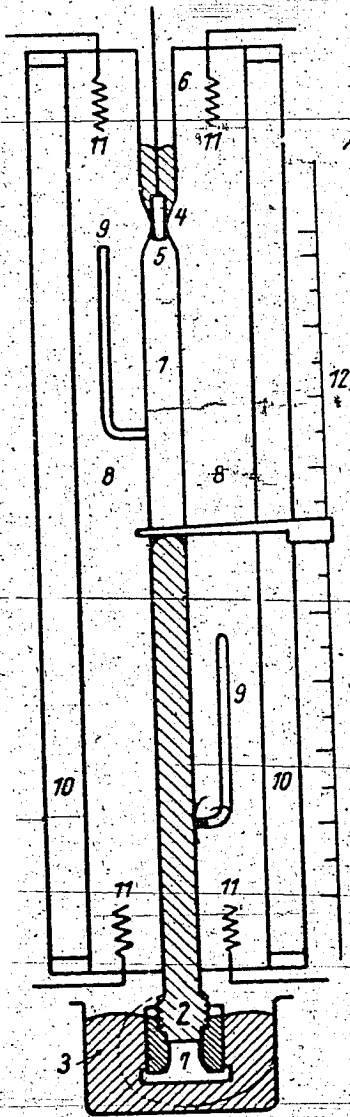


Abb. 10. Apparat zur Bestimmung des Sättigungsdrucks. (n. Wawrziniok)

Wawrziniok (ATZ 1931, 653) hat diese Versuchsanordnung — siehe Abb. 10 — in wesentlichen Punkten verbessert: (1) ist ein 108 cm langes, 17 mm weites, mit Quecksilber befülltes Meßrohr, das mit dem unteren Ende (2) in die Quecksilberwanne (3) eintaucht. Bei (4) ist dieses Rohr verjüngt und durch den Schliffglasstopfen (5) verschließbar; (6) ist ein Glasrohrausatz zur Befüllung mit Quecksilber und Versuchsflüssigkeit. (7) ist ein Gummisitz, der dem Rohrende (2) aufgeschraubt werden kann. (8) ist ein Mantelrohr, das mit Luft gefüllt bleibt, (9) sind Thermometer und (10) ist ein weiteres Mantelrohr, das mit wärmeisolierender Flüssigkeit (Glyzerin) befüllt ist, (11) sind Heizdrähte und (12) die mm-Teilung mit Ableseschieber.

Zur Benutzung der Apparatur wird zunächst (2) durch (7) festverschlossen und das Meßrohr (1) durch (6) bis über (5) mit Quecksilber luftbläschenfrei befüllt, dann durch (5) verschlossen, hierauf in (3) eingesetzt und (7) von (2) gelöst. Das Quecksilber in (1) fällt nun und stellt sich gemäß dem herrschenden Barometerstand ein; über dem Quecksilber herrscht in (1) Torricellisches Vakuum. Befüllt man nun (6) mit dem Prüfbenzin und öffnet (5) vorsichtig, so fließt in (1) der Quecksilberrest und etwas Versuchsflüssigkeit nach; man verschließt natürlich (5) längst bevor (6) völlig entleert ist und sperrt in (6) sofort wieder mit Quecksilber. Im Vakuum verdampft nun ein Teil der Flüssigkeit, drückt das Quecksilberniveau herab,

und man berechnet den Sättigungsdruck aus dem Unterschied der korrigierten Quecksilbersäulen, wie bereits beschrieben.

Aus den Arbeiten Wawrzinioks ist im übrigen aufschlußreich, daß Betriebsstoffgemische zumeist höhere, und zwar wesentlich höhere Sättigungsdrucke zeigen, als ihre Komponenten erwarten lassen, wie das Zahlentafel 23 veranschaulicht.

Zahlentafel 23
Sättigungsdruck von Benzin, Benzol, Aethylalkohol und Gemischen

	d/20	SKZ	Sättigungsdruck in mm Hg bei		
			-10° C	+ 20° C	+ 50° C
Benzin	0,726	122	56	150	355
BV-Benzol	0,870	96	22	75	273
Alkohol (99prozentig)	0,790	77	9	50	240
60 % Benzin + 40 % Benzol			63	157	400
70 % Benzin + 30 % Alkohol			78	201	520
60 % Benzol/40 % Alkohol			25	99	460
50 % Benzol/50 % Alkohol				106	387

Die hierbei ersichtlichen Anomalien zeigen aber Parallele zur erhöhten Dampfblasenbildung bestimmter Gemische, so insbesondere der Spritgemische.

DER VERDAMPFUNGSRÜCKSTAND

Ein geeigneter Ottokraftstoff soll praktisch rückstandsfrei verdampfen können, d. h. ein Verdampfungsrückstand von unter 20 mg/100 cem Prüfbenzin gilt als bedeutungslos, besonders wenn er kraftstofflöslich ist. Der Siederest bei der Englerdestillation kann wohl den Farbstoff angereichert und verändert haben, soll aber nicht trüb oder schmutzig sein und mechanische Verunreinigungen enthalten. Benzine und Benzingemische sollen fleckenlos auf Filtrierpapier verdunsten, sonst enthalten sie entweder zuviel oberen Siedeschwanz oder sog. „Obenöl“ zwecks zusätzlicher Schmierung.

Der Gumtest

Zur Bestimmung des Verdampfungsrückstandes ist der „Gumtest“ (Harzrückstand) nach Hunn, Fisher und Blackwood (SAE 1930, 31) bzw. Littlejohn, Thomas und Thompson (IPT 1930, 684) immer noch gebräuchlich, obwohl gerade sein Wert ein sehr relativer ist. Grundsätzlich richtig ist, daß sich bei diesem Test Spaltbenzine mit ihrem Gehalt an bereits fertig gebildetem Harz (vgl. S. 16) verraten. \neq Übereinkommengemäß werden 100 cem Prüfbenzin in einer 4—4,5 cm hohen, 9—10 cm weiten Glasschale aus widerstandsfähigem Glas (Gewicht nicht über 50 g) auf kochendem Wasserbad eingedampft, wobei man zwecks rascherer Verdampfung auf die Benzinoberfläche einen Luftstrom von solcher Stärke aufbläst, daß der Versuch in 10 bis 20 Minuten beendet ist. Das Blasrohr soll vom Benzinspiegel einen Abstand von 5 bis 10 cm haben und mit 13 mm leichter Weite münden, aber durch ein Drahtnetz und einen Bausch loser Watte abgeschlossen sein. Die dann leere Glasschale mit etwaigem Rückstand wird im Luftbad 1 Stunde lang bei 110° C (nach anderen Angaben 150° C) getrocknet und im Exsikkator über Chlorkalzium erkalten gelassen und gewogen. Wenn bei bleihaltigen Kraftstoffen die zulässige „Harzmenge“ auf diese

Weise überschritten wird, so muß der Schalenrückstand mit Benzol: Alkohol 2:1 aufgenommen und filtriert werden; sodann dampft man Benzol: Alkohol in gleicher Weise wie die Benzinprobe ein und bestimmt den bleifreien Harzrückstand. — Die amerikanische Kupferschalenmethode ergibt durch Schwefelangriff auf das Kupfer und durch katalytische Begünstigung der Harzabscheidung durch Kupfer viel zu hohe Werte für den Gumstest. Um Zweifelsfälle auszuschließen, gibt man deshalb bei Bestimmung des Verdampfungsrückstandes das Arbeitsverfahren an, Glasschalen- oder Kupferschalen-Methode.

Der Benzolverband hat die von Brunschwig und Jacqué (Compt. rend. 189, 486 (1929) und 191, 1066 (1930) beschriebene Methode übernommen, führt aber damit in die Bestimmung des Verdampfungsrückstandes eine gelinde Alterungsprüfung ein. 100 ccm Benzin werden drei Stunden lang am Rückflußkühler in schwachem Sieden erhalten, wobei minutlich 35 ccm Sauerstoff hindurchgeleitet werden. Dann werden 80 % des so behandelten Benzins abdestilliert und der Rest in gewogener Glasschale auf siedendem Wasserbad eingedampft und der Rückstand im Trockenschrank bei 105° C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Die Harznachbildung

Von nicht geringerer Bedeutung als die Feststellung des Gehaltes an fertig gebildetem Harz in Ottokraftstoffen ist das Studium der Harznachbildung. Fertig gebildetes Harz kann bei Mengen über 25 mg/100 ccm im Kraftfahrzeugmotor zu Störungen Anlaß geben, lebhaftere Harznachbildung aber ist gleichbedeutend mit lebhafter Alterung und geringer Lagerbeständigkeit. Benzine solcher Art können in wenigen Monaten erhebliche Mengen an Harz nachbilden, und es wurde bereits ausführlich dargelegt, daß in erster Linie Spaltbenzine von unzureichender Vorbehandlung zu diesen Erscheinungen Anlaß geben.

Weller (Öl u. Kohle 1934, 527) und Conrad (Öl u. Kohle 1935, 728) berichten in diesem Zusammenhang über Bombenversuche, bei denen Benzinproben in 500 ccm Stahlgefäßen einen Druck von 7 atm. Sauerstoff aufgesetzt erhalten und dann für längere Zeit in kochenden Wasserbädern verweilen. Manometer oder Druckschreiber registrieren die Druckzunahme durch die Erwärmung und schließlich nach Ablauf einer bestimmten Zeit den Druckabfall, der dadurch eintritt, daß die oxydablen Benzinanteile mehr oder minder begierig Sauerstoff aufnehmen und damit verharzen. Die Zeit, die bis zu diesem Druckabfall verstreicht, wird für die Harznachbildung von Benzinen als charakteristisch angesehen und als sog. Induktionszeit bezeichnet. Die Harzmengen im Benzin nach derartigen Bombenversuchen sind ganz verschieden hoch (50 bis 800 mg), je nach den Versuchsbedingungen. Man wählt im allgemeinen eine vierstündige Versuchsdauer; dies hat aber den Nachteil, daß man Zerrbilder der Alterung erhält, denn man weiß, daß

während der Induktionszeit keine nennenswerte Harznachbildung erfolgt; dann aber mit abfallendem Druck wird die Oxydation lebhaft, und der Schlußwert ist nun ganz von der Oxydationszeit abhängig, d. h. von der Dauer des lebhaften Reaktionsablaufes. Im übrigen streuen die gefundenen Alterungswerte der Harznachbildung nicht unerheblich, was bei beschleunigten Testen dieser Art vorauszusehen ist.

Weller hat bei Bombenversuchen mit Spaltbenzinen festgestellt, daß Zusätze von straight-run-Benzinen und Benzol wie Verdünnungsmittel wirken und die Induktionszeiten verlängern, geringe Alkoholmengen aber verkürzen sie sogar und erst Alkoholzusätze über 12% wirken sich im Sinne der Alterungshemmung günstig aus.

Bedauerlich ist, daß einstweilen zwischen dem beschleunigten Alterungstest (Länge der Induktionszeit) und der natürlichen Alterung (Länge der Lagerungszeit) keine brauchbaren Zusammenhänge erkannt worden sind, so daß man sich vor Überbewertung dieses Testes hüten muß und in gewissen Fällen auf das Studium der natürlichen Alterung von Ottokraftstoffen, insbesondere Spaltbenzinen, angewiesen bleibt. Bei den beschriebenen Bombenversuchen haben stabile Benzine Induktionszeiten von 100—300 Minuten, instabile Spaltbenzine solche unter 40 Minuten.

Über die natürliche Alterung, die Beobachtung der Lagerfähigkeit und den Einfluß einer unrichtig geleiteten Raffination (Schwefelsäure als Katalysator für die Harznachbildung) wurde im Abschnitt über die Spaltbenzine (vgl. S. 18) bereits gesprochen. Die natürliche Alterung von Kraftstoffen wird man also mit einer ganzen Reihe von Kennzahlen: Wichte, Refraktion, Siedeverlauf, Gum-Test, Klopfestigkeit usw. vor und nach einer gewissen Lagerungszeit von mehreren Monaten verfolgen.

7 DIE ZÄHFLÜSSIGKEIT

Die Zähflüssigkeit von Ottokraftstoffen hat nur wissenschaftliches Interesse und wohl nur bei großer Kälte praktische Bedeutung. Immerhin sollen in Zahlentafel 24 die Viskositätswerte und das Viskositäts-Temperaturgefälle einiger Kohlenwasserstoffe angeführt werden; diese Werte liegen meist wesentlich unter der Zähflüssigkeit von Wasser (1 cP/20° C).

Bemerkenswert ist auch hier, daß die Paraffine wesentlich flacheren Zähigkeits-Temperaturverlauf nehmen als die Aromaten und Hydroaromaten, eine Tatsache, die bei den Schmierölen gemeinhin bekannt ist.

8 DIE KÄLTEBESTÄNDIGKEIT

Die Kältebeständigkeit aller Benzine ist für alle praktisch vorkommenden Temperaturen (auch arktische Temperaturen) völlig ausreichend, denn die paraffinischen, olefinischen und naphthenischen Kohlenwasserstoffe haben (vgl. Zahlentafel 18 a—d) außerordentlich tiefe Erstarrungspunkte. Mit

Zahlentafel 24

Zähflüssigkeit von einigen Kohlenwasserstoffen in Centipoisen (cP)

	d/20	S. P. in ° C	Viskosität in cP bei		
			0° C	20° C	50° C
Isopren	0,682	34	0,26	0,22	—
n-Pentan	0,626	36	0,29	0,24	—
Diallyl	0,688	60	0,33	0,25	—
n-Hexan	0,660	69	0,40	0,32	0,24
n-Heptan	0,730	96	0,52	0,41	0,30
n-Oktan	0,702	126	0,70	0,53	0,38
Toluol	0,867	111	0,77	0,58	0,39
n-Nonan	0,718	151	0,85	0,65	0,47
Benzol	0,879	80	(0,91)	0,65	0,41
Aethylbenzol	0,876	136	0,94	0,68	0,42
Methylzyklohexan	0,769	101	0,98	0,72	0,47
n-Dékan	0,745	173	1,05	0,81	0,59
o-Xylol	0,863	141	1,10	0,81	0,55
Cyklohexan	0,778	81		0,96	0,57
n-Undecan	0,682	195	1,40	0,96	0,70
n-Dodecan	0,751	215		1,22	0,84
Styrol	0,907	145		1,25	0,70
n-Tridecan	0,757	234		1,57	1,00

einer Kältebeständigkeit der Benzine als Gemische dieser Kohlenwasserstoffe von -50 bis -60°C kann also jederzeit gerechnet werden. Eine Ausnahme unter den Kohlenwasserstoffen macht nur das Benzol, (Reinbenzol Erstarrungspunkt $+6^{\circ}\text{C}$), während die Homologen desselben teilweise wieder sehr tiefen Erstarrungspunkt aufweisen. Immerhin können Benzin-Benzolgemische schon bei -35°C Kristallisationsbeginn zeigen, und bei Vorhandensein von nur Spuren an Wasser bereits Ausscheidungen bei -15°C . Philippovich (ATZ 1930, 468) erwähnt, daß in letzterem Falle (durch Verlegen der Leitungen, Benzinpumpe und des Vergasers recht unliebsam) der Zusatz von nur 2 % Methylalkohol die Schneebildung verhindert.

Benzin-Alkoholgemische können, besonders solange geringe Mengen Wasser von seiten des Alkohols im System verblieben sind (vgl. S. 38), in der Kälte entmischen, was sehr unangenehm bemerkbar werden kann. Absoluter Äthylalkohol selbst hat mit -116°C und Methylalkohol mit -98°C einen sehr tiefen Erstarrungspunkt. Andere mögliche Benzinzusätze seien mit ihrem Kältepunkt bei dieser Gelegenheit angeführt: Isopropylalkohol -188°C , Isobutylalkohol -108°C , Äthylanilin -64°C , Äthylamin -81°C , Aceton -94°C und Methyläthylketon -86°C .

Prüfung der Kältefestigkeit

Zur Prüfung der Kältefestigkeit von Ottokraftstoffen eignet sich am besten das Verfahren der Ätherverdampfung nach Stelling, vgl. Abb. 11. Das Prüfglas (1) mit der Benzinprobe und dem Thermometer (2) wird mittels eines mehrfach durchbohrten Korkes in das Dewargefäß (3) eingesetzt.

dessen Raumtemperatur durch das Thermometer (4) kontrolliert wird. Zum Zwecke der Kälteerzeugung zieht man mit Hilfe der Saugpumpe (7) Luft durch die Apparatur, die im vorgeschalteten Chlorcalciumröhrchen (6) getrocknet wird, während man aus dem Behälter (5) Äther zutropfen läßt. Durch die Ätherverdampfung im Dewargefäß lassen sich Kältetemperaturen bis zu -35°C erzielen. — Werden tiefere Temperaturen benötigt, so wählt man eine ähnliche Apparatur und setzt das Prüfglas in ein Dewargefäß ein,

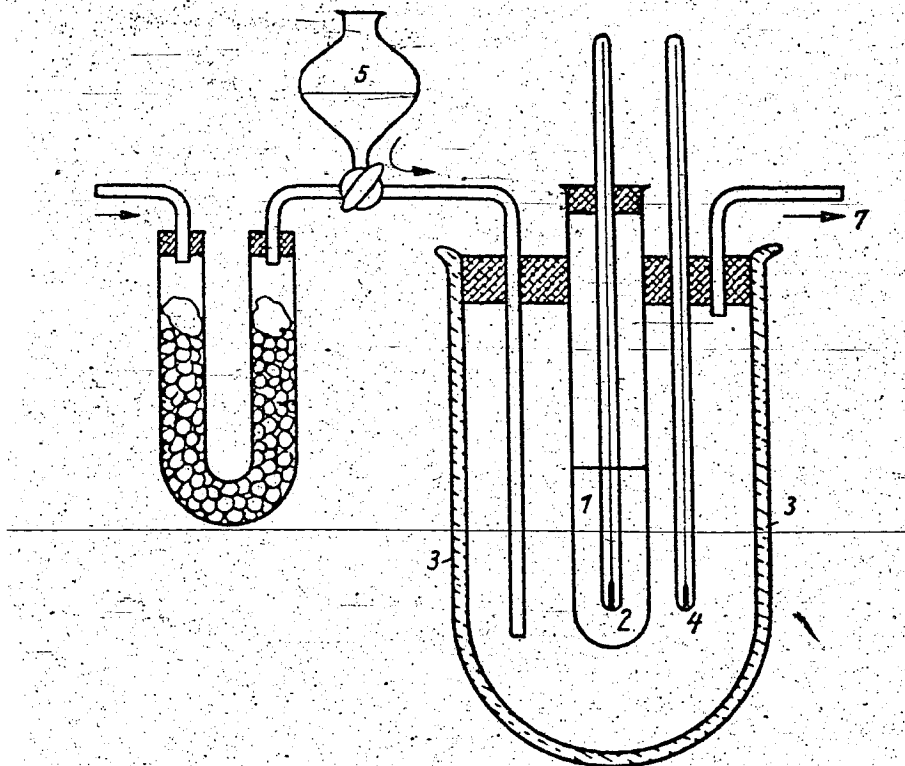


Abb. 11. Apparatur nach Stelling, Gefrierpunktbestimmung durch Ätherverdampfung

Das mit Alkohol (oder Benzin) und Kohlensäureschnee befüllt wird, wobei man zu einer Kälte von -78°C gelangen kann. Zwischen der Temperatur der ersten Kristallausscheidungen und des Wiederverschwindens derselben bei Erwärmung wird das Mittel genommen.

DER HEIZWERT

Als „oberen Heizwert“ oder als „wahre Verbrennungswärme“ bezeichnet man jene Wärmemenge, die aus einem Brennstoff entwickelt wird, wenn auch das vor der Verbrennung im Brennstoff flüssig vorhandene Wasser und das bei der Verbrennung zusätzlich gebildete Wasser sich nach der Verbrennung im flüssigen Zustande befinden. — Als den technisch verwertbaren „unteren Heizwert“, neuerdings Heizwert schlechthin, bezeichnet man jene Wärmemenge, die entwickelt wird, wenn das vor der Verbrennung im Brennstoff vorhandene flüssige und dampfförmige Wasser

sowie das bei der Verbrennung zusätzlich gebildete Wasser sich nach der Verbrennung im dampfförmigen Zustand (bei 20° C) befindet.

Die kalorimetrische Heizwertbestimmung erfolgt nach DIN DYM 3716 und wird hier nicht beschrieben.

Der Heizwert wird in Cal/kg bzw. cal/g oder in Cal/lit. angegeben. Die Kilo-gramm-Kalorie (große Kalorie) ist jene Wärmemenge, durch welche 1 kg Wasser um 1° Celsius (und zwar von 14,5 auf 15,5° C) erwärmt wird. (Die British Thermal Unit [BTU], die in der Literatur nicht selten auftritt, ist naturgemäß jene Wärmemenge, die ein engl. Pfund Wasser (= 453,6 g) um 1° F zu erwärmen vermag. Folglich ist 1 BTU = 0,252 Cal. und 1 Cal = 3,968 BTU, schließlich 1 BTU/lb = 0,55 Cal/kg).

Der technisch verwertbare „untere Heizwert“ (Hu) ist naturgemäß kleiner als der kalorimetrisch bestimmte „obere Heizwert“ (Ho), da, wie schon erwähnt, der letztere die Kondensationswärme des Wasserdampfes sowie die bei Abkühlung der Verbrennungsprodukte auf die Ausgangstemperatur freiwerdende Wärmemenge mit umfaßt, während bei allen technischen Verbrennungsprozessen das Wasser dampfförmig entweicht und auch die Verbrennungsgase mit Temperaturen über 100° C abziehen.

Als allgemeine Formel gilt: $H_u = H_o - 5,85 \% \text{ mal } H_2O$, wobei das durch Elementaranalyse bestimmte Verbrennungswasser in Gewichtsprozenten in Rechnung zu stellen ist.

Enthält ein Brennstoff W% Wasser und H% Wasserstoff, so beträgt die totale Verdampfungswärme des Verbrennungswassers 5,85 (W + 9 H) und für wasserfreie flüssige Brennstoffe praktisch 52,65 H (cal/g).

$$H_u = H_o - 52,65 H.$$

Heizwertberechnung

Zur Berechnung des Heizwertes aus der Elementar-Analyse des Brennstoffes ist eine Reihe von Formeln in Gebrauch, und zwar

$$\text{nach Dulong: } H_o = 80, C + 344,6 (H - 0/8) + 25 S$$

$$\text{nach Grumell u. Davis: } H_o = (3625 H + 235,9) (1/3 C + H - 1/8 [O-S])$$

$$\text{Verbandsformel: } H_u = 8100 C + 29000 (h - 0/8) \text{ Cal/kg}$$

$$\text{nach Wawrziniok: } H_u = 7855 C + 28800 (h - 0/8) \text{ Cal/kg}$$

Diese Heizwert-Berechnungsformeln sind in der Betriebsstoff-Analyse nicht brauchbar, denn selbst zu der von Wawrziniok korrigierten Formel wird noch angegeben, daß die Werte gegenüber kalorimetrischen Werten zu hoch sind und die Bildungswärme mit rund 6—800 Cal/kg vom berechneten Hu in Abzug zu bringen sei. Demgegenüber muß aber festgestellt werden, daß diese Korrekturen größer sind als die zwischen Benzin vorfindbaren Heizwertunterschiede.

Die Heizwert-Dichte-Beziehung

Zwischen oberem und unterem Heizwert einerseits und der Wichte andererseits hat Marder (Öl u. Kohle 1936, 1061 u. 1938, 836) bezüglich der Dieselmotorkraftstoffe starre Zahlenverhältnisse aufgestellt; die Relationen bei Benzinen dürften stärkeren Streuungen unterliegen. Immerhin sind in Zahlentafel 25 beiläufige Zusammenhänge angegeben, die für technische Zwecke durchaus brauchbar sind:

Zahlentafel 25
Heizwert-Dichte-Beziehung nach Marder für Benzine

Wichte d/20	oberer Heizwert	unterer Heizwert	Heizwert- diff. Cal/kg
0,670	11 290	— 10 480	= 800
0,710	11 160	— 10 370	= 790
0,720	11 170	— 10 380	= 790
0,730	11 150	— 10 380	= 770
0,740	11 080	— 10 330	= 750
0,750	11 060	— 10 320	= 740
0,760	11 020	— 10 300	= 720
0,770	10 970	— 10 260	= 710
0,780	10 970	— 10 250	= 720
0,790	10 970	— 10 230	= 740
0,800	10 970	— 10 260	= 730

Die Liter-Heizwerte (Cal/lit.) errechnen sich aus Cal/kg mal Wichte, und sie bewegen sich im Bereich der Benzine 0,710 bis 0,790 zwischen 7370 bis 8100 Cal/lit.

Andere Heizwerte sind: Benzol 9630 Cal/kg = 8400 Cal/lit., Äthylalkohol 6420 Cal/kg = 5140 Cal/lit. und Methylalkohol 5080 Cal/kg = 3570 Cal/lit.

Der Gemischheizwert

Für die Leistung im Motor kommt es nicht so sehr auf den Heizwert des Brennstoffes an sich an als vielmehr auf den Heizwert des Betriebstoff-Luftgemisches. Da nun aber der theoretische Luftbedarf von Benzinen höher ist als von Benzol oder gar Alkohol, so ergibt sich, daß alle Kraftstoffe praktisch einen fast gleichen Gemischheizwert von 930—960 Cal/lit. aufweisen. Aus dem Verhältnis, daß die energiereichen Benzine zum theoretisch richtigen Kraftstoffgemisch mehr Luft benötigen als die energieärmeren Alkohole, erhellt allerdings, daß der eventuelle Motorbetrieb mit alkoholreichen Kraftstoffen (Rennkraftstoffen) relativ teuer ist.

Verbrennungsvorgang und Energiewirtschaft

Der Heizwert ist Ausdruck einer restlosen Verbrennung von Kohlenwasserstoff zu Kohlendioxyd und Wasserdampf. Im Motor aber erfolgt nur eine teilweise Verbrennung und, neben den genannten Produkten einer vollkommenen Verbrennung: CO₂ und H₂O, werden auch als Reste der unvollkommenen Verbrennung: CO, H₂ und Treibstoffrückstände erhalten. Tat-

sächlich ist der thermische Wirkungsgrad von Kraftfahrzeugmotoren nur 15 bis 45 %.

Die restlose Verbrennung ist durch die Gleichungen charakterisiert: $C + O_2 = CO_2$ und $2H_2 + O_2 = 2H_2O$. Die dabei entwickelten Wärmemengen lassen sich angeben, da jedes kg Kohlenstoff, das im Kraftstoff enthalten ist, rund 8000 Cal., jedes kg Wasserstoff rund 29 000 Cal. liefert.

Die theoretisch möglichen Höchstmengen an CO_2 in % und Verbrennungswasser in kg je kg Kraftstoff sind

bei	% CO_2	kg Wasser
Kohlenstoff	21	0
Steinkohlenteeröl	18	0,65
Braunkohlenteeröl	16,7	0,90
Gasöl	15,7	1,15
Benzin	14,8	1,35
Motorenbenzol	17,7	0,70
Alkohol	15	1,20
Flüssiggas	13,9	1,60
Methan	11,8	2,25
Wasserstoff	0	9,00

Der Luftbedarf bei theoretisch vollkommener Verbrennung ist:

	kg Luft je kg Kraftstoff	Liter Luft je Liter Kraftstoff
Kohlenstoff	11,4	—
Steinkohlenteeröl	13,0	10 500
Braunkohlenteeröl	14	9 700
Gasöl	14,5	9 700
Benzin	15	8 600
Motorenbenzol	13	9 000
Aethylalkohol	9	5 500
Methylalkohol	6,4	4 000
Flüssiggas	17	—

Das Verhältnis von Sauerstoff zu Stickstoff in der Luft ist bekanntlich 21:79, der Luftbedarf ist also 79:21, d. i. das 3,76fache des zu restloser Verbrennung erforderlichen Sauerstoffbedarfes. Aus diesem Grunde benötigen Kraftstoffbestandteile, die, wie die Alkohole, Sauerstoff bereits im Molekül enthalten, zu ihrer Verbrennung weniger Luft als die Kohlenwasserstoffe. 1 cbm Wasserstoff wiegt 0,09 kg, 1 cbm Sauerstoff wiegt 1,43 kg, 1 cbm Stickstoff wiegt 1,25 kg und 1 cbm Luft wiegt 1,287 kg.

Der theoretische Luftbedarf (L) in cbm Luft/kg Kraftstoff läßt sich aus folgender Gleichung berechnen:

$$L = \frac{1,865}{0,209} \left(c + 3 \left(h + \frac{s-o}{8} \right) \right) N \text{ cbm/kg bzw. bezogen auf } 10^\circ \text{ C und}$$

$$735 \text{ mm Hg: } L = \frac{2}{0,209} \left(c + 3 \left(h + \frac{s-o}{8} \right) \right) N \text{ cbm/kg}$$

Es benötigen demnach die Kohlenwasserstoffe der Paraffinreihe im Benzinbereich (Pentan bis Oktan) 12,7 bis 12,5 cbm Luft/kg Kohlenwasserstoff und die üblichen Autobenzine rund 12,1 bis 12,2 cbm Luft je kg Benzin. Der Luftbedarf von Reinbenzol ist 11 cbm Luft/kg Benzol, der von BV-Benzol 10 cbm Luft/kg. Benzol, der von Äthylalkohol 7 cbm Luft/kg Alkohol und der von Methylalkohol 5 cbm Luft/kg Methanol.

Die praktische Verbrennung im Ottomotor erfordert einen geringen Luftüberschuß, und das Verhältnis der tatsächlichen zur theoretischen Luftmenge bezeichnet man als Luftüberschußzahl. Arbeitet ein Motor mit Luftüberschuß unter 1, so spricht man von einem „fetten“ Gemisch, arbeitet er mit Luftüberschuß über 1, so spricht man von einem „mageren Gemisch“. Normalerweise ergeben 10 % Luftüberschuß die größte Wirtschaftlichkeit, 10 % Luftmangel die größtmögliche Leistung; bei größerem Luftmangel sinkt die Leistung dann erheblich ab. So tritt erfahrungsgemäß bei Flugmotoren in großen Höhen, zufolge Luftmangel, selbsttätige Überfettung des Gemisches und damit Leistungsabfall auf. Die Temperatur der Verbrennungsflamme ist bei richtiger Vergasereinstellung am höchsten; sie sinkt bei „fetter“ Einstellung, weil die Überfettung kühlt, wovon besonders im Rennbetrieb Gebrauch gemacht wird. Auch bei magerer Einstellung sinken die Flammentemperaturen, aber der Sauerstoffüberschuß verbrennt die Ventile, indem er den Kohlenstoff des Stahls herausbrennt. Die normale Vergasereinstellung bezweckt deshalb sparsamen Kraftstoffverbrauch und eine Näherung an die Spitzenleistung. Die Kennzeichen der fetten Vergasereinstellung sind bekanntlich: schwarzer Auspuff, verrußte Zündkerzen bzw. bei heißen Kerzen eine blaugraue Glasur bei Verwendung verbleiteter Benzine — die Kennzeichen magerer Gemische sind: Vergäserknallen beim Start, trockene Zündkerzen, und bei Bleibenzin graugelbe, pudrige Beläge. Zur Berechnung der Luftüberschußzahl aus der Abgasanalyse gibt Waworziński (ATZ-1932, Mitt. d. Inst. f. Kraftfahrwesen, T. H. Dresden, Nr. 3 u. 4) die Formel an:

$$\lambda = \frac{0,209}{\sigma} \left(\frac{1 - 0,5 \text{ CO} - 1,5 \text{ H}_2 - 2 \text{ CH}_4}{\text{CO}_2 + \text{CO} + \text{CH}_4} + (\sigma - 1) \right)$$

$$\sigma = 1 + 3 \left(\frac{h - 0/8}{C} \right)$$

In diesen Formeln bedeuten: c, h, o sind entsprechend der Elementaranalyse einzusetzen, CO₂, O₂, CO, H₂ und CH₄ gemäß den auf 1 bezogenen Bestandteilen der Abgase.

DIE VERDAMPFUNGSWÄRME

Als Verdampfungswärme bezeichnet man jene Wärmemenge in Cal., die erforderlich ist, um 1 kg Flüssigkeit von der Temperatur des Siedepunktes

in 1 kg Dampf der gleichen Temperatur zu verwandeln. Als „totale“ Verdampfungswärme aber bezeichnet man jene Wärmemenge, die erforderlich ist, um eine Flüssigkeit von Gewichtseinheit und Raumtemperatur in Dampf vom Siedepunkt der Flüssigkeit zu verwandeln; sie ist vermehrt um die „Flüssigkeitswärme“ (q), die zur Erwärmung der Flüssigkeit bis zur Verdampfungstemperatur (t) erforderlich ist. Die Flüssigkeitswärme ist eine Funktion der spez. Wärme (c), und es ergibt sich: $q = c \cdot t$.

Bei Wasser ist $c = 1$ und $t = 100$, folglich auch $q = 100$ Cal. Bei den Betriebsstoffen liegt c zwischen 0,4 bis 0,6 und t variiert mit der steigenden Siedekurve; als Mittel nimmt man zweckmäßig die Siedekennzahl.

Werte für die totale Verdampfungswärme sind: Autobenzine 150—160 Cal/kg, Reinbenzol 138 Cal/kg, Motorenbenzol 141 Cal/kg, Toluol 159 Cal/kg, Xylol 184 Cal/kg, Äthylalkohol abs. 276 Cal/kg, Methylalkohol 304 Cal/kg, Wasser 611 Cal/kg, Gasöl 310 Cal/kg und Dieselöl 360 Cal/kg.

Die totale Verdampfungswärme von Alkoholen ist hoch, die von Benzenen niedrig; in Gemischen der beiden Stoffe ergeben sich keine linearen Beziehungen, die Kurven hängen durch, d. h. die gemessenen Werte liegen durchweg unter dem arithmetischen Mittel (Wawrziniok, ATZ 1930, Nr. 12—15). Bei richtig geleitetem Motorenbetrieb sollte dem Kraftstoff-Luftgemisch die „totale“ Verdampfungswärme etwa durch Gemischvorwärmung zugeführt werden; geschieht dies nicht, dann entzieht der verdampfende Kraftstoff diese Wärme der zugeführten Verbrennungsluft und das bewirkt eine mehr oder minder starke Abkühlung des Gemisches. Eine weitere Folge davon ist, daß das Gemisch grobtropfiger wird, der Kraftstoff teilweise vorzeitig ausscheidet, das Gemisch verarmt und schließlich nicht mehr genügend zündfähig bleibt, eine Erscheinung, die im Winter besonders lästig werden kann. Benzin-Spritzgemische neigen sehr zu diesem Kraftstoff-Ausfall zufolge der hohen Verdampfungswärme des Alkohols; gesteigerte Verdichtung kann im Motor dieser Erscheinung entgegenwirken. Die leichtsiedenden Benzine bedürfen keiner Vorwärmung des Gemisches in normaler Jahreszeit; der Kraftfahrer wüßte aber bei großer Kälte eine Beheizung des Ansaugrohrs zwecks Luftvorwärmung sehr zu schätzen und behilft sich mit heißgemachten Ziegelsteinen oder Säckchen heißgemachten Sandes. Beim Benzin-Spritzbetrieb sollte diesem Umstand konstruktiv entsprochen werden, denn der Start in der Kälte gestaltet sich schwierig. Unerläßlich wird die Gemischheizung beim Betrieb von landwirtschaftlichen Traktoren, die mit Schwerölvergäsern ausgerüstet sind, und Schwerbenzin oder Petroleum verarbeiten. Diese Maschinen sind mit Doppelvergäser derart ausgerüstet, daß sie mit Benzin angelassen werden und warmlaufen, bis die Auspuffgase, die das Ansaugrohr umspülen, die Luftvorwärmung so ausgiebig besorgen, daß auch Schwerbenzin oder Petroleum richtig aufbereitet wird.

a Messung der Verdampfungswärme

Waworziniok und Schildwächter (ATZ 1930, Mitt. d. Inst. f. Kraftfahrwesen Nr. 12) beschreiben eine Apparatur zur Bestimmung der totalen Verdampfungswärme, die im Prinzip darin besteht, daß in einem Dewargefäß durch elektrische Heizung eine gewisse Kraftstoffmenge verdampft wird. Das Dewargefäß ist oben geschlossen und steht mit einem Liebigkühler, einer Vorlage und etlichen Adsorptions-U-Röhrchen in Verbindung, so zwar, daß eine Pumpe mit 20 mm Wassersäule die entwickelten Dämpfe fortlaufend absaugt. Man stellt durch Wägen der Vorlage und der U-Röhrchen das Gewicht (G) der verdampften Flüssigkeit fest und berechnet die zur Verdampfung aufgewendete totale Verdampfungswärme (Q) aus dem Widerstand R der Heizspirale, dem Mittelwert der abgelesenen Stromstärke (J) und der gemessenen Zeit (t) in sec zu: $Q = 0,2387 \cdot J^2 \cdot R \cdot t / G$.

2/ WASSER- UND ALKOHOLGEHALT

a Die Wasserbestimmung

Die Wasserbestimmung, insbesondere bei Benzin-Spritzgemischen, erfolgt gemäß DIN DVM 3656 unter Benutzung eines Kurzhals-Rundkolbens, in den 20—100 g Kraftstoff eingewogen und mit 100 ccm wassergesättigtem Xylol vermischt werden. An den Kolben setzt mit Schliff ein gewinkeltes Glasrohr an, das zum Rückflußkühler führt, der nach unten mit einem graduierten Wasserfang abschließt. Das vom Rückflußkühler abtropfende Benzin-Xylolgemisch separiert sich vom Wasser, befüllt zuerst den Wasserfang und setzt in diesem das Wasser zu unterst ab. Sind die vom Rückflußkühler abfallenden Tropfen nicht mehr getrübt (frühestens nach 15 Minuten), so unterbricht man die Destillation am Rückflußkühler und liest die vom Xylol scharf geschichtete Wassermenge ab. — Diese Wasserbestimmung mit Xylol gibt nicht genügend brauchbare Werte; exakte Bestimmungen benutzen Calciumkarbid unter Entwicklung von Acetylen, oder Magnesiumnitrid.

k Wasserlösliche Benzinzusätze

Wasserlösliche Benzinzusätze sind die Alkohole und Aceton. Qualitativ kann man sich vom Alkoholgehalt eines Benzins sehr rasch dadurch überzeugen, daß der Strich eines Kopierstiftes auf Filterpapier bei Betupfen mit alkoholhaltigem Benzin deutlich zerfließt, anderenfalls aber gänzlich unverändert bleibt.

Quantitativ schüttelt man die zu untersuchende Probe im Stöpselzylinder mit der doppelten Menge Wasser, besser 30%iger Chlorcalciumlösung aus und ermittelt die Volumenabnahme der Benzinschicht. Die Calciumchloridlösung wird dann mit einer gut wirkenden Kolonne fraktioniert; die bis 60° C siedenden Teile dienen zur Untersuchung auf Aceton, die Fraktion

60—75° C enthält den Methylalkohol und die Fraktion 75—80° C den Äthylalkohol. — Zur Prüfung auf Aceton versetzt man den betreffenden Siedeabschnitt mit der gleichen Menge verdünnter Lauge und 5 Tropfen einer 25%igen Nitroprussidnatriumlösung. Rotfärbung, die beim Ansäuern mit Essigsäure himbeerfarbig wird, zeigt Aceton an. — 0,2 ccm der Methylalkohol-Fraktion werden mit 5 ccm Kaliumpermanganat-Lösung (3 g KMnO_4 + 15 ccm 85%ige H_3PO_3 + 100 g Wasser) oxydiert, und zwar 10 Minuten lang bei Einwirkung unter Raumtemperatur. Dann gibt man zur Entfärbung 2 ccm einer Lösung von 5 g Oxalsäure in 50 ccm Schwefelsäure (1,84) hinzu und schüttelt bis zur Farblosigkeit. Tritt nun beim Zusatz von 5 ccm Schiffschem Reagens Rot- oder Violettfärbung auf, so zeigt dies die Anwesenheit von Methanol an. (Schiffsches Reagens: 0,2 g Fuchsin werden in 120 ccm heißem Wasser gelöst und nach Abkühlung mit 2 g wasserfreiem Natriumsulfit in 20 ccm Wasser versetzt, worauf man 2 ccm Salzsäure [1,19] hinzufügt und mit Wasser auf 200 ccm auffüllt.) — Die Äthylalkohol-Fraktion wird mit 5—10 mg Anilinblau 2B durchgeschüttelt und nach viertelstündigem Stehen filtriert. Ein Alkoholgehalt von 3 % bewirkt bereits Hellblaufärbung, ein höherer Alkoholgehalt zeigt durch Lösen des Farbstoffes tiefes Blau.

SCHWEFELGEHALT UND KORROSION

Aktiver und inaktiver Schwefel

Die aktiven Formen des Schwefels in Kraftstoffen sind: freier Schwefel, Schwefelwasserstoff, Merkaptane und Alkyldisulfide — die indifferenten Formen sind die Thioäther und Thiophene. Unmittelbar korrosiv auf die Metalle wirken Schwefelwasserstoff und freier Schwefel, besonders bei gleichzeitig merkaptanhaltigen Benzin, während die Merkaptane allein weniger korrosiv wirken sollen. Thiophene und Thioäther sind unschädlich bei der Lagerung von Benzin, nach Verbrennung derselben aber ebenfalls durch Bildung von Schwefeldioxyd korrosiv.

Der aktive Schwefel korrodiert die kupferne Brennstoffleitung und andere Kupferteile, der gesamte Schwefel korrodiert nach der Verbrennung mit dem Benzin als Schwefeldioxyd, in Verbindung mit Wasserdampf, die Auspuffseite und allenfalls auch das Kurbelgehäuse.

Die Merkaptane wirken wie der Schwefelwasserstoff schwach sauer; sie werden in der -SH Gruppe durch das Metall substituiert: -SMeI. Die Alkyldisulfide RS-SR sind in den Benzin durch Alterung aus den Merkaptanen entwickelt; treten in ihnen noch ungesättigte Doppelbindungen auf, dann sind sie besonders reaktionsfähig.

Von den Merkaptanen können in Benzin vorkommen: Äthylmerkaptan $\text{C}_2\text{H}_5\text{SH}$ (d 0,839, SP 37° C), Propylmerkaptan, $\text{C}_3\text{H}_7\text{SH}$ (SP 67° C), Iso-

propylmerkaptan (SP 58° C), Butylmerkaptan C_4H_9SH (SP 98° C), Amylmerkaptan $C_5H_{11}SH$ (SP 127° C), Hexylmerkaptan, $C_6H_{13}SH$ (SP 152° C), Heptylmerkaptan $C_7H_{15}SH$ (SP 176° C) und Octylmerkaptan $C_8H_{17}SH$ (SP 199° C). Das Äthyldisulfid, $C_2H_5S-SC_2H_5$ wurde mit d 0,993 und SP 154° C festgestellt. — Von den Thioäthern siedet $C_2H_5-S-C_2H_5$ bei 92° C

und $C_3H_7SC_3H_7$ bei 142° C. Das Thiophen $\left. \begin{array}{l} CH = CH \\ CH = CH \end{array} \right\} S$ siedet bei

84° C (d 1,062), die Thiotolene (Methylthiophene) bei 112° C und die Thioxene (Dimethylthiophene) bei 135° C.

Der Gesamtschwefelgehalt ist in gereinigten Destillat-Benzinen mit bis zu 0,025 % gering; nur in Straight-run-Benzinen besonders schwefelreicher Rohöle (z. B. Californien) beträgt der Schwefelgehalt bis zu 0,1 % und mehr. Praktisch schwefelfrei sind die Benzine der Fischer-Tropsch-Synthese und die entsprechend gereinigten Braunkohlen-Hydrier-Benzine. In Spaltbenzinen und ungereinigten Polymer-Benzinen ist der Schwefelgehalt zumeist hoch, normalerweise 0,02—0,1 %, vielfach aber auch 0,1—0,4 % und darüber, und hoch ist der Schwefelgehalt zumeist in Verschnitten mit Motorenbenzol (0,1—0,3 % S).

Erwähnenswert ist, daß höherer Schwefelgehalt in Leichtkraftstoffen nicht nur im Sinne zu befürchtender Korrosionen unerwünscht ist, sondern auch dadurch, daß er bei Zusatz von Bleitetraäthyl zwecks Verbesserung der Kompressionsfestigkeit die wünschenswerte Steigerung der Oktanzahl beeinträchtigt. In welchem Umfange dies geschieht, ist im Kapitel über die Bleiempfindlichkeit der Leichtkraftstoffe mitgeteilt, wiewohl natürlich einstweilen noch nicht klar zwischen den Tatsachen zu scheiden ist, daß auch ungesättigte Kohlenwasserstoffe, die zumeist mit Schwefelverbindungen vergesellschaftet sind, die Bleiempfindlichkeit von Benzinen herabsetzen.

Widmaier (Jb. d. deutschen Luftfahrtforschung 1941, II, 441) berichtet über den Einfluß von Schwefelverbindungen auf die Klopfestigkeit bei künstlichem Zusatz von Thiophen, Schwefelkohlenstoff und Äthylmerkaptan zu Benzinen verschiedener Art. Er kommt dabei zu dem Schlusse, daß diese künstlichen S-Zusätze auf verbleite Kraftstoffe einen deutlichen und durchwegs ungünstigen Einfluß haben; dies um so mehr, je bleiempfindlicher die Benzine sind. Dabei ist das Äthylmerkaptan mit 51,6 % S im negativen Sinne wirksamer als der Schwefelkohlenstoff mit 42,1 % S und das Thiophen mit 38,1 % S. Bleihaltige Kraftstoffe sind bekanntlich lichtempfindlich und zeigen Bleisalz-Ausflockung, was natürlich die Klopfestigkeit erniedrigt. Durch künstlichen Zusatz geringer Mengen Schwefelkohlenstoff wird die Lichtempfindlichkeit beträchtlich gesteigert. Die Oktanzahl-Senkungen bei den Versuchen von Widmaier sind der nachfolgenden Zusammenstellung zu entnehmen:

	Paraffin. Benzin	Leuna-Hydrier- Benzin	Naphtthen. Benzin	Flugkraftstoff (4)
I (unverbleit)	41,5	74,5	64,0	—
II (verbleit)	73,2	91,5	74,2	90,0
II+0,05% Thiophen	70,0	88,9	—	88,6
II+0,10% „	—	—	73,7	87,3
II+2,00% „	56,0	80,0	70,6	82,0
II+0,10% CS ₂	63,4	85,8	72,6	85,6
II+0,10% C ₂ H ₅ SH	63,8	84,8	72,0	84,5
II+2,00% „	43,8	73,8	64,0	72,8

Der Doctor Test

Als qualitative Probe auf das Vorhandensein von aktivem Schwefel in Form von H₂S und Merkaptanen in Benzin dient der sog. Doctor-Test (Nat. Petrol. News 1930, 22, Nr. 35, 40). Reagens hierzu ist eine Natriumplumbitlösung, die folgendermaßen bereitet wird: 125 g Natriumhydroxyd werden in ein Liter Wasser gelöst und dieser Natronlauge rührt man 60 g Bleioxyd PbO zu und mischt bei 65—80° C sechs Stunden lang mit Preßluft. Sodann füllt man mit Wasser wieder auf einen Liter auf, dekantiert vom ungelöst gebliebenen Bleioxyd oder filtriert über Asbest. Die Aufbewahrung der Na₂PbO₂-Lösung soll unter Luftabschluß erfolgen. — Zur Versuchsausführung werden 10 ccm Prüfbenzin mit 5 ccm Plumbitlösung 15 sec lang geschüttelt, sodann mit 25 mg feingemahlener Schwefelblüte versetzt und nochmals 15 sec geschüttelt. Die Schwefelblüte geht als Haut in die Trennschicht zwischen den beiden Flüssigkeiten. Verfärbt sich das Benzin nun und diese Trennschicht deutlich, so war das Benzin „sauer“, d. h. schwefelhaltig, bleibt das Benzin unverändert und die Schwefelhaut erscheint glänzend und gelb (allenfalls grau), so gilt die Benzinprobe als „süß“ (sweet), d. h. frei von korrodierendem Schwefel.

Quantitative Bestimmung von aktivem Schwefel

Die quantitative Bestimmung von korrodierendem Schwefel haben Kattwinkel (Brennstoffchemie 1927, 259) und Garner und Evans (IPT 1931, 451) beschrieben. — In einem 250 ccm Rundkolben mit Rückflußkühler werden 100 ccm Prüfbenzin mit 0,5 g Kupferbronzepulver (Kahlbaum) ein bis einhalb Stunden lang gekocht. Nach dem Abkühlen wird der Kraftstoff durch ein quantitatives Filter dekantiert, mit Petroläther nachgewaschen, worauf der Kolben und das Filter mit dem nun sulfidischen Bronzepulver im Trockenschrank bei 105° C getrocknet werden. Kolben und Filter werden sodann mit 40—50 ccm Wasser und flüssigem Brom im Überschuß behandelt, bis Bronze und Sulfide gelöst sind, weiter mit 2—3 ccm Salzsäure versetzt und in ein Becherglas filtriert. Versetzt man die Flüssigkeit nun mit etwas Wasserstoffsuroxyd und fällt kochend mit Bariumchlorid den Schwefel als Bariumsulfat, so erhält man aus dem Gewicht Bariumsulfat, dividiert durch 7,28, die Gewichtsmenge korrodierenden Schwefels in der unter-

suchten Benzinprobe. Kraftstoffe mit weniger als 0,5 mg Schwefel auf 100 ccm Benzin gelten als nicht korrodierend, solche bis 1 mg S ebenfalls noch als gut, und jene mit Werten darüber als bedenklich.

Quantitative Bestimmung des Gesamtschwefels

Zur quantitativen Bestimmung des Gesamtschwefels benutzt man gegenwärtig bevorzugt das von Grote und Krekeler (Angew. Chem. 1933, 106) beschriebene Verfahren und die hierzu von Schott & Gen., Jena, gelieferte Apparatur (vgl. Abb. 12). (1) ist ein 50 cm langes, 17 mm weites Verbrennungs-

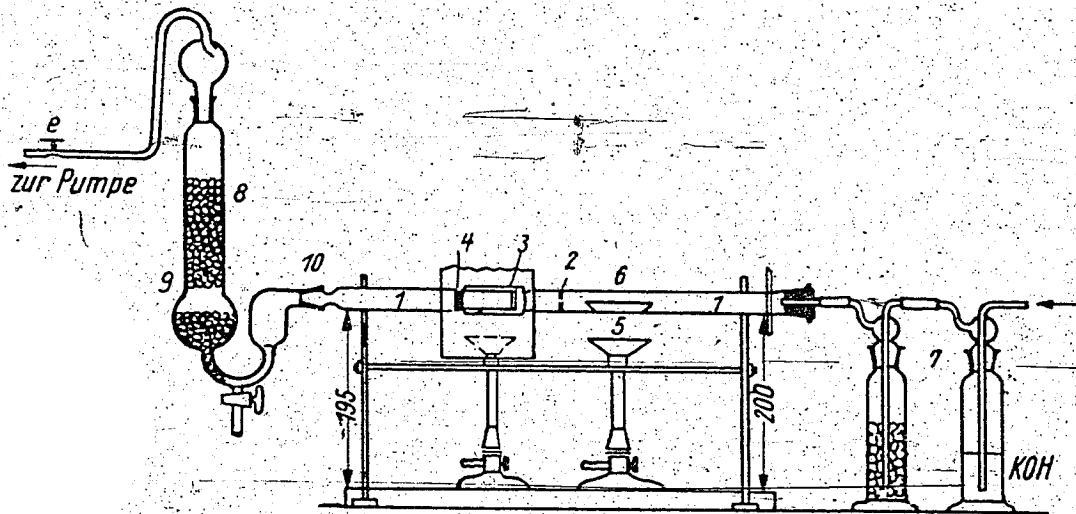


Abb. 12. S-Bestimmung nach Grote & Krekeler.

rohr aus Quarz, das drei eingeschmolzene Einsätze, nämlich eine durchlocherte Klarquarzplatte (2) und zwei Quarzfilterplatten (3 u. 4) enthält. In das Porzellanschiffchen (5) wird die mit dem Prüfbenzin gefüllte Glasphiolen (6) eingelegt, deren zweckmäßige Zurichtung noch Erwähnung findet. (7) sind vorgeschaltete Flaschen, befüllt mit Kalilauge bzw. trockener Glaswolle, zur Trocknung der durch die Apparatur gesaugten Luft. (8) ist eine Adsorptionsvorlage, die sowohl über als auch unter der feinporigen Glasfilterplatte (9) zum Teil mit Glaskugeln befüllt ist. Außerdem befüllt man diese Vorlage mit 50 ccm einer 3%igen Wasserstoffsperoxydlösung. Die Vorlage hat mit dem Quarzrohr in (10) Schlißverbindung. Als Phiolen (6) wählt man zweckmäßig ein zur Glasspitze ausgezogenes Glasröhrchen, das, mit einem kleinen Kork verschließbar, vor und nach Befüllung mit dem Prüfbenzin gewogen wird. Legt man diese Glasphiolen dann in das Porzellanschiffchen ein, so bricht man die Glasspitze ab, derart, daß die Öffnung in Richtung des Luftstromes zeigt und die abstreichenden Dämpfe zwischen (3) und (4) zur Verbrennung kommen. Mit der vorsichtigen Verdampfung der Benzinprobe (6) in (5) beginnt man erst, wenn der Raum zwischen (3) und (4) genügend vorgeheizt ist; (2) dient zur Vermischung der Benzindämpfe mit der durchstreichenden Luft, (3) verhindert ein Zurückschlagen der Flamme

zum Schiffchen und (4) dient als Fänger für Ruß, der natürlich restlos abzubrennen ist. Die Verbrennung soll 5—10 Minuten in Anspruch nehmen. Die Einwaagen Prüfbenzin sollen bei vermutetem Schwefelgehalt unter 0,1 % 3 bis 5 g, bei Schwefelgehalt bis 1 % 1 bis 2 g betragen.

Der Schwefel im Prüfbenzin verbrennt zu Schwefeldioxyd und oxydiert in der mit Wasserstoffsperoxyd beschickten Vorlage zu Schwefeltrioxyd, die sich im Wasser als Schwefelsäure feststellen läßt. Das schwefelsäurehaltige Wasserstoffsperoxyd wird unter Nachwaschen aus der Vorlage der Titration mit Kalilauge oder Natriumkarbonat zugeführt; es empfiehlt sich, die gelöste Kohlensäure durch kurzes Aufkochen auszutreiben. Nach der Abkühlung titriert man entweder mit 0,05 n KOH gegen Phenolphthalein bis zu beginnender Rosafärbung oder mit n/16 Na₂CO₃ gegen Methylorange. Bezeichnet k den Laugenverbrauch in ccm und g die Einwaage in Gramm, so ist der Schwefelgehalt in %:

$$\text{bei Titration mit } 0,05 \text{ n KOH: } \% \text{ S} = 0,08 \cdot k/g$$

$$\text{bei Titration mit } n/16 \text{ Na}_2\text{CO}_3: \% \text{ S} = 0,001 \cdot k/g$$

Die Schwefelbestimmung läßt sich in ähnlicher Weise nach einem von Sielisch und Sandke (Angew. Chem. 1932, 45, 130) beschriebenen Verfahren durchführen, oder auch in einer von Wernicke empfohlenen Apparatur, die Dittmar & Vierth, Hamburg 1, herstellen.

Auch die Mahlersche Kalorimeterbombe wird vielfach zur Schwefelbestimmung benutzt; die Verläßlichkeit der Einwaage und der Adsorption der verbrannten Gase stehen aber in Zweifel. Zweckmäßig werden 0,8 bis 1 g Substanz in einer Cellonkapsel oder in einem Miniatur-Wägegläschen eingewogen und in das Quarzschälchen der Bombe eingesetzt. Der Zünddraht wird bei der Kapsel um diese herumgeschlungen, beim Wägegläschen aber durch die Benzinprobe geführt und an den beiden Elektroden befestigt. Die Bombe wird nach dichtem Verschuß mit Sauerstoff aus der Stahlflasche unter Druck von 10 atm. gesetzt, was auf dem Manometer abgelesen wird. Als Strom zur Zündung und zum Durchbrennen des Zünddrahtes nimmt man den der Lichtleitung und drosselt ihn über einen Lampenwiderstand; die Lampen leuchten kurz vor der Zündung auf und verlöschen mit dem Durchbrennen des Drahtes. Die Verbrennungsprodukte des Benzins, CO₂, H₂O und (soweit Schwefel vorhanden) SO₃ adsorbiert man in einer Lösung von 2 g reinem Natriumkarbonat in 25 ccm Wasser. Unter Nachwaschen der Bombe mit destilliertem Wasser filtriert man die gegebenenfalls sulfathaltige Sodalaughe heiß durch ein Faltenfilter, wobei ausgeflocktes Eisenhydroxyd (von der Verbrennung des Zünddrahtes) abscheidet. Dem Filtrat setzt man Salzsäure zu, kocht die Kohlensäure aus und fällt mit Bariumchloridlösung etwa vorhandene Schwefelsäure als Bariumsulfat. Die Ausfällung von Bariumsulfat wird nach Stehen über Nacht in einem aschefreien Papierfilter filtriert und zurückgehalten und gewichtsmäßig festgestellt.

Das gefundene Gewicht BaSO_4 , multipliziert mit 0,1373, ergibt das Gewicht des Schwefels in der Prüfmenge.

Für Autobenzine wird ein maximaler Schwefelgehalt von 0,2 %, bei Flugbenzinen ein solcher von 0,05 bis 0,1 % zugelassen.

Korrosionsprüfung

Das Verhalten von Leichtkraftstoffen gegenüber Kupfer prüft man gegenwärtig zweckmäßig in der Korrosionsbombe nach Heinze und Marder. In die Korrosionsbombe, ein zylindrisches, unten abgeschlossenes, verchromtes Eisenrohr, wird ein 60-ccm-Glasgefäß eingesetzt, das bis zur 50-ccm-Marke mit dem zu untersuchenden Kraftstoff befüllt wird. Dann wird ein mit „Abrazzo“ gereinigter und mit Schmirgelleinen 00 aufgerauhter Kupferstreifen ($100 \times 10 \times 1$ mm) eingetaucht, der Glasstöpsel aufgesetzt, und der Eisendeckel der Bombe aufgeschraubt. Es folgt ein vierstündiges Erwärmen im Trockenschrank auf $50 \pm 1^\circ \text{C}$. Nach dieser Behandlung und kurzem Kühlen der Bombe in fließendem Wasser wird sie geöffnet; der entnommene Kupferstreifen wird auf eingetretene Korrosion untersucht. Dunkelfärbung, oft auch irisierende Farben, deuten auf das Vorhandensein von korrodierendem Schwefel hin. Diese Methode gilt als überaus empfindlich, da schon 0,005 % S (aktiv) oft schon dunklen Belag liefern. Auch Peroxyde in Spaltbenzinen wirken ähnlich auf Kupfer und täuschen dann korrodierenden Schwefel vor. Als veraltet gilt auch hier die Kupferschalenmethode, derzufolge man 100 ccm Benzin in einer Kupferschale auf dem Wasserbad verdunstet und die Dunkelfärbung der Schale durch CuS -Bildung beobachtet.

Nicht unerwähnt soll bleiben, daß außer Schwefel auch noch niedere Naphthensäuren in Benzinen Korrosionsbildner sein können; sehr lästig werden Schwefelsäureester von der unrichtig geleiteten Raffination von Spaltbenzinen, der Siedepunkt dieser Schwefelsäureester liegt bei 205°C , so daß ihre Anwesenheit in Benzinen mit früherem Siedende unwahrscheinlich ist. Alkoholkraftstoffe korrodieren nur im Beisein von Wasserspuren, wenn der Wassergehalt über 0,5 % steigt. Bei hohem Wasseraufnahmevermögen (unter Benzolzusatz, Dreiergemische) ist auch ein höherer Wassergehalt unbedenklich. Wassermengen aber, die solche Gemische an die Grenze der Entmischung bringen, bewirken in jedem Falle Korrosion. Letzten Endes sind es die durch Alkohol, Wasser und Luftsauerstoff entstehenden Spuren von Essigsäure, die bereits in Mengen von 0,005 g je 100 ccm Alkohol lebhaft korrodieren.

FLAMMPUNKT UND ZÜNDPUNKT, EXPLOSIONSBEREICH

Flammpunkt

Der Flammpunkt von Benzinen wird in der Praxis nicht gemessen; er hat nur theoretisches Interesse und liegt in den Fraktionen unter 120°C wesentlich unter -20°C . Schwerbenzinfractionen haben dann Flammpunkt über 0°C , Benzol einen solchen von -8°C , abs. Äthylalkohol $+12^\circ \text{C}$, Alkohol

96%ig + 16° C. Durch Zusatz des unbrennbaren Tetrachlorkohlenstoffs können die Entflammungspunkte leichter Kohlenwasserstoffe beträchtlich erhöht werden.

Zündpunkt

Als Zündpunkt, genauer ausgedrückt, als „Selbstentzündungspunkt“ bezeichnet man jene Temperatur, bei der eine Flüssigkeit sich im Gemisch mit Luft oder Sauerstoff erstmals von selbst entzündet. Dieser Selbstentzündungspunkt ist sehr abhängig von den verschiedenen Versuchsbedingungen, der Apparatur, dem Druck und der Menge und Konzentration der Luft bzw. des Sauerstoffes. Dieser Zündpunkt aber kann als Ausdruck der chemischen Zersetzlichkeit eines Stoffes, hier insbesondere der Kohlenwasserstoffe, genommen werden. Da die thermische Zersetzung der Kohlenwasserstoffe in erster Linie langkettige Gebilde erfaßt, so sind die Paraffine durch wesentlich niedrigere Zersetzungstemperaturen und damit Selbstzündpunkte gekennzeichnet als die stabilen Ringkohlenwasserstoffe, eine Erkenntnis, die Jentsch schon frühzeitig zum motorischen Verhalten der Kraftstoffe in Otto- und Dieselmotoren ins Verhältnis zu bringen suchte.

Zündwertprüfer

Der Zündwertprüfer von Jentsch (Hersteller: Jul. Peters, Berlin NW 21, Stromstr. 39) besteht im wesentlichen aus einem elektrisch heizbaren Block, der einen Tiegel mit drei Zündkammern und einer Thermometerfassung enthält. Sauerstoff wird aus der Bombe mit Hilfe eines Reduzierventils so geregelt, daß eine bestimmte Menge je Minute (Blasenzähler) zu den Zündkammern Zutritt hat. In entsprechenden Zeitabständen gibt man tropfenweise den Betriebsstoff durch Pipette in die Zündkammer und stellt die Temperatur fest, bei der erstmals Selbstentzündung erfolgt.

Die Sauerstoffmenge ist auf den Selbstzündpunkt von derart entscheidendem Einfluß, daß die Wertangabe eines einzelnen Zündpunktes praktisch bedeutungslos ist. Jentsch entwickelte daher sogenannte „Selbstzündungskurven“, d. h. eine Reihe von Zündpunkten in Abhängigkeit von der Sauerstoffmenge, und es liegen logischerweise die Zündpunkte eines Kohlenwasserstoffes bei Sauerstoffmangel wesentlich höher als bei Sauerstoffüberschuß, doch sind die Zusammenhänge hierbei durchaus nicht einfacher Art.

Als Selbstzündungspunkt (S_{zp}) im engeren Sinne bezeichnet Jentsch die niedrigste Temperatur, bei der im reichlichen Sauerstoffstrom (300—400 Blasen/min) Selbstzündung eintritt. Als oberer Zündwert (oZ) gilt jene Temperatur, bei der ganz ohne Sauerstoff eben noch Selbstzündung eintritt — der untere Zündwert (uZ) hingegen ist der Quotient aus Selbstzündpunkt durch Blasenzahl je min. plus 1, folglich: $uZ = S_{zp}/(b + 1)$. Der Kennzündwert (Z_k) ist schließlich der Quotient: $Z_k = (oZ - uZ)/(b + 1)$ und damit schon eine recht willkürliche Größe. — Trotzdem kommen

Zerbe und Eckert (Öl u. Kohle 1934, 112) in einer verdienstvollen Arbeit zu überraschenden Zusammenhängen. Je geringer der Kennzündwert, desto geringer ist die Aufspaltbarkeit von Kohlenwasserstoffmolekülen. Schwer spaltbar sind die konjugierten Doppelbindungen der Aromaten und der Ungesättigten vom Typ des Isoprens, schwer spaltbar auch die hochisomeren Kohlenwasserstoffe, wie 2, 2,4-Trimethylpentan (= Isooktan); leicht spaltbar aber sind die unverzweigten Kettenkohlenwasserstoffe mit zunehmender Kettenlänge. Diese Erkenntnisse werden durch folgende Zahlenwerte gestützt: Kennzündwerte (Zk) Benzol 0,19, Toluol 0,24, Xylol 0,38, Hexamethylbenzol 0,68, Isopren 0,39, Isooktan 0,45, Cyklohexadien 0,35, Cyklohexen 1,6, Cyklohexan 3,4, Diallyl 1,17, Hexylen 3,1, Pentan 3,14, Hexan 5,35, Heptan 23 und n-Oktan 56.

Jentzsch behauptet darüber hinaus eine Abhängigkeit zwischen Kennzündwert und Oktanzahl, und zwar in folgendem Verhältnis:

Kennzündwert:	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0	3,5	4,0	4,5	5,0	5,5	6,0	6,5
Oktanzahl:	102	98	94	89	84	80	73	68	63	58	53	48	43
Zk:	7,0	7,5	8,0	8,5	9,0	9,5	10						
OZ:	39	36	33	31	28	26	24						

Alkohohlhaltige Kraftstoffe und Spaltbenzine gehorchen aber nicht dieser sonst sehr labilen Beziehung. Während normalerweise die Unterschiede zwischen „Jentzsch-Oktanzahl“ und Oktanzahl im CFR-Motor (nach Zerbe und Eckert) um +6- bis -10 Oktan-Einheiten schwanken, zeigen sich bei Spaltbenzinen Differenzen von -10 bis -25 OZ, d. h. die Werte von Jentzsch werden letzterenfalls viel zu niedrig befunden, wahrscheinlich weil bei den Crackbenzinen im Zündwertprüfer voreilende Teilselbstzündungen erfolgen. (Auch aus dem späteren Abschnitt über die Klopfestigkeit der Ottokraftstoffe wird ersichtlich, daß vorerst eine Interpretierung der Kompressionsfestigkeit von Benzinen im Motor durch Selbstzündungscharakteristika in dieser Form nicht möglich ist.)

Der Explosionsbereich

Der Explosionsbereich verschiedener Treibstoff-Luftgemische ist nach Berl und Fischer: Wasserstoff 9—66 %, Kohlenoxyd 15—72 %, Wassergas 6—72 %, Leuchtgas 8—19 %, Methan 6—14 %, Äthylen 3—34 %, Acetylen 3—81 %; Pentan 2—8 %, Hexan 2—7 %, Äthylalkohol 3—13 %, Äthyläther 3—7 %, Aceton 4—9 %, Schwefelkohlenstoff 2—31 % und Ammoniak 16—27 %.

DIE KONSTITUTION

Die Aufklärung der Zusammensetzung, d. h. der exakten Analysierung von Benzin-Kohlenwasserstoffen beschäftigt schon durch Jahre und Jahrzehnte, mit einem Erfolg, der vorerst nicht befriedigen kann. Es ist bisher durch keinerlei Arbeitsverfahren gelungen, Benzine qualitativ und quanti-

tativ in ihre Bestandteile zu zerlegen. Es ist nicht einmal gelungen, die Benzine in die sie bildenden Kohlenwasserstoffgruppen so zu zerlegen, daß zwischen dem konstitutionellen Bild und der Klopfestigkeit, als der motorisch wichtigsten Eigenschaft, brauchbare Zusammenhänge bestehen würden. Man kennt wohl eine ganze Reihe von Bestimmungsmethoden auf ungesättigte und aromatische Kohlenwasserstoffe, aber man weiß, daß diese Werte außerordentlich schwanken, man schließt dann aus der selektiven Lösefähigkeit des Anilins auf den Gehalt an „Naphthenen“, ohne eindeutige Vorstellungen über die Natur der in Benzinen vorhandenen Naphthenen zu haben, und man ist schließlich überhaupt nicht in der Lage, die klopfreudigen n-Paraffine von den klopfesten i-Paraffinen zu trennen. Unter diesem grundsätzlichen Gesichtspunkt müssen die folgenden Mitteilungen betrachtet werden.

Die ungesättigten Kohlenwasserstoffe

Um die Menge an ungesättigten Kohlenwasserstoffen allein zu bestimmen, werden in einer Eggertzröhre (45—50 cm lang, 12—13 mm lichte Weite. Unterteil zur Kugel ausgeblasen, 50 ccm Inhalt) unter Eiskühlung 10 ccm Prüfbenzin mit 30 ccm einer Lösung von 5 g Borsäure in 100 ccm Schwefelsäure 1,84 (Kättwinkel, Brennstoff-Chem. 1927, 353, u. Bandte, Erdöl u. Teer 1928, 107, 131) geschüttelt. Die Abnahme der Benzinschicht nach zwei-stündigem Stehen, bezogen auf Hundert, soll die Menge an ungesättigten Kohlenwasserstoffen angeben. — Dazu wird die Einschränkung gemacht, daß diese Werte aber nicht befriedigen bei hohem Gehalt an ungesättigten Kohlenwasserstoffen und Aromaten. — Es soll auch zweckmäßiger sein, bei straight-run-Benzinen nur 93%ige Schwefelsäure (d 1.833) ohne Borsäure anzuwenden, bei Spaltbenzinen gar nur 85%ige Schwefelsäure (d 1.785) ohne Borsäure, und 15 ccm Benzin auf 30 ccm Säure zu nehmen, wobei eine Stunde im Eis gekühlt und dann 10 min geschüttelt wird, möglichst unter Vermeidung von Temperaturerhöhung. Daß bei solchen Unterschieden in der Versuchsausführung natürlich völlig verschiedene Werte erhalten werden, daß diese Werte sehr beiläufig sind, und daß es letzten Endes bei Anwendung verschiedener Säurekonzentration unzulässig ist, die Wertangaben bei straight-run- und Spaltbenzinen miteinander zu vergleichen, liegt auf der Hand. Auch die Jodzahl wird immer wieder als symbater, d. h. verhältnisähnlicher Maßstab der Menge an ungesättigten Kohlenwasserstoffen in Benzinen vorgeschlagen. Der Jodzahl und ihrer verschiedenartigen Bestimmung wird ein eigener Abschnitt gewidmet. Hier aber sei vorweggenommen, daß bei den Kohlenwasserstoffen nicht nur eine Jodaddition an den Doppelbindungen erfolgt, sondern daneben auch noch eine deutliche Substitution, so daß also von einer Charakterisierung der ungesättigten Kohlenwasserstoffe „a“ durch die JZ gar nicht die Rede ist. Es gibt nun verschieden intensive auch milde Methoden der Halogeneinwirkung, so daß die Substitution gegenüber der Addition an Doppelbindungen zurückgedrängt wird; es entsteht

indessen die Frage, wo hier die eindeutige Grenze liegt, und ob dann derartige Methoden überhaupt als Maßstab genommen werden können.

Andere Methoden der Bestimmung von ungesättigten Kohlenwasserstoffen benutzen Quecksilberacetat (Danaila, Jonescu, Bull. Chim., Bukarest, 1932, 35, Nr. 1—6) zur Addition, unter nachfolgender Abspaltung der dabei entstandenen Doppelverbindung. Faragher, Morell und Levine (Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. 2, Nr. 1, 18) bringen Schwefelchlorür zur Bestimmung der Ungesättigten in Vorschlag; da aber hierbei Schwefel und Chlor angelagert werden, und die Aromaten ebenfalls mit S_2Cl_2 reagieren, so erscheint dieser Vorschlag mehr als fragwürdig. Hugel und Mitarbeiter (Angew. Chem. 1930, 72) benutzen schließlich zur Olefinbestimmung Sulfoeyanür in essigsaurer Lösung. Eine gute und berechtigt kritische Besprechung der einzelnen Analysenverfahren zur Bestimmung der Ungesättigten, Aromaten und Naphthene gibt Winkler (Erdöl u. Teer 1930, 184).

Die aromatischen Kohlenwasserstoffe

Zur Bestimmung der aromatischen Kohlenwasserstoffe in Benzenen dient die sogenannte Dimethylsulfatzahl. In einem in 0,1 ccm eingeteilten Meßzylinder füllt man 15 ccm frisches Dimethylsulfat ($(CH_3)_2SO_4$ (Achtung! Gefährliches Haut- und Atmungsgift!)), überschichtet mit 10 ccm des zu untersuchenden Benzins und schüttelt durch. Die ermittelte Volumabnahme des Benzins, multipliziert mit 10, ergibt die Dimethylsulfatzahl, d. h. die Menge in % an dimethylsulfatlöslichen Benzinanteilen, wobei wohl auch die Olefine in ihrer Gesamtheit mitgelöst werden. Straight-run-Benzine haben eine mittlere Dimethylsulfatzahl (DiZ) von 12, Spaltbenzine eine DiZ von 16. Es errechnet sich nun der ungefähre Gehalt an Aromaten

$$\text{bei Straight-run-Benzinen: \% Aromaten} = \frac{100 (\text{DiZ} - 12)}{100 - 12} = 1,136 (\text{DiZ} - 12);$$

$$\text{bei Spaltbenzinen: \% Aromaten} = \frac{100 (\text{DiZ} - 16)}{100 - 16} = 1,19 (\text{DiZ} - 16)$$

Eine DiZ unter 20 deutet auf Destillatbenzin, frei von Spaltbenzin. Bei höherem Aromatengehalt muß man anteilig mit Normalbenzin (DiZ 10) verdünnen, so zwar, daß die DiZ der Mischung nicht über 40% beträgt. — Das weniger giftige Diäthylsulfat an Stelle des gefährlichen Dimethylsulfates zu verwenden, verbietet sich durch die Tatsache, daß im Diäthylsulfat $(C_2H_5)_2SO_4$ die Aliphaten bis zu 40% löslich sind. Nach dieser Methode wird der Aromatengehalt normalerweise stets zu niedrig befunden, in extremen Fällen bis zur Hälfte zu niedrig; nur bei sehr aromatenreichen Kraftstoffen kehrt sich schließlich der Fehler um. Allerdings lösen sich auch im Dimethylsulfat 5—10% an Paraffinkohlenwasserstoffen und besonders die niederen Glieder dieser Reihe, so daß auch diese Bestimmungsmethode durchaus problematisch ist.

Normalerweise bestimmt man Aromaten und ungesättigte Kohlenwasserstoffe gemeinsam nach der Methode von Kattwinkel. Die sogenannte „Kattwinkelsäure“ ist ein Gemisch von 1000 ccm Schwefelsäure 1,84 mit 300 g Phosphorperoxyd, also eine durch Wasserentzug intensivierte Schwefelsäure, die nun nicht nur die ungesättigten Kohlenwasserstoffe, sondern auch die aromatischen Kohlenwasserstoffe angreift, wobei angenommen wird, daß der Angriff ziemlich quantitativ erfolgt. 30 ccm Kattwinkelsäure werden mit 10 ccm Prüfbenzin überschichtet und 5 Minuten geschüttelt.

— Andererseits wird aber auch wieder empfohlen, 30 ccm der 100%igen Schwefelsäure mit 15 ccm Prüfbenzin zu überschichten, umzuschwenken und bei straight-run-Benzinen einige Minuten in ein Wasserbad von 40—50°C einzutauchen, bei Spaltbenzinen aber diese Erwärmung zu unterlassen. Dann wird 5 bis 10 Minuten lang geschüttelt und nach zweistündigem Stehen wird die Volumabnahme festgestellt. — Statt überhaupt zu erwärmen, nimmt man, wie schon vorweg angeführt, 3 Teile Schwefelsäure auf 1 Teil Benzin (Riesenfeld und Bandte, Erdöl u. Teer 1926, 491, 587, 715, 829;— 1927, 139 und 1928, 107, 131). Die Aromaten werden bei diesem Verfahren in die säurelöslichen Sulfonsäuren übergeführt. Um ihre Menge allein zu bestimmen, müssen in gesonderter Probe die ungesättigten Kohlenwasserstoffe festgestellt und in Abzug gebracht werden.

Die Aromatenbestimmung durch Nitrierung ist nur bei straight-run-Benzinen, nicht aber bei Spaltbenzinen durchführbar. In einem Nitrierkolben nach Hess (Angew. Chem. 1920, 147, 176, und Erdöl u. Teer 1926, 779, 1927, 75) werden 60 ccm Prüfbenzin mit 200 ccm Schwefelsäure 1,84 unter Kühlung mit Eiswasser 5 bis 10 Minuten lang geschüttelt und dann, unter weiterer Kühlung, aus dem Tropftrichter mit 50 g Nitriersäure (d. i. 1 Teil Salpetersäure 1,42 [70%ig] und 2 Teile Schwefelsäure 1,84) bei kräftigem Umschwenken im Verlauf von 15 Minuten versetzt, so daß die Temperatur +10°C nicht übersteigt. Nach Reaktionsbeendigung füllt man den Kolben mit Schwefelsäure nach, bis die oberste Marke erreicht wird und läßt einige Stunden stehen. Die Aromaten sind nun in die säurelöslichen Mononitroderivate übergeführt worden, was die Volumabnahme des Benzins erkennen läßt. Man schlägt der Benzinmenge rechnerisch aber wieder 1 ccm zu, in der Annahme, daß diese Menge an nicht nitrierbaren Anteilen dennoch von der Schwefelsäure in Lösung behalten wird. Die Olefine sind naturgemäß in Schwefelsäurelösung gegangen.

Einen neuen Weg der Aromatenbestimmung beschreibt Jostes (Öl u. Kohle 1938, 1012) durch Ultraviolett-Absorption mit Hilfe eines Zeiss-Quarzspektrographen.

Für schwerere Benzine, etwa mit SKZ über 125, für Benzin-Benzolgemische, vor allem aber für Schwel- und Spaltbenzine hat Towne (IPT 1931, 134) ein Verfahren entwickelt, das Bandte (Erdöl u. Teer 1931, 576) in verkürzter Arbeitsweise wie folgt beschreibt: 150 ccm eisgekühlte 93%ige Schwefel-

säure (d 1,833) werden mit 50 ccm Prüfbenzin überschichtet und 1 Minute lang geschüttelt. Nach Stehen über Nacht wird die Volumabnahme als $U_1\%$ schwefelsäurelösliche, ungesättigte Aromaten festgestellt. In einer zweiten Probe schüttelt man 300 ccm eisgekühlte 98%ige Schwefelsäure (d 1,841) mit 100 ccm des gleichen Benzins 30 min lang und mißt nach Stehen über Nacht die Volumabnahme als $(A+U_1)\%$ Aromaten und Ungesättigte. Man unterwirft nun das Originalbenzin einer Englerdestillation und stellt sowohl den Temperaturgrad fest, bei dem 95% überdestilliert sind, als auch den Siederest im Kolben (a Vol.-%). Das nach Entfernung der Aromaten und Ungesättigten verbliebene Benzin unterwirft man nun ebenfalls einer Englerdestillation, und zwar bis zum gleichen Temperaturgrad, bei dem 95% des Originalbenzins übergegangen sind; der Rest im Kolben betrage in diesem Falle b Vol.-%. Als $(b-a) = U_2\%$ ist die Menge der polymerisierten, ungesättigten Kohlenwasserstoffe anzusehen, $(U_1+U_2)\%$ ist folgerichtig die Gesamtmenge an Ungesättigten, die von $(A+U_1)\%$ in Abzug zu bringen ist, um $(A_0)\%$, die korrigierte Menge an Aromaten festzustellen.

Der Anilinpunkt

Der Anilinpunkt von Kraftstoffen ist jene Temperatur, bei der ein heißes Gemisch gleicher Teile von Kraftstoff und Anilin aus klarer Lösung heraus trübe zu werden beginnt, d. h. aus dem Kraftstoff in kleinen Tröpfchen anilinunlösliche Kohlenwasserstoffe wiederum abscheidet. Zu seiner Bestimmung werden in einem 3—4 cm weiten Reagensglas mit Glasrührer und Thermometer (Teilung $0,1^\circ$) 10 ccm Prüfbenzin und 10 ccm frisch destilliertes Anilin so lange im Wasserbad erwärmt, bis klare Lösung eintritt. Daraufhin läßt man so lange unter Betätigung des Rührers erkalten, bis deutliche Eintrübung auftritt, und diesen Trübungspunkt mißt man als Anilinpunkt. Die Trübung muß so stark sein, daß die Thermometerkugel nicht mehr sichtbar ist.

In Abb. 13a ist eine Darstellung über die Anilinpunkte einzelner Kohlenwasserstoffgruppen gegeben, und in den flächigen Gebilden sind mit den Streuungen die Anilinpunkte üblicher Autobenzine und Benzin-Benzolgemische sowie einiger Schwelbenzine eingetragen. Das Diagramm zeigt die Anilinlöslichkeit (Anilinpunkt) in Abhängigkeit vom Siedepunkt der Kohlenwasserstoffe bzw. bei den Benzinen als Kohlenwasserstoffgemischen in Abhängigkeit von der mittleren Siedekennziffer. Die Darstellung läßt erkennen, daß die Paraffine im Siedebereich $0-200^\circ\text{C}$ Anilinpunkte von $70-80^\circ\text{C}$ aufweisen, während die Olefine im Siedebereich $40-100^\circ\text{C}$ durch AP $20-30^\circ\text{C}$ gekennzeichnet werden, Naphthene als Homologe des Cyklopentans und Cyklohexans im Siedebereich $50-120^\circ\text{C}$ durch AP $20-50^\circ\text{C}$, schließlich die Cykloolefine sich schon sehr den Aromaten nähern und auch bei Temperaturen unter 0°C vollkommen anilinlöslich sind. Spirit- und benzolfreie Autobenzine (sofern Spaltbenzine im Gemisch nicht vorherrschen) nehmen mit SKZ 100—150 ein relativ schmales Gebiet von

Zahlentafel 26

enthält nach Evans (IPT. 1937, 220) die Anilinpunkte reiner Kohlenwasserstoffe

I		A. P.	II		A. P.
Paraffine		in °C	Olefine		in °C
C—5	n-Pentan	70,7	Penten-1	19,0	
	i-Pentan	75,7	Penten-2	18,3	
C—6	n-Hexan	68,6	Hexen-1	22,8	
			Trimethyläthylen	12,8	
C—7	n-Heptan	69,4	Hepten-1	27,2	
	2-Methylhexan	74,0			
	3-Methylhexan	70,0			
	3-Aethylpentan	65,7			
	2,2-Dimethylpentan	77,6			
	2,3-Dimethylpentan	67,7			
	2,4-Dimethylpentan	78,8			
	2,2,3-Trimethylbutan	72,2			
C—8	n-Oktan	71,7	Okten-1	32,5	
	2,2,4-Trimethylpentan	79,5	Di-isobutylen	42,9	
C—9	n-Nonan	74,4	Nonen-1	38,0	
C—10	n-Decan	77,5			
C—11	n-Undecan	80,6			
C—12	n-Dodekan	83,5			

III			IV	
Cyklopentanderivate			Cyklohexanderivate	
C—5	Cyklopentan	16,8		
C—6	Methylcyklopentan	33,0	Cyklohexan	29,9
C—7	Aethylcyklopentan	36,7	Methylcyklohexan	39,5
	1,3-Dimethylcyklopentan	46,4		
C—8	n-Propylcyklopentan	44,5	Aethylcyklohexan	43,8
			o-Dimethylcyklohexan	43,8
			m-Dimethylcyklohexan	47,8
C—9	n-Butylcyklopentan	48,7	n-Propylcyklohexan	49,8

V			VI	
Cykloolefine			Bicyklonaphthene	
	Cyklopenten	unter — 10,0	Dekalin	35,3
	Methylcyklopenten	7,0	Dicyklopentyl	35,8
	Aethylcyklopenten	1,2	Cyklohexylcyklopentan	42,5
	n-Propylcyklopenten	14,2	Dicyklohexyl	42,5
	n-Butylcyklopenten	25,0		
	Cyklohexen	unter — 20,0		

AP 45—53° C ein; sie zeigen damit, wie nicht anders zu erwarten, eine Mittelstellung zwischen Paraffinen einerseits und Olefinen und Naphthenen andererseits, aus denen sie ja auch natürlicherweise zusammengesetzt sind. Nennenswerte künstliche Zusätze von Motorenbenzol in den sogenannten Benzin-Benzolgemischen bringen sich durch eine sehr deutliche Senkung des Anilinpunktes auf 10—12° C zum Ausdruck. Die an Olefinen und Aromaten reicheren Schwelbenzine setzen sich mit dem AP ebenfalls deutlich von den üblichen Autobenzinen der Erdölverarbeitung ab.

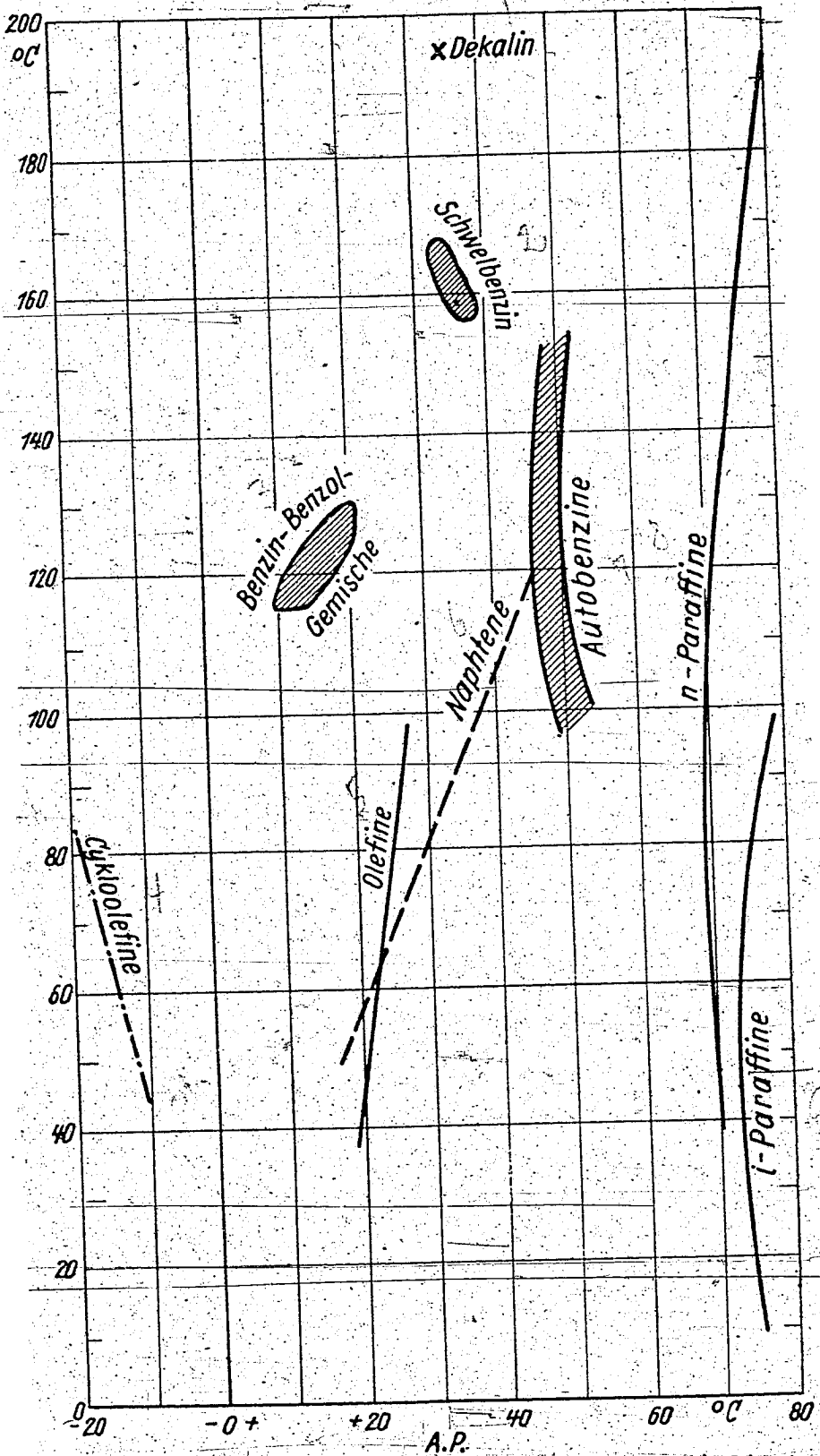


Abb. 13a. Anilinpunkt und Kochpunkte bzw. Siedequerschnitte von Kohlenwasserstoffen und ihren Gemischen

Die Zahlenwerte von Evans (IPT 1937, 220), vgl. Zahlentafel 26, und die von Francis (Ind.-Eng. Chem. 1941, 554), vgl. Zahlentafel 18a, für die Anilinpunkte wohldefinierter n- und i-Paraffine zeigen überdies im Bereich der Molekulargröße C_5 bis C_{10} keinerlei Charakteristikum, nämlich sowohl bei den Pentanen, wie den Hexanen, Heptanen bis Dekanen Streuungen des Anilinpunktes von 7—12° C.

Die Naphthene

Zur Bestimmung der Naphthene in Benzin-Kohlenwasserstoffen nimmt man das Restbenzin von der Ausschüttelung der Ungesättigten und Aromaten nach Kattwinkel bzw. Riesenfeld-Bandte, also ein Benzin, das als praktisch olefin- und aromatenfrei angesehen werden kann. Bei diesem Restbenzin liegt der Anilinpunkt verständlicherweise höher als der des Ausgangsmaterials mit mehr oder minder hohen Mengen an anilinlöslichen Anteilen. Unter der Annahme, daß der mittlere Anilinpunkt von Naphthenen (SKZ 100—120) mit beiläufig 40° C eingesetzt werden darf, und der von Paraffinen mit 70° C, entspricht jedem % an Naphthenen beim Anilinpunkt eine Temperatursenkung von $(70-40) : 100 = 0,3$ ° C, und der Naphthengehalt des Prüfbenzins errechnet sich zu:

$$\% \text{ Naphthene} = \frac{70 - \text{AP (gemessen)}}{0,3}$$

Daneben hat Garner ein Diagramm entwickelt, vgl. Abb. 13b, das entsprechend berücksichtigt, daß die Höhe der Siedelage sowohl auf Paraffine und Naphthene mit Bezug auf den Anilinpunkt von Einfluß ist. Die Übereinstimmung der Werte an jeweiligen Benzinen, % Naphthene, berechnet aus der Formel und ermittelt aus dem Diagramm von Garner, kann keinesfalls befriedigen; die Ergebnisse der Naphthenbestimmung streuen überhaupt derart, daß auch der Methode von Garner nicht ohne weiteres der Vorzug zu geben ist.

Die Paraffine

Die Menge an Paraffinen berechnet sich nach Feststellung von Ungesättigten, Aromaten und Naphthenen als Rest auf 100. Da es vorerst kein qualitatives und quantitatives Trennverfahren für die klopfreudigen n-Paraffine und die klopfesten i-Paraffine gibt, und da weiter die Genauigkeit der Bestimmung von Ungesättigten, Aromaten und Naphthenen sehr zu wünschen übrig läßt, verzichtet man vielfach auf die Analysierung von Ottokraftstoffen nach diesem Schema überhaupt.

Die Jodzahlen

Es ist (vgl. S. 96) schon ausgeführt worden, daß die Jodzahlen eine quantitative Beurteilung der ungesättigten Kohlenwasserstoffe in Benzinen nicht zulassen, da nicht nur Addition an der Doppelbindung, sondern auch Substitution an benachbarten Stellen erfolgt. Es bleibt hinzuzufügen, daß nach

Ansicht von Kaufmann und Grosse-Ötringhaus (Öl u. Kohle 1938, 199) nicht nur die Menge, sondern auch die Art ungesättigter Verbindungen in der Jodzahl und in der Lagerfähigkeit verschieden stark zum Ausdruck kommen, mit anderen Worten, daß die Doppelbindungen in Kohlenwasserstoffketten wesentlich aktiver sind als in Kohlenwasserstoffringen.

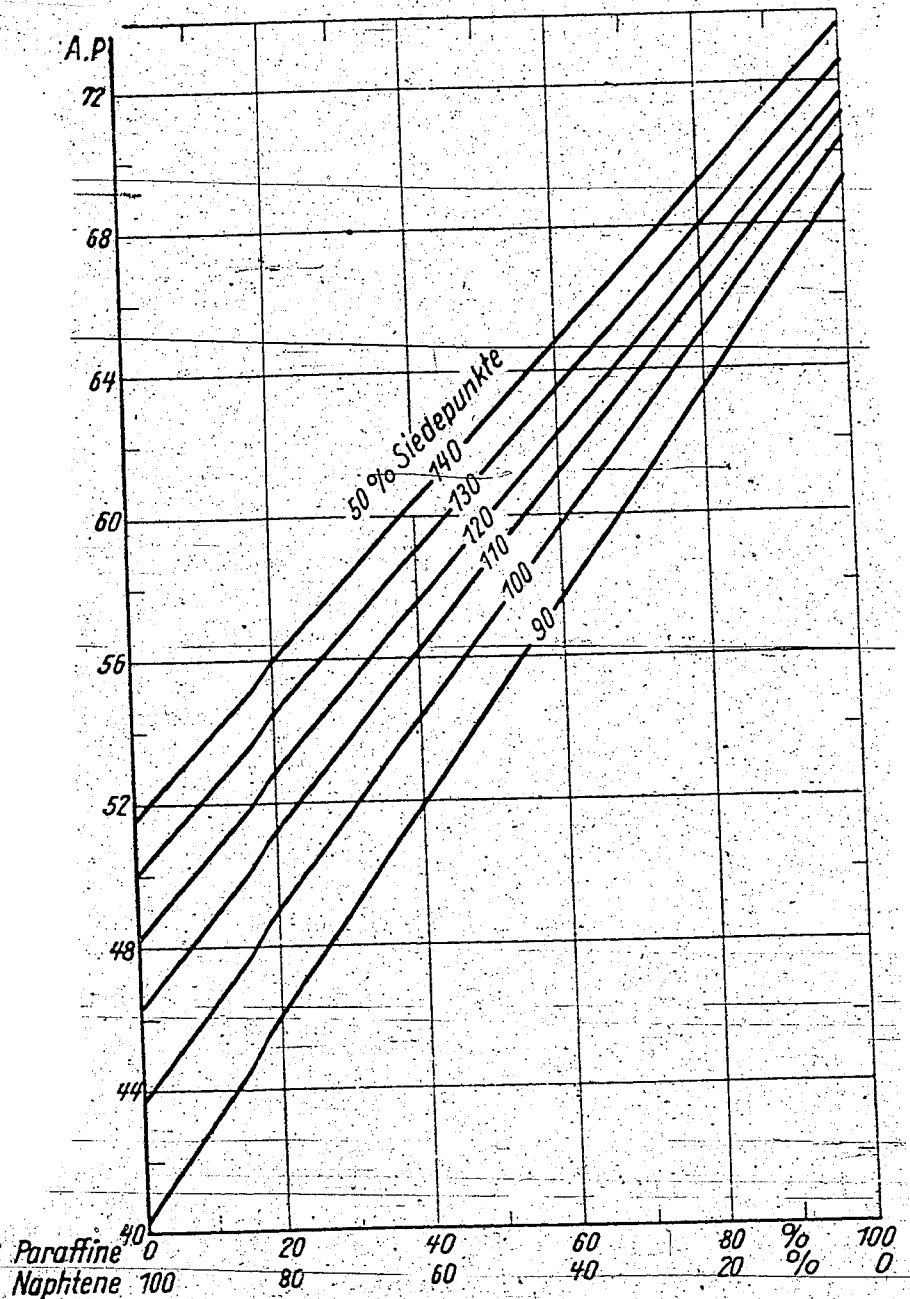


Abb. 13b. Diagramm von Gärner zur Bestimmung des Naphten- gehaltes von Benzinen

Die Jodzahl nach Hanusch. Die Einwaage der Probe soll bei Benzinen 1-g nicht überschreiten. Als Reaktionslösung, sogenannte „Hanusch-Lösung“ dient eine Auflösung von 10 Gramm Jodmonobromid (JBr) in 500 ccm Eisessig. — Die Einwaage an Prüfbenzin wird im sogenannten „Jodkolben“ mit 10 ccm Chloroform verdünnt, worauf man 25 ccm Hanuschlösung hinzufügt und

eine Viertelstunde lang umschwenkt. Nun erfolgt ein weiterer Zusatz von 15 ccm einer wässrigen Jodkaliumlösung (1:9) und 50 ccm Wasser, worauf unter stetem Umschwenken mit $n/10$ Natriumthiosulfatlösung bis auf Gelbfärbung titriert wird. Nach Zugabe von 1 ccm Stärkelösung wird von graublau auf farblos titriert. — Neben diesem Versuch ist ein sogenannter „Blindversuch“ ohne Benzin nebenher zu führen. Bezeichnet g die Einwaage in Gramm, a den Thiosulfatverbrauch in ccm beim Blindversuch, b beim Versuch mit Benzin und f den Faktor der Thiosulfatlösung, so ist

$$JZ = 1,2692 (a-b) f/g.$$

Alkoholhaltige Kraftstoffe müssen durch Ausschütteln mit Wasser, vor Bestimmung der JZ, von Alkohol befreit werden. Die Hanusmethode gilt als 1. Deutsche Einheitsmethode der „Wizöff“ (Wissenschaftl. Zentralstelle für Öl- und Fettforschung, Berlin).

Die Jodzahl nach Kaufmann gilt als 2. Deutsche Einheitsmethode der „Wizöff“. Die Halogenreaktionslösung besteht hier aus reinstem Methylalkohol, der bei Zimmertemperatur mit (bei -130°) getrocknetem Natriumbromid gesättigt wurde, wovon etwa 12 bis 15% in Lösung gehen. Man dekantiert vom Ungelösten und fügt zu je 1 Liter der klaren Lösung 5,2 ccm Brom (pro analysi), wobei das Brom voraussichtlich zu einem Additionsprodukt NaBr , Br_2 gebunden wird, da die Lösung nicht nach Brom riecht und auch titerbeständig ist. Zur Bestimmung nach diesem Verfahren werden bis zu 1 g Benzin eingewogen und im Jodkolben mit 10 ccm Chloroform verdünnt, worauf 25 ccm der vorausbeschriebenen NaBr_3 -Lösung in Methanol hinzugefügt werden, um eine halbe Stunde einzuwirken. Nun erfolgt wiederum Zusatz von 15 ccm 10%iger KJ-Lösung und Titration und Berechnung wie oben.

Nach Galle (Erdöl u. Teer 1931, 287, und Angew. Chem. 1931, 474, 1932, 76 u. 91) soll eine Modifikation der JZ-Schnellmethode von Margosches für Betriebsstoffe ebenfalls günstige Werte ergeben. In einem Jodkolben werden 0,1 g Benzin in 10 ccm Äther-Aceton (1:2) unter nachfolgender Zugabe von 8 ccm abs. Alkohol gelöst und mit 25 ccm 0,2n alkoholischer Jodlösung und 200 ccm Wasser versetzt. Nach 5 Minuten Reaktionsdauer wird das unverbrauchte Jod mit $n/10$ Thiosulfat zurücktitriert, und zur Berechnung der Jodzahl dient ebenfalls obige Formel.

Rosenmund und Kuhnenn benutzen Pyridinsulfatbromid $\text{C}_5\text{H}_5\text{NH}_2\text{SO}_3\text{Br}_2$ in Eisessig als milde wirkendes Bromierungsmittel, und es scheint, daß hierbei Substitutionsreaktionen gegenüber der erwünschten Addition tatsächlich fast völlig zurücktreten. Zur Herstellung der Reaktionslösung werden 8 g Pyridin und 10 g konz. Schwefelsäure zunächst gesondert und unter Kühlung in je 20 ccm Eisessig gelöst und diese Lösungen werden vorsichtig vereinigt. Zu diesem Gemisch fügt man dann 8 g Brom in 20 ccm Eisessig und ergänzt das Volumen mit Eisessig zu einem Liter; die Lösung ist dann nahezu 0,1 normal. Zur Ausführung der Bestimmung löst man die Benzineinwaage in 10 ccm Chloroform und versetzt mit 25 ccm der $n/10$

Pyridinsulfatdibromidlösung, worauf man 3 bis 5 Minuten reagieren läßt. Dann setzt man 7 ccm 10%iger KJ-Lösung zu und titriert in beschriebener Weise das freigemachte Jod mit Thiosulfatlösung. Berechnung der JZ wie nach Hanus.

Beim Verfahren von McIlhiney werden 0,5 bis 1 g Prüfbenzin in 10 ccm Tetrachlorkohlenstoff gelöst, darauf setzt man 20 ccm einer n/3-Bromlösung in CCl₄ hinzu und läßt im Dunkeln 18 Stunden einwirken. Daneben wird ein Blindversuch geführt. Nach Abkühlen des Kolbens in einer Kältemischung fügt man rasch 25 ccm dest. Wasser hinzu, sodann 25 ccm 10%ige (jodfreie) KJ-Lösung und abermals 75 ccm Wasser und titriert wie gewöhnlich mit Thiosulfat. Die übliche Berechnung gibt die scheinbare Jodzahl. Um nun aber zu korrigieren und die durch Substitution verbrauchten Halogenmengen außer Rechnung zu stellen, wird die austitrierte Lösung, ebenso wie die Blindprobe mit 5 ccm einer 2%igen Kaliumjodatlösung (KJO₃) versetzt, die mit dem in der Lösung befindlichen HBr und KJ wie folgt reagiert: $KJO_3 + 5 KJ + 6HBr = 3 J_2 + 6KBr + 3H_2O$. Das dadurch freigewordene Jod wird wieder mit n/10 Na₂S₂O₃ titriert. Da jedes Mol HBr einem zur Substitution verbrauchten Mol Br₂ entspricht, aber nur ein Atom J freimacht, so ist die bei der zweiten Titration verbrauchte Anzahl ccm Thiosulfat zu verdoppeln, um den zur Substitution benötigten Bromverbrauch richtig einzuwerten. Beträgt der Thiosulfatverbrauch für die Blind- bzw. Hauptprobe vor dem Jodatzusatz a bzw. b ccm, nach dem Jodatzusatz c bzw. d ccm, so errechnet sich die wahre, nur auf Addition beruhende Jodzahl zu $JZ = 1,2692 ((a-b) - 2(d-c))/g$.

Zur Beurteilung der ungesättigten Kohlenwasserstoffe in Betriebsstoffen sind die Jodzahlmethoden nach Wijs und nach Hübl weniger geeignet. Wieweit die Rhodanzahl von Kaufmann (B 62, 392 [1929]) und die neuerdings entwickelte Jodrhodanzahl (Kaufmann u. Grosse-Oetringhaus, Öl u. Kohle 1938, 199) zur Untersuchung von ungesättigten Kraftstoff-

Zahlentafel 27

Jodzahlen einiger Ottokraftstoffe (nach Grosse-Oetringhaus, Brennstoffchemie 1938, 417)

	d	nD	50% SP	90% SP	Hanus	Kaufmann	Wijs	Ilhiney	Jod-CHCl ₄	Rh.Z. CHCl ₄
Benzin-Benzol, 5% Alkohol	0,786	1,445	88	152	20	15	18	17	15	11
Spaltbenzin (3 mg Harz)	0,751	1,423	106	181	102	103	110	110	91	75
Benzin, 8% Alkohol	0,746	1,416	98	152	29	20	24	20	22	16
Benzin + Pb (OZ 80)	0,743	1,416	87	106	1	2	2	6	2	1
Benzin + Pb (OZ 87)	0,750	1,415	85	116	2	2	2	5	2	1
IG-Benzin, 9% Alk.	0,743	1,410	100	164	7	5	10	4	6	4
Druckdestillat, raff. (420 mg Harz)	0,786	1,445	155	227	97	105	114	91	79	32
Flugbenzin (OZ 100)	0,697	1,396	100	105	1	0	0	1	0	0
Leichtbenzin	0,738	1,423	60	85	113	108	119	163	106	84

anteilen geeignet sind, wurde noch nicht genügend klargelegt. Jedenfalls ist aus der letzterwähnten Arbeit und einem Beitrag von Grosse-Oetringhaus (Brennstoff-Chemie 1938, 417) aufschlußreich zu entnehmen, daß bei verschiedenen Benzinproben die Jodzahlen zahlenmäßig zwar nicht übereinstimmen, aber doch zueinander ein gewisses Verhältnis halten.

Unterscheidung: Destillat- und Spaltbenzine

Zur schnellen und beiläufigen Unterscheidung von straight-run- und Spaltbenzinen bedient man sich nach Burstin (Untersuch. Meth. d. Erdölindustrie, S. 160) der bei der Polymerisation von ungesättigten Kohlenwasserstoffen mit konz. Schwefelsäure auftretenden Wärmetönung. Zu diesem Zwecke benutzt man einen Shukoffapparat, im Prinzip ein gläsernes Vakuummantelgefäß mit Schliffverschluß und Thermometereinsatz, indem man zunächst 50 ccm Prüfbenzin für sich schüttelt und die Temperatur abliest. Sodann erfolgt Zusatz von 5 ccm Schwefelsäure 1,84, und man schüttelt nun bis zur Temperatur-Konstanz. Bei dieser Schwefelsäurebehandlung zeigen raff. Destillatbenzine eine Temperaturerhöhung von nur 1—3° C, unraffinierte Destillatbenzine von 2—5° C, Spaltbenzine aber (sowie Braunkohlen- und Schieferteerbenzine) eine solche von 30—50° C. Auch Gemische von Spaltbenzinen und straight-run-Benzinen geben sich auf diesem Wege zu erkennen. Beim Zusatz von flüssigem Brom oder Brom-CCl₄-Lösung machen sich Spaltbenzine oder Spaltbenzinverschnitte dadurch bemerkbar, daß sie Brom unter Entfärbung begierig addieren und dabei so erwärmt werden, daß die Proben im Reagenzglas aufkochen und brodeln.

Peroxyde

Peroxyde werden unter dem Einfluß von Licht und Luft naturgemäß besonders stark in ungesättigten Benzinen ausgebildet; Peroxyde sind einerseits Ursache schlechter Lagerungsfähigkeit, andererseits Ursache einer fortschreitenden Abnahme der Klopfestigkeit. Der qualitative Nachweis der Peroxyde ist ziemlich einfach und eindeutig. 10 bis 15 ccm des zu prüfenden Benzins werden mit 2 ccm einer frisch bereiteten 5prozentigen Jodkaliumlösung 5 Minuten geschüttelt. Peroxyde bewirken die Ausscheidung von freiem Jod, erkenntlich durch Gelbfärbung der Lösung oder deutlicher durch Blaufärbung derselben, sofern man vorher etwas Stärkelösung zugefügt hat. Eine quantitative Bestimmung haben Youlé und Wilson (Ind. Eng. Chem. 23 (1931), 1254 und 24 (1932), 590) beschrieben, derzufolge die „Peroxydzahl“ mit der Anzahl ccm einer n/100 Titanochloridlösung (TiCl₃) angegeben wird, die für das aus Ferrosalz durch Oxydation der in Benzin vorhandenen Peroxyde gebildete Ferrisalz verbraucht wird. Die Bestimmungsmethode leidet sehr unter der Titerunbeständigkeit der Maßflüssigkeiten Ferrosulfat und Titanochlorid, die luftsicher aufbewahrt werden müssen, und unter der Anwendung von Korrekturen bei Benzinen mit Peroxydzahl über 3.

Die Refraktion

Unter Refraktion oder Brechungsvermögen versteht man die Eigenschaft flüssiger und fester Körper, den aus dem Luftraum kommenden Lichtstrahl aus seiner Richtung zu beugen. Weißes Licht wird durch die Brechung zunächst in seine Grundfarben (Beugungsspektrum) zerlegt; bei Messung der Refraktion muß diese Farbenzerstreuung (Dispersion) ausgeschaltet werden.

Zur Messung der Refraktion von Flüssigkeiten dient das Abbesche Refraktometer, zwischen dessen Flintprismen die Betriebsstoffprobe eingespritzt wird. Das Tageslicht (strenger genommen das Licht einer Natriumflamme, Fraunhofersche D-Linie, $0,588 \mu$) wird durch den schwenkbaren Spiegel in das Beleuchtungsprisma reflektiert, geht durch die $0,15$ mm starke Schicht der Prüfsubstanz und gelangt durch das Meßprisma in das Beobachtungsfernrohr. Mit Hilfe der am Fernrohr angebrachten Mikrometerschraube wird die Farbzerstreuung beseitigt (bzw. auch an der Trommelteilung zum Kompensator gemessen), bis sich im Gesichtsfeld des Okulars eine scharfe Grenzlinie der Totalreflexion zeigt. Mit der Mikrometerschraube am seitlichen Sektor wird die Linie der Totalreflexion ins Fadenkreuz gestellt, worauf man unmittelbar auf der Feinteilung des Sektors den Brechungsindex n_D^t bei der gemessenen Temperatur t abliest. Zu Vergleichszwecken gibt man $n_D/20^\circ\text{C}$ an, und die Temperaturkorrektur für n beträgt je $^\circ\text{C} \dots 0,0004$.

Die Refraktion ist, wie eben ausgeführt, temperaturabhängig; die spezifische Refraktion (r) ist temperaturunabhängig. Die Molekularrefraktion (M_r) ist das Produkt aus Molekulargewicht (M) und spez. Refraktion (r)

$$r = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{1}{d} \qquad M_r = M \cdot r$$

Bei wohldefinierten chemischen Verbindungen kann die Molekularrefraktion auch durch Addition der Refraktionsäquivalente der einzelnen Atome unter Berücksichtigung der „Inkrement“ ihrer Bindungsarten berechnet werden.

Zahlentafel 28

Atom bzw. Bindungsart Refraktionsäquivalent (f. D-Linie)

C	2,418
H	1,100
O=	2,211 (Carbonyl-Sauerstoff)
—O—	1,643 (Aether-Sauerstoff)
O—	1,524 (Alkohol-Sauerstoff)
=	1,733 (C=C Doppelbindung)

In Abb. 14 sind (nach Bielenberg) die einzelnen Kohlenwasserstoffgruppen in der Abhängigkeit ihrer Siedepunkte von der Refraktion $n_D/20$ dargestellt. Dazwischen liegt das Band, das die Fraktionen einer größeren Anzahl von Autobenzinen gegenüber der Refraktion zeigen; da die Herkunft der Auto-

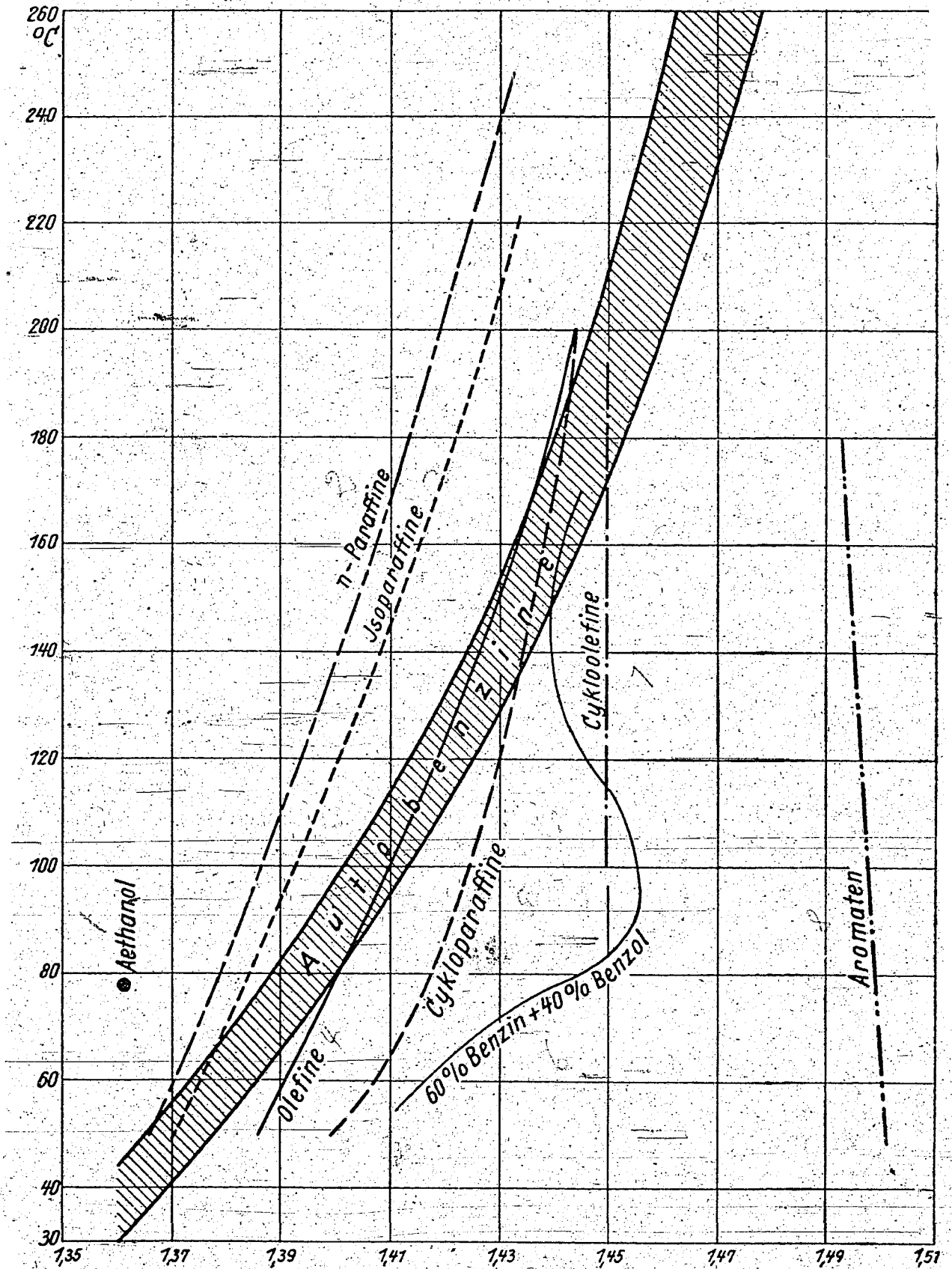


Abb. 14. Siedelage und Refraktion von Kohlenwasserstoffen und Autobenzin

benzine und ihre Zusammensetzung durchaus verschieden war, so überrascht die Ebenmäßigkeit der Beziehung: Siedekurve-Refraktion. Deutlich abweichend ist nur ein Gemisch von 60 Teilen Benzin und 40 Teilen Benzol, das mit seiner Kurve besonders im Siedebereich des Benzols und Toluols ausgebaucht ist. — In Zahlentafel 29 ist (entnommen der Abb. 14) für die gebräuchlichen, sprit- und benzolfreien Autobenzine die Abhängigkeit der einzelnen Siedeabschnitte von der Refraktion gezeigt.

Zahlentafel 29

Siedeabschnitte und Refraktion bei Autobenzinen

Siedeabschnitt	Refraktion	Siedeabschnitt	Refraktion	Siedeabschnitt	Refraktion
50° C	1,366—1,378	100° C	1,402—1,413	160° C	1,433—1,445
60° C	1,373—1,386	110° C	1,408—1,420	170° C	1,437—1,449
70° C	1,381—1,393	120° C	1,413—1,425	180° C	1,440—1,453
80° C	1,388—1,400	130° C	1,419—1,431	190° C	1,443—1,456
90° C	1,395—1,407	140° C	1,424—1,436	200° C	1,446—1,460
		150° C	1,428—1,440	210° C	1,448—1,463
				220° C	1,452—1,466

Es ist klar, daß die niederen Refraktionswerte in jedem Siedeabschnitt das Vorherrschen paraffinischer Bestandteile anzeigen, während die oberen Werte auf Vorhandensein von Olefinen, Naphthenen und Aromaten hinweisen. In den Ausdrücken: $(n-1) : d$ (der ursprünglichen Formel für die „spezifische Refraktion“) und dem sogenannten Refraktionsintercept $(n-d) : 2$ stimmen die Werte fast aller Autobenzine ziemlich überein. Der Wert $(n-1)/d$ ist für alle Benzine und Petroleumarten mit 0,555—0,565 ziemlich konstant; nur Alkoholverschnitte machen mit Werten um 0,538 eine Ausnahme, während Benzolver schnitte alle in Nähe von 0,565 liegen. Das Refraktionsintercept $(n-d)/2$ bewegt sich für Benzine und Petroleum zwischen 0,31 bis 0,34, wobei auch Alkoholkraftstoffe keine Ausnahme machen.

Bei den reinen n- und i-Paraffinen ist eine eindeutige und lineare Abhängigkeit zwischen der Dichte und der Refraktion gegeben, die in der Zahlenleiste 30a zum Ausdruck kommt:

d/20 :	0,560	0,570	0,580	0,590	0,600	0,610	0,620	0,630	0,640	0,650
nD/20:	1,325	1,330	1,335	1,340	1,345	1,350	1,355	1,360	1,365	1,370
d/20 :	0,660	0,670	0,680	0,690	0,700	0,710	0,720	0,730	0,740	0,750
nD/20:	1,375	1,380	1,385	1,390	1,395	1,400	1,405	1,410	1,415	1,420
d/20 :	0,760	0,770	0,780	0,790	0,800					
nD/20:	1,425	1,430	1,435	1,440	1,445					

Wird nun noch die Molekulargröße reiner Paraffine bzw. was der Einfachheit halber dasselbe ist, die Kohlenstoff-Atomzahl in diese Beziehung eingewertet, so lassen sich nach A. W. Francis (Ind. Eng. Chem. 1941, 554) zur Berechnung der Dichte und Refraktion reiner Paraffin-Kohlenwasser

stoffe zwei Formeln entwickeln, in denen n die Anzahl der C-Atome bedeutet, und a , b , A und B vier Konstante.

$$d/20 = a - \frac{b}{n} + 0,00062 \cdot n + \frac{0,48}{n^2}$$

$$nD/20 = A - \frac{B}{n} + 0,00027 \cdot n + \frac{0,27}{n^2}$$

Für die Konstanten werden folgende Werte angegeben: $a = 0,835$, $b = 1,22$, $A = 1,468$ und $B = 0,651$. Diese Beziehungen gelten selbstverständlich nur, das sei nochmals ausdrücklich betont, für n - und i -Paraffine. Die Olefine und Naphthene — siehe Zahlenleiste 30b — sowie die Aromaten, zeigen ein abweichendes Verhalten und streuen mit dem Verhältnis Dichte zu Refraktion um die gradlinige Beziehung.

Olefine

$d/20$	0,700	0,710	0,720	0,730	0,740	0,750	0,760	0,770	0,780	0,790	0,800
$nD/20$	1,402	1,407	1,412	1,417	1,422	1,427	1,432	1,437	1,442	1,447	1,452

Naphthene

$d/20$	0,740	0,750	0,760	0,770	0,780	0,790	0,800	0,810	0,820	0,830
$nD/20$	1,403	1,409	1,415	1,421	1,427	1,433	1,439	1,445	1,451	1,457

Benzolhomologe

$d/20$	0,855	0,860	0,865	0,870	0,875
$nD/20$	1,483	1,490	1,496	1,501	1,506

Nach diesen Feststellungen ist es verständlich, wenn das Verhältnis der Dichte zur Refraktion üblicher Autobenzine in gewissen Grenzen streut, wie dies in Zahlentafel 30 zum Ausdruck kommt.

Zahlentafel 30

Dichte und Refraktion von Autobenzinen

Wichte	Refraktion	Wichte	Refraktion	Wichte	Refraktion
0,700	1,386—1,396	0,735	1,407—1,417	0,770	1,428—1,438
0,705	1,390—1,400	0,740	1,410—1,420	0,775	1,431—1,441
0,710	1,392—1,402	0,745	1,413—1,423	0,780	1,434—1,444
0,715	1,395—1,405	0,750	1,416—1,426	0,785	1,437—1,447
0,720	1,398—1,408	0,755	1,419—1,429	0,790	1,440—1,450
0,725	1,401—1,411	0,760	1,422—1,432	0,795	1,443—1,453
0,730	1,404—1,414	0,765	1,425—1,435	0,800	1,446—1,456

Vergleichsweise werden die Refraktionswerte einiger anderer flüssiger Stoffe angegeben: Methylalkohol 1,331, Wasser 1,333, Äthyläther 1,357, Aceton 1,359, Äthylalkohol 1,362, n -Propylalkohol 1,381, i -Propylalkohol 1,386, n - und i -Butylalkohol 1,396, Amylalkohol 1,408, Dioxan (Diäthylendioxyd) 1,423, Glykol (Diäthylenglykol) 1,427, Piperidin 1,445, Chloroform 1,447, Tetrachlorkohlenstoff 1,461, Methylhexalin 1,464, Hexalin (Cyklohexanol) 1,468, Glycerin 1,473, Terpentinöl 1,471—1,475, Picolin 1,503, Perchloräthylen 1,506, Dekalin 1,507, Pyridin 1,509, Furfurol 1,526, m -Kresol

1,536, o-Kresol 1,542, Tetralin 1,548, Phenol 1,550, Nitrobenzol 1,553, Styrol 1,563, Naphthalin (b. 98 C) 1,582, Anilin 1,586, α -Methylnaphthalin 1,618, Schwefelkohlenstoff 1,620, Chinolin 1,624, Methyl- α -Naphthol 1,623, α -Naphthol (b. 99 C) 1,620.

Das Molekulargewicht

Bei üblichen Untersuchungen von Ottokraftstoffen kommt die Bestimmung des mittleren Molekulargewichtes als Querschnittskennzahl wohl kaum in Frage. Gewisses Interesse aber hat sie zur wissenschaftlichen Erforschung von Fragen des Betriebstoffgebietes, auf die natürlich im Rahmen dieser kurzen Monographie nicht eingegangen werden kann. Immerhin ist aus den Arbeiten Marders (Öl u. Kohle) von Interesse, daß innerhalb der einzelnen Kohlenwasserstoffklassen eine fast lineare Abhängigkeit von Wichte und Refraktion einerseits sowie dem Molekulargewicht andererseits besteht. Zahlentafel 31 läßt diese Zusammenhänge erkennen.

Zahlentafel 31

d, nD und Molekulargewicht von reinen Kohlenwasserstoffen

1 Paraffine			2 Olefine		
Mol.-Gewicht	d/20	nD/20	Mol.-Gewicht	d/20	nD/20
70	0,618	1,354	70	0,650	1,376
80	0,646	1,368	80	0,673	1,390
90	0,668	1,380	90	0,692	1,400
100	0,685	1,387	100	0,709	1,409
110	0,700	1,395	110	0,720	1,414
120	0,710	1,402	120	0,731	1,419
130	0,720	1,407	130	0,741	1,423
140	0,729	1,411	140	0,750	1,425
150	0,738	1,415	150	0,760	1,427
3 Naphthene			4 Aromaten		
70	0,764	1,413	70	0,869	1,496
80	0,768	1,420	80	0,869	1,496
90	0,772	1,424	90	0,869	1,496
100	0,776	1,427	100	0,869	1,496
110	0,779	1,429	110	0,869	1,496
120	0,781	1,430	120	0,869	1,496
130	0,782	1,431	130	0,869	1,496
140	0,782	1,432	140	0,869	1,496
150	0,782	1,432	150	0,869	1,496

Der Parachor

Der Parachor ist eine von Sudgen (J. Chem. Soc. 125, 1177 [1924]) und MacLeod (Transact. Faraday Soc. 19, 38 [1923]) aufgestellte Kenngröße

$$P = \sqrt[4]{\sigma \cdot \frac{M}{D}}$$

In dieser Formel bedeuten: P der Mol-Parachor, M das Molekulargewicht, D die Wichte (in flüssiger Phase bei der Temperatur t) und σ die Oberflächenspannung bei t. P ist temperaturunabhängig.

Der Parachor besitzt große Ähnlichkeit mit der bereits erwähnten Mol. Refraktion; genau wie bei dieser tritt beim Parachor für jedes Atom ein bestimmtes Inkrement auf. Inkremente für den Parachor sind: für C 4,8, für H 17,1, für O (in Estern) 18,4, für O (in OH) 13,3, für N 12,5, für S 48,2, für Doppelbindungen 23,2, für Dreifachbindungen 46,6, für den Fünfring 8,5, für den Sechsring 6,1. Genauer ist die Formel für den Parachor:

$$P = \sigma^{1/4} \cdot \frac{M}{D - d}$$

d ist die Dichte des dampfförmigen Stoffes = $M/24055$.

Der Mol-Parachor einer Kohlenwasserstoffklasse zeigt starke Abhängigkeit vom Molekulargewicht; zu Vergleichszwecken geeigneter ist deshalb der spez. Parachor (p): $p = P/M$

$$p = \frac{\sqrt[4]{\sigma}}{D - \frac{M}{24055}}$$

Zahlentafel 32

zeigt für die einzelnen Kohlenwasserstoffgruppen die Abhängigkeit Molparachor (P):
Molgewicht (M)

Mol.-Gewicht	Werte für den Molparachor					
	Paraf- fine	Olefine 1 Doppel- bindung	Olefine 2 Doppel- bindung	5-6-Ring- Naph- thene	Benzol- homo- loge	Naphtha- linhomo- loge
70	224	218	214			
80	252	246	243		214	
90	279	274	270	257	243	
100	307	302	297	285	270	
110	335	329	325	314	298	
120	362	357	353	343	326	
130	390	385	380	370	354	318
140	417	413	407	397	381	346
150	445	440	435	425	408	374
160	473	467	463	453	436	401

Zahlentafel 33

zeigt für die einzelnen Kohlenwasserstoffgruppen die Abhängigkeit des spez. Parachors (p) vom Mol.-Gewicht (M), wobei bemerkt sei, daß Isoparaffine gegenüber n-Paraffinen den spez. Parachor geringfügig erniedrigen.

Mol.-Gew.	Werte für den spez. Parachor						
	Paraf- fine	Olefine mit 1 Doppel- bindung	Olefine mit 2 Doppel- bindung	5-Ring- Naph- thene	6-Ring- Naph- thene	Aromaten Benzol- Homologe	Aromaten Naphtha- lin- Homologe
80	3,14	3,08	3,00	2,89		2,65	
100	3,07	3,02	2,96	2,87	2,85	2,68	
120	3,03	2,97	2,93	2,86	2,83	2,70	
140	2,99	2,95	2,91	2,84	2,83	2,71	2,47
160	2,96	2,93	2,90	2,84	2,82	2,72	2,52

68

Heinze und Marder (Angew. Chem. 1935, 335, 776) glauben aus spez. Parachor und Siedekennziffer auf das motorische Verhalten von Ottokraftstoffen, insbesondere die Oktanzahl, schließen zu können; es handelt sich hier um Entwicklungsarbeiten, die auch gegenwärtig noch nicht abgeschlossen sind. Erwähnt wird in dieser Arbeit, daß behelfsweise auch aus Dichte und Siedekennziffer auf die Oktanzahl von Ottokraftstoffen geschlossen werden könnte. Die Dichte der sprit- und benzolfreien Benzine hält aber nach Beobachtungen des Verfassers nur einen sehr losen und erheblich streuenden Zusammenhang mit der Siedekennziffer; die Relationen sind nämlich ungefähr:

d/20	0,715	0,720	0,725	0,730	0,735	0,740	0,745	0,750
SKZ	90-97	90-107	95-117	100-124	110-129	120-134	126-138	130-142

~~Benzolverschnitte setzen sich mit d 0,760—0,790 und SKZ 109—121 deutlich ab. Ein vielfach angenommener Zusammenhang zwischen Dichte und Siedebeginn oder Dichte und 10 % Siedepunkt besteht nicht.~~

DAS MOTORISCHE VERHALTEN

Der thermische Wirkungsgrad eines Ottomotors hängt wesentlich von der möglichen Verdichtung des Kraftstoff-Luftgemisches ab. Bei einer Kompressionserhöhung von 1:4 auf 1:6 steigt unter gleichen Versuchsbedingungen die Arbeitsleistung von Ottomotoren im Mittel um 20 %. Eine weitere Steigerung der Verdichtung von 1:6 auf 1:7 bedeutet eine Erhöhung der Motorleistung um 5,5 %, und schließlich beträgt die Leistungssteigerung noch 4,5 % bei Steigerung der Verdichtung von 1:7 auf 1:8. Im deutschen Automotor ist das Verdichtungsverhältnis heute im Mittel 1:5,5 bis 1:6,5. Sportmodelle und Rennmotoren, vor allem aber Flugzeugmotoren, haben noch höheres Verdichtungsverhältnis.

Nun haben aber Kraftstoffe für Ottomotoren die Eigenschaft, diesen maschinellen Bedingungen, besonders den hochgezüchteten Anforderungen nicht ohne weiteres zu entsprechen. Bestimmte Benzine, so vor allem gewisse Destillatbenzine, sind wenig kompressionsfest, d. h. sie zeigen bei forcierter Verdichtung ein dem Motor sehr schädliches Klopfen, zumal bei Vollgas und geringen Drehzahlen, und wenn die Zündung nicht zurückgenommen werden kann. Diese Klopferscheinungen beginnen mit einem hellen Klingeln (pincking) und gehen schließlich in ein hartes Pochen, ein ausgesprochenes Hämmern (knocking) über. Als die Klopfestigkeit eines Kraftstoffes für Ottomotoren bezeichnet man deshalb das maximale Kompressionsverhältnis, bei dem dieser Betriebsstoff eben noch kloppfrei verbrennt. Daß auch Einflüsse von seiten des Motors und seiner Ausbildung vorhanden sind, wird an gegebener Stelle noch erörtert. Streng gültig nur für den Ricardo-Prüfmotor ist dieses Verhältnis zwischen Klopfestigkeit des

Betriebstoffes, ausgedrückt als Oktanzahl, und dem höchstzulässigen Verdichtungsverhältnis (HUC, highest useful compression-ratio) etwa folgendes:

OZ	30	40	50	60	70	80	90
ϵ	1: 4,65	4,78	5,00	5,28	5,67	6,23	6,80

Kompressionsfestigkeit und Natur der Kohlenwasserstoffe

Gesättigte und ungesättigte Aliphaten mit unverzweigter Kette, also n-Paraffine und n-Olefine, verlieren mit steigender Molekülgröße an Kompressionsfestigkeit. Bei Hydrierbenzinen ist dies nicht in gleicher Weise der Fall. — Bei gesättigten und ungesättigten isomeren Kettenkohlenwasserstoffen, also i-Paraffinen und i-Olefinen, nimmt die Klopfestigkeit mit der Anzahl der im Molekül verzweigten Methylgruppen zu; auch steigt die Klopfestigkeit, je zentraler die CH_3 -Gruppen im Molekül angeordnet sind, und erreicht im Iso-Oktan, im 2,2,4-Trimethylpentan, die zu Vergleichszwecken relativ gewählte Oktanzahl 100. — Die Aromaten haben sehr hohe Klopfestigkeit für sich, doch wirken sich niedere Zusätze in der sogenannten „Mischoktanzahl“ weniger günstig aus als hohe Zusätze, und die Klopfestigkeit von Benzin-Benzolgemischen bzw. von Gemischen von Benzin mit Homologen des Benzols ist demnach (vgl. S. 33) keine lineare Funktion der Zusatzmenge. — Die Naphthene sind nicht ganz so klopfest wie die Aromaten und die isomeren Kettenkohlenwasserstoffe, übertreffen aber die n-Paraffine bei weitem. Ein nennenswerter Einfluß der Seitenketten im Sinne einer Erhöhung der Kompressionsfestigkeit ist bei Naphthenen nicht beobachtet worden. — Die Olefine sind in der Klopfestigkeit den Paraffinen deutlich überlegen; ihr bekannter Nachteil liegt in der Verharzungsneigung. — Die hydrierten Benzine sind im Klopfverhalten im allgemeinen gut; sie lassen sich als Produkte der Synthese nicht ohne weiteres mit den Naturerzeugnissen, den Kettenkohlenwasserstoffen der Erdölverarbeitung, vergleichen.

Die Oktanzahl

Als einen der klopfreudigsten Kohlenwasserstoffe hat man das n-Heptan erkannt und ihm zu Vergleichszwecken die Klopfestigkeit und Oktanzahl 0 zugesprochen. Als einen der klopfestesten Kohlenwasserstoffe befand man andererseits das 2,2,4-Trimethylpentan oder Iso-Oktan und gab diesem die Klopfestigkeit und Oktanzahl 100.

		d/20	SP°C	nD/20	Oktanzahl
n-Heptan	$\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_3$	· 684	98,4	1,3878	0
i-Oktan	$\text{CH}_3\text{—C}(\text{CH}_3)_2\text{—CH}_2\text{—CH}(\text{CH}_3)\text{—CH}_3$	· 691	99,3	1,3921	100

Das n-Heptan wird in hoher Reinheit aus den Balsamen der Jeffrey-Pinie hergestellt, das Iso-Oktan entweder durch Behandlung von tertiärem Butylalkohol mit Schwefelsäure und Hydrierung des entstandenen Octens oder nach dem bereits besprochenen großtechnischen Verfahren (vgl. S. 50).

Da diese Vergleichskraftstoffe, n-Heptan und i-Oktan, aber kostspielig und auch nicht an jedem Orte greifbar sind, benutzt man heute meistens bestimmte Unter-Bezugskraftstoffe oder sogenannte „Substandards“, wie z. B. das IG-Eichbenzin mit OZ 43 oder Standard-Benzine mit OZ 50 und 67,6.

Mücklich und Conrad (Angew. Chemie 1930, 488) haben den Begriff einer sogenannten „Gütezahl“ = 100 — Paraffine/SKZ geprägt, und Philippovich fand mit derart charakterisierten Kraftstoffen und ihrem motorischen Verhalten auch gute Uebereinstimmung (Erdöl u. Teer 1931, 545); aber der Begriff der Gütezahl hat sich doch nicht weiter eingeführt. Als relativen Maßstab behielt man die Oktanskala bei.

Die Klopfestigkeit der Ottokraftstoffe läuft der Zündwilligkeit von Diesekraftstoffen entgegen; mit anderen Worten: ein klopfestes Benzin wird immer ein zündwidriger Diesekraftstoff sein, ein klopfreudiges Benzin ist im Dieselmotor merklich zündwilliger bzw. ein zündwidriger Diesekraftstoff niedriger Siedelage wird (bei Gemischvorwärmung) auch im Ottomotor zu verarbeiten sein, ein zündwilliger Diesekraftstoff aber ist im Ottomotor völlig unbrauchbar. Es ist nun fraglich, ob man gegenläufige Forderungen an Betriebsstoffe überhaupt zueinander ins Verhältnis bringen soll; wo dies geschieht, ist der Maßstab natürlich kein exakter. Nach dem IG-Leuna-Kraftstoffhandbuch von Jantsch (3. Aufl. 1941, S. 137) sind die Relationen etwa folgende:

Zahlentafel 34

Oktanzahl und Cetanzahl in Gegenläufigkeit

Oktanzahl (OZ)	120	110	100	90	80	70	60	50	40	30	20	10
Cetanzahl (CaZ)	0	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50	55
OZ	0	—10	—20	—30								
CaZ	60	65	70	75								

Das Wesen des Klopfens

Bei der klopfreien Verbrennung durchläuft die von der Zündkerze aus sich verbreitende Flamme ziemlich gleichmäßig den Verbrennungsraum und bringt das darin verdichtete Treibstoff-Luftgemisch unter schließlicher Abwärtsbewegung des Kolbens zum Abbrand; die normale Verbrennungsgeschwindigkeit ist mit 20 bis 25 m/sec anzunehmen. Bei der klopfenden Verbrennung aber schiebt die von der Zündkerze sich ausbreitende Flamme einen Teil des noch unverbrannten Gemisches vor sich her und verdichtet ihn zusätzlich. Im Gemischrest steigen Druck und Temperatur sehr plötzlich zu einem kritischen Punkt, bei dem dann spontanes Abbrönnen auch dieses Restes eintritt. Die Geschwindigkeit der klopfenden Verbrennung in diesem Stadium ist von Schnauffer mit 250 m/sec, nach neueren Messungen sogar mit 300 m/sec festgestellt worden, beträgt also rund das Zehn- bis Zwölfwache der klopfreien Verbrennung. Das Klopfgeräusch selbst rührt von Schwingungen her, die die verbrannte Gasmenge entwickelt. Das Klopfen zeigt sich nur

bei belastetem Motor, nicht oder nicht wahrnehmbar im Leerlauf. Nach den modernen Anschauungen der physikalischen Chemie erfolgen diese Verbrennungsvorgänge im Motor als Kettenreaktionen, die nicht erst durch den Zündfunken eingeleitet sein müssen. Besondere Wandungsreaktionen gehen vom heißen Auspuffventil aus, und bei klopfender Verbrennung führen diese Kettenreaktionen zu einem plötzlichen Abbruch durch explosionsartigen Zerfall der Moleküle, sogenannte Ketten- oder Wärmeexplosion. In diesem Augenblick kann man im Ottomotor auch von tatsächlichen Explosionen sprechen, während die vormalige Bezeichnung „Explosionsmotor“ für den Ottomotor mit normal ablaufender Verbrennung fehl am Platze war.

Die grundlegenden Untersuchungen über das Wesen des Klopfens, die mit einer Unzahl von Fehlvorstellungen aufgeräumt haben, verdanken wir Schnauffer (Luftfahrtforschung 1930, 126). Er beschreibt eine elektrische Meßanordnung zur Aufzeichnung rasch verlaufender Druckvorgänge, die es gestattet, die Flammenbewegung und -ausbreitung in Motorenzylindern während des Laufes zu beobachten. Die Methode beruht auf der Erscheinung, daß eine Gasstrecke durch die Flamme ionisiert wird, so daß ein Stromkreis der an den Elektroden der Gasstrecke angeschlossen wird, im Augenblick

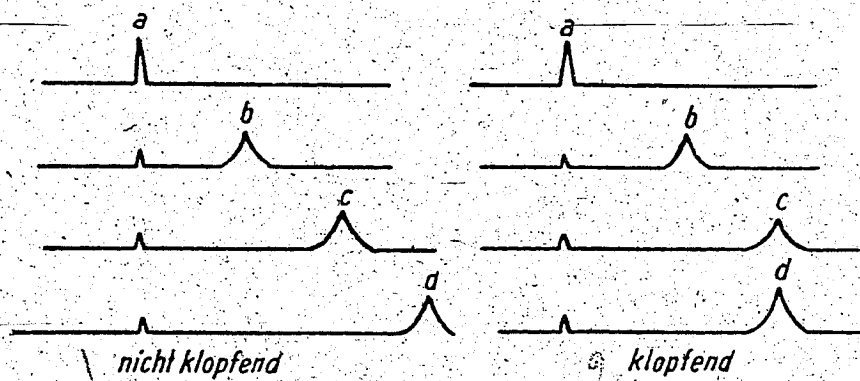


Abb. 15a. Verbrennungsablauf bei klopfreier und bei klopfender Verbrennung (nach Schnauffer)

des Flammendurchtrittes von elektrischem Strom durchflossen wird. Dieser Strom steuert mittels einer Hochfrequenzschaltung eine Oszillographenschleife, die infolge der Ionisierung bei der Flammenankunft ausschlägt. Der Augenblick der Flammenankunft wird damit in einem Oszillogramm zeitlich festgelegt. Auf diese Weise lassen sich Klopferscheinungen im Ottomotor besonders bei höherer Verdichtung beobachten und in ihrem Wesen ergründen. Schnauffer wählte bei seiner Versuchsanordnung einen möglichst langen Verbrennungsweg von einer seitlich sitzenden Zündkerze (a), vorbei an zwei Meßstellen (b, c) im Zylinderkopf zur Meßstelle (d) an der gegenüberliegenden Zylinderwand. Die Ankunft der Flammenfront an den Meßstellen (b, c, d) wird im Oszillogramm durch eine scharfe Ablenkung der Lichtlinie gekennzeichnet. Der Zündungs Augenblick (a) wird durch eine

andere Schaltanordnung auf gleiche Weise markiert, und so erhält man auf dem abrollenden Oszillographenstreifen — vgl. Abb. 15a — jeweils die Zeiten, die die Flamme zum Durchlaufen der einzelnen Strecken gebraucht, für die Gesamtstrecke rund 0,005 bis 0,01 sec. Gleichzeitig aufgenommene Stimmgabelschwingungen ermöglichen die Zeitmessung, und da man die Abstände der Amplituden mit 0,02 sec kennt und die Wegstrecke der Verbrennung messen kann, so läßt sich die Verbrennungsgeschwindigkeit ermitteln. — Bei nicht klopfendem Betrieb (Abb. 15a) erkennt man ein gleichmäßiges, allerdings gegen das Ende der Verbrennung zu beschleunigtes

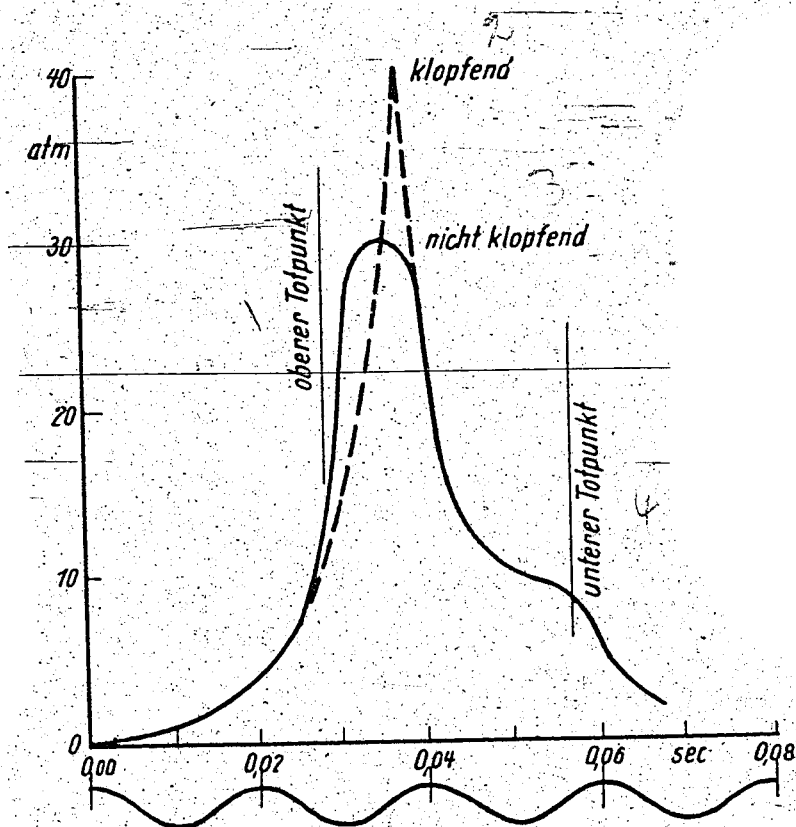


Abb. 15b. Druck-Zeit-Diagramm der klopfenden und nichtklopfenden Verbrennung im Ottomotor

Fortschreiten der Flammenfront. Beim Klopfen erfolgt ein plötzliches Abbrennen des Gasgemischrestes und ein fast gleichzeitiges Auftreten der Flamme in c und d. In Abb. 15b ist die dadurch verursachte starke Druckspitze gegenüber der gleichmäßigen, weichen und klopfreien Verbrennung dargestellt. Beim klopfreien Betrieb ist eine scharf begrenzte Flammenfront anzunehmen, die jeweils die unmittelbar vor ihr liegenden Gemischteile zur Entflammung bringt, während beim Klopfbetrieb der Gemischrest (oft bis zur Hälfte der Füllung) plötzlich verpufft, nachdem anfänglich die Verbrennung der Ladung gleichmäßig, fast etwas gehemmt, vor sich ging. — Withrow und Boyd (Ind. Eng. Chem. 23 [1931], 539) gelang es, die photographische Aufnahme des Verlaufs der Flammenfront in raschlaufenden Verbrennungsmotoren durchzuführen. Dabei hat der Zylinderkopf ein

Quarzglasfenster, das über den längsten Flammenweg reicht; vor dem Quarzfenster rollt mit konstanter Drehzahl eine Filmtrommel ab. Die Heftigkeit des Klopfstoßes soll von der Menge des Gemischrestes, der plötzlich zum Abbrand kommt, abhängig sein. Selbstverständlich ist auch die tatsächliche erreichte Höhe der Druckspitzen ein Ausdruck der Klopfstärke. Die Schädlichkeit des Klopfens im Motorbetrieb liegt in einer Schädigung der Triebwerkteile und in einem sehr deutlichen Leistungsabfall. Chemisch ist die Detonation eines Gemischrestes beim Klopfvorgang oft durch die Bildung von Peroxyden erklärt worden, d. h. durch plötzlichen Zerfall dieser höchst instabilen Zwischenprodukte im Verlauf der erwähnten Kettenreaktionen. Diese „Peroxydtheorie“ (Callendar, Eng. 1926, 121, 457 und 1927, 123; 147, Egerton und Gates, IPT. 1927, 244, 281, Moudain-Mouval und Wellard, Ann. combust. liquid. 10 [1935] Nr. 2) wird von Serruys (Genie civil. 104 [1934] 453) bestritten, ebenso von Boerlage (IPT 1935, 40) und Jost (Z. f. Elektrochemie 1935, Nr. 3), die teilweise in einer irgendwie gearteten Aktivierung der Moleküle die Ursache des Klopfens zu erkennen glauben. Jentsch, der mit seinen Arbeiten über die Selbstzündungseigenschaften von Kohlenwasserstoffen schon mehrfach erwähnt wurde, sucht zwischen Klopfneigung und Spaltbarkeit von Kohlenwasserstoffen die Parallele.

Klopfen und Motorbauart

Die Klopferscheinungen in Ottomotoren sind, wie man nicht glauben soll, nur eine Sache der Betriebsstoffe; gewisse bauliche Gestaltungen oder motorische Bedingungen sind einerseits geeignet, das Klopfen zu begünstigen, andererseits zu hemmen, und es kann besonders dem Betriebsstoffchemiker gegenüber nicht deutlich genug betont werden, daß die Einflüsse von seiten der Motorbauart und Motorhandhabung auf das Klopfen des Motors durchaus nicht unbeachtlich sind.

Schon Maxwell und Wheeler (IPT 1929, 415), Ricardo (Automobile Eng. 1929, 257, 284) und Glyde (Automobile Eng. 1930, 62) erkennen den entscheidenden Einfluß von Motorbauart und Verbrennungsraumgestaltung auf das Klopfen von Ottomotoren. Die Darstellung der vielfachen Meinungen, die teils beibehalten, teils als unzutreffend erkannt wurden, würden bei einer knappen Darstellung der bestehenden Verhältnisse das Bild verwirren, so daß hier nur eine kurze Übersicht über den gegenwärtigen Stand der Erkenntnisse gegeben werden soll.

Von der Art und dem chemischen Aufbau der Kraftstoffe und ihrem Einfluß auf das Motorklopfen wurde in einem eigenen Kapitel gesprochen; die Frage beherrscht ansonst den ersten Hauptteil dieser Monographie. So ist es nicht mehr als recht und billig, in einem besonderen Abschnitt nun auch die maschinellen Einflüsse auf das Motorklopfen zu behandeln, wobei grundsätzlich zu unterscheiden ist zwischen Einflüssen von seiten der Gestaltung des Verbrennungsraumes und Einflüssen durch die Betriebsbedingungen des Motors, die noch gesondert besprochen werden.

Das Klopfen im Motor wird durch ungünstige Lage der Zündkerzen befördert. Liegen die Zündkerzen beispielsweise in Nähe der kühlen Einlaßventile, so daß auch ein langer Flammenweg gegeben ist, so sind maschinelle Vorbedingungen für das Klopfen gegeben, besonders wenn der gestauchte Gemischrest vom heißen Auslaßventil noch zusätzlich beheizt wird. Vorteilhaft ist es deshalb, die Zündkerzen soweit als möglich den Auslaßventilen nahe anzuordnen. — Seitenkammern im Verbrennungsraum sind wegen der Länge des Flammenweges nachteilig; als sehr günstig erwiesen hat sich der halbkugelförmig oder kegelig abgeschlossene Verbrennungsraum mit schräg im Kopfende angeordneten Ventilen.

Klopfen und Betriebsbedingungen des Motors

Unter den Betriebsbedingungen des Motors ist in erster Linie die Zündstellung auf das Motorklopfen von Einfluß. Eine Vorverlegung des Zündzeitpunktes (Vorzündung) steigert das Klopfen, weil bei Frühzündung durch den aufwärtsgehenden Kolben noch eine zusätzliche Verdichtung eintritt. Die richtige Zündeneinstellung ist dem Verbrennungsablauf so angepaßt, daß der zulässige höchste Verbrennungsdruck, nicht aber Klopfen erzielt wird. Deshalb ist durch Spätzündung das Klopfen auch wieder zu beseitigen, weil dann die Verbrennung dem abwärtsgehenden Kolben nachteilt. Die Handhabung des Motors mit Spätzündung bedeutet aber Unwirtschaftlichkeit, verringerte Leistung und höheren Kraftstoffverbrauch. — Niedere Drehzahlen begünstigen das Klopfen, weil der Kolben bei Einleitung der Verbrennung dem oberen Totpunkt nahe, der Verbrennungsraum also klein ist, so daß dadurch eine zusätzliche Verdichtung erfolgt, die ja in erster Linie das Motorklopfen veranlaßt. — Da sich jede zusätzliche Drucksteigerung im Motor klopfördernd auswirkt, so bedeutet auch die Anwendung von Überladung eine Erhöhung der Klopfneigung. — Beim theoretisch richtigen Kraftstoff-Luftgemisch besteht auch die größte Klopfneigung. Fette oder magere Vergasereinstellung mildert das Klopfen, ist aber unwirtschaftlich und auch sonst nachteilig. — Durch Steigerung der Motortemperaturen (heiße Sommerluft, Vorwärmung im Flugbetrieb, einzelne überhitzte Stellen, wie Kohlebelag am Kolbenboden, unzureichend glühfeste Kerzen, heiße Auslaßventile usw.) wird das Motorklopfen stets angeregt. In einem Diagramm — siehe Abb. 16 — zeigt Hubendick in einem Beispielfalle den Einfluß der Gemischvorwärmung und der Gemischbildung auf die Motorleistung. Die Gemischvorwärmung erweist sich bei Luftmangel als ungünstig auf die erzielbare Leistung, bei Luftüberschuß aber günstig. Erfahrungsgemäß liefern Ottomotoren bei Luftmangel (Luftüberschußzahlen 0,75—0,80) ihre Höchstleistung; mit tatsächlich zunehmendem Luftüberschuß nimmt dann die Leistung ab, indessen die Brennstoffausnutzung wirtschaftlich günstig ist. Erst bei Luftüberschußzahlen zwischen 1,1 bis 1,25 versagen die Motoren, weil dann keine Zündungen und Verpuffungen

mehr eintreten. Es ist offensichtlich, daß von Gemischzusammensetzung und Gemischtemperaturen die Klopf Eigenschaften, unabhängig von den besonderen Eigenschaften des Kraftstoffes, beeinflusst werden. — Schließlich darf nicht vergessen werden, daß die Klopfneigung mit der Belastung des Motors steigt und im Leerlauf überhaupt nicht vorhanden ist.

In welchem Umfange sich diese erwähnten Einflüsse auswirken, zeigt Singer (Klopfkunde, Techn. Prüfstd. Oppau 1940) am IG-Prüfmotor in einem

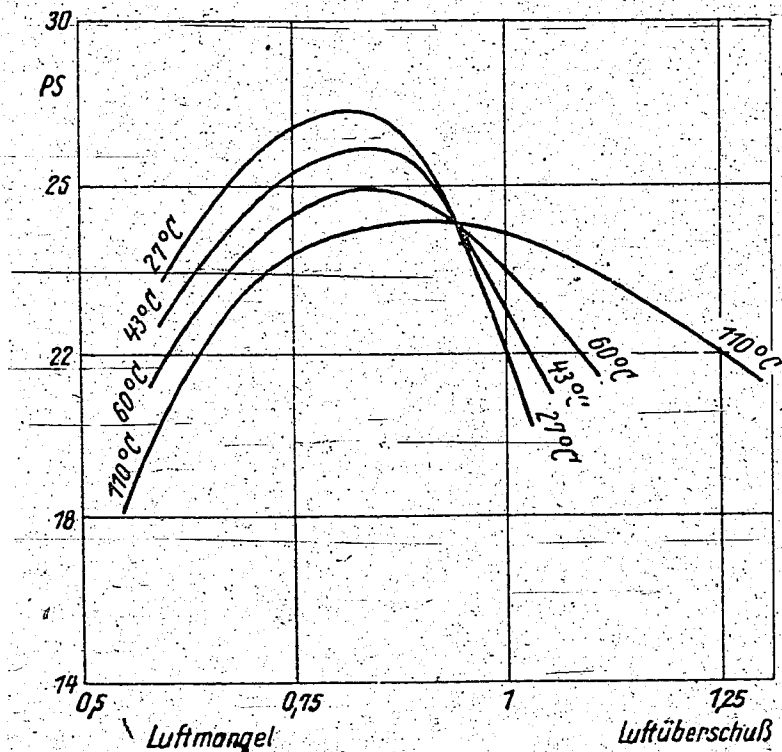


Abb. 16. Einfluß der Gemischvorwärmung auf die Leistung des Ottomotors (nach Hubendick)

Diagramm, das in Abb. 17 wiedergegeben wird. Die Werte aus diesem Schaubild lassen sich natürlich nicht verallgemeinern und auf jeden Motortyp in gleicher Weise anwenden, geben aber dennoch eine gute Übersicht, die die entsprechenden Rückschlüsse auf andere Motoren durchaus zuläßt.

Die Prüfmotoren

Bahnbrechend auf dem Gebiete der motorischen Prüfung von Ottokraftstoffen war Ricardo und mit seinem E-35-Motor (Zylinderbohrung 114 mm \varnothing ; Hub 203 mm, Veränderung des Verdichtungsverhältnisses von 1:3,7 bis 1:8 durch Heben und Senken des Zylinders mittels Schraubengewinden) und er fand zunächst das höchst zulässige Verdichtungsverhältnis (HUCR = highest useable compression ratio) als Maß der Kompressionsfestigkeit von Ottokraftstoffen.

Internationale Bedeutung hat inzwischen der CFR-Motor des Cooperative Fuel Research Comitees erlangt, der Horning-Motor (vgl. Horning, SAE

1931, 637, Nat. Petrol. News 1931, 47 — Boyd, Refiner 1931, Nr. 11), auf dessen Einzelheiten im gegenwärtigen Gebrauchszustand noch näher eingegangen wird. — Schließlich hat die IGF einen Prüfmotor entwickelt, wohl sehr in beabsichtigter Anlehnung an den CFR-Motor, der gegenwärtig zu Vergleichsprüfungen natürlich unser besonderes Interesse hat. Da sich der CFR-Motor (hergestellt von der Waukesha Motor Company, Waukesha, Wisconsin, USA.) und der IG-Prüfmotor für Leichtkraftstoffe (hergestellt

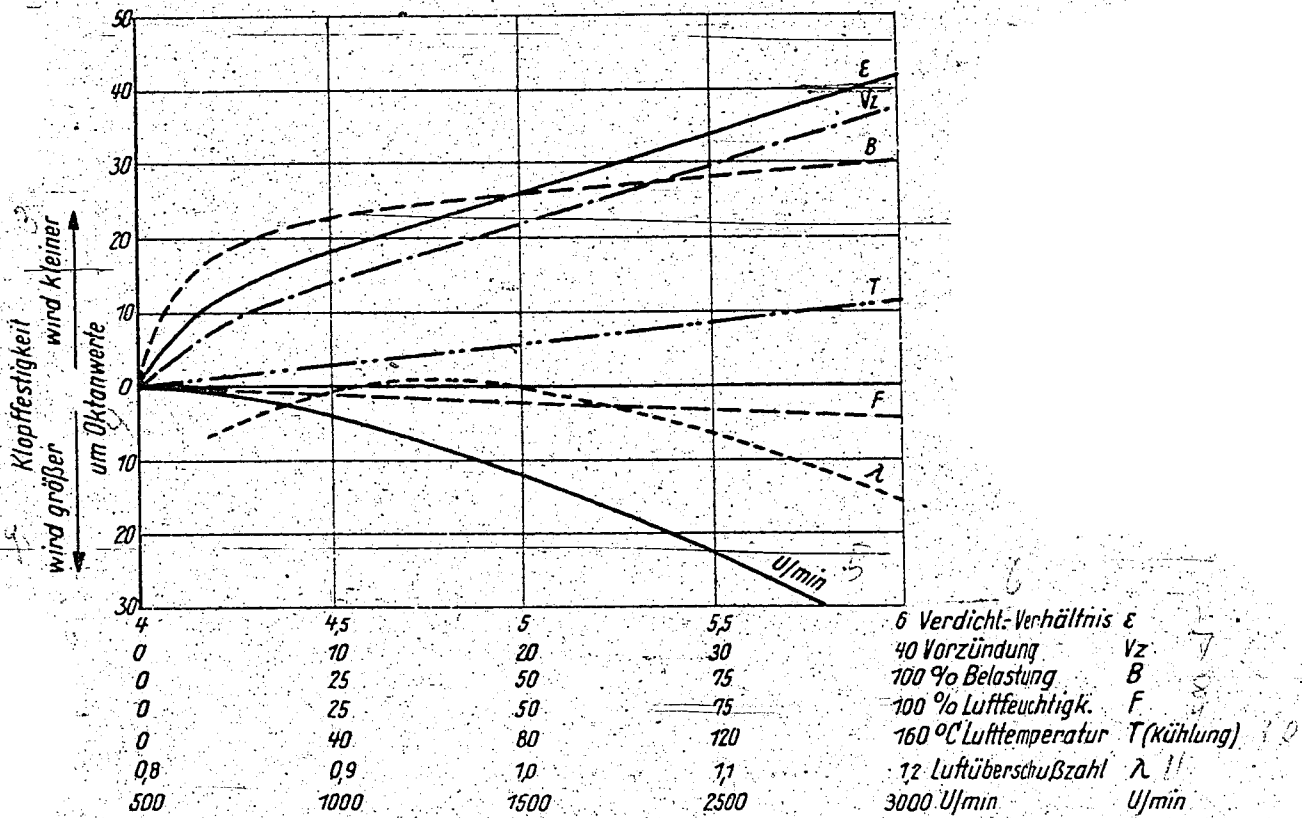


Abb. 17. Einfluß der Betriebsbedingungen auf das Motorklopfen (nach Singer)

von der Daimler-Benz A.-G., Mannheim) in Aufbau, Wirkungsweise und Handhabung nur unwesentlich unterscheiden, so mag es im Rahmen der vorliegenden Schrift genügen, die motorische Prüfung von Ottokraftstoffen mit Hilfe des Einzylinder-Prüfmotors der IG zu beschreiben. Bezüglich des CFR-Motors seien in Gegenüberstellung zum IG-Prüfmotor die Unterschiede in den technischen Daten gegeben:

	CFR-Motor	IG-Motor	
2	Bohrung mm	82,5	65
4	Hub mm	114,3	100
5	Hubraum ccm	610	332
6	Verdichtungsverhältnis	1:4 bis 1:12	1:4 bis 1:15
7	Aenderung der Verdichtung	stufenlos	stufenlos
10	Zündung	Batterie- oder Magnetzündung	Batteriezündung
13	Zündverstellung	selbsttätig	im allgemeinen fest
14	Zündkerzen	DM 145/1	Bosch DM 145 F 1 oder Siemens AG 30

Ventilzeiten:	CFR-Motor	IC-Motor
Einlaß öffnet	0° Totpunkt	11° nach ob. Totp.
Einlaß schließt	44° nach ob. Totp.	173° nach ob. Totp.
Auslaß öffnet	64° vor unt. Totp.	173° nach ob. Totp.
Auslaß schließt	21° nach ob. Totp.	3° nach ob. Totp.

Der IC-Prüfmotor für Leichtkraftstoffe

Die Hauptteile der Anlage sind der Vergasermotor, ein Generator und die Schalttafel. Der Vergasermotor ist ein stehender Einzylindermotor mit Hubraumveränderung, die dadurch bewirkt wird, daß der Zylinder mit Flachgewinde, Schneckenrad und Schnecke in der Lotrechten bewegt werden kann, so zwar, daß bei höchster Stellung des Zylinders geringste Verdichtung und bei tiefster Zylinderstellung höchster Verdichtungsgrad gegeben ist. Die Veränderung des Verdichtungsverhältnisses kann während des Betriebes erfolgen, indem man mit einer Handkurbel die Schnecke dreht, die den Zylinder bewegt; die dadurch eintretenden Veränderungen des Verdichtungsverhältnisses liest man auf einer Trommelteilung ab, wobei eine zweite Teilung näherungsweise die Oktanzahl angibt, wenn zuvor deren Skala entsprechend dem angewandten Prüfverfahren einreguliert wurde. Im Zylinderkopf angebracht befindet sich ein Springstiftindikator, auf dessen Wesen und Wirkungsweise noch später eingegangen wird; er dient der Messung der Klopfstärke. Für übliche Untersuchungen am IC-Motor wird mit gleichbleibender Vorzündung gearbeitet, was durch das Aufleuchten einer kleinen Neonröhre markiert werden kann; der Zündzeitpunkt kann aber auch verändert und auf einer Skala gemessen werden. Der Zylinder wird durch Verdampfungskühlung mit Wasser (100° C) nach der Researchmethode oder mit Glykol-Wassergemisch (150° C) nach der Motormethode gekühlt. Der Vergaser hat drei Schwimmergehäuse, die nach Belieben auf die gemeinsame Düse geschaltet werden können. Auf jedem Gehäuse sitzt ein Kraftstoffbehälter, der durch Hochdrehen den Schwimmerstand erhöht und dadurch das Benzinglefalle steigert, so daß man es auf diese Weise in der Hand hat, das Kraftstoff-Luftgemisch fetter einzustellen; die Einstellung ist auf den Schaugläsern durch Marken kenntlich. Für Arbeiten nach der sogenannten „Motormethode“ für Flugkraftstoffe kann das Kraftstoff-Luftgemisch in der Zuleitung durch einen elektrischen Heizeinsatz bis auf 150° C vorgewärmt werden, und die Gemischtemperatur ist an einem Thermometer abzulesen. Der Antrieb und die Belastung des Prüfmotors erfolgen durch einen Drehstrom-Kurzschlußläufer über ein Keilriemenpaar. Der Drehstromläufer ist auf Spannschienen verschiebbar, um Riemenscheiben von verschiedenem Durchmesser aufnehmen und die Drehzahlen des Prüfmotors verschieden einstellen zu können. An der Schalttafel sind der Klopfmesser der Leistungsmesser und der Heizstrommesser, deren Schalter und ein Regelwiderstand für die Gemischvorwärmung montiert.

Autobenzine werden bei uns zulande nur nach der sogenannten Researchmethode, Flugkraftstoffe vornehmlich nach der sogenannten Motor-

methode bewertet, wobei die letztere, zufolge der strengeren Versuchsbedingungen, durchschnittlich etwas niedrigere Oktanwerte ergibt. Die Prüfbedingungen der beiden Methoden sind:

	Research-Methode	Motor-Methode
3 Drehzahl U/min	600	900
4 Keilriemenscheibe dazu mm ε	145	220
5 Kühlmittel	Wasser	93 % Glykol + 8 % Wasser
Kühltemperatur	100° C	150° C

Gemeinsam gilt, daß die Austrittstemperatur des Kondensatorkühlwassers 30° C betragen soll, die Zündung 22° vor oberem Totpunkt steht, der Vergaser auf Klopfmaximum eingestellt wird, und daß alle Kraftstoffproben bei gleicher Klopfstärke zu untersuchen sind, und zwar bei der Researchmethode $\varepsilon = 1 : 5,5$ (Research Oktanzahl 65), bei der Motormethode $\varepsilon = 1 : 5,8$ (Motor-Oktanzahl 87). Vom Dreischwimmervergaser aus prüft man nun den zu untersuchenden Ottokraftstoff gegenüber zwei Vergleichsmischungen. Die Klopfwertbestimmung beginnt damit, daß man durch Drehen der Handkurbel das Verdichtungsverhältnis für das Prüfbenzin auf mittleres Klopfen (Zeigerausschlag am Klopfmesser bei 40) einstellt; darauf erfolgt das Regulieren des Schwimmers im Vergaser auf stärkstes Klopfen und das Nachregulieren der Verdichtung auf Klopfmesseranzeige 50 sowie das Ablesen an der Oktanscheibe, auf der zum Verdichtungsverhältnis im Bereich von 1 : 4,3 bis 1 : 6,5 die Research-Oktanzahlen (ROZ) und Motor-Oktanzahlen (MOZ) angegeben sind. Zur exakten Messung der Oktanzahl eines Prüfbenzins wählt man Vergleichsmischungen aus Unterbezugkraftstoffen derart, daß sie das Prüfbenzin mit der Klopfestigkeit eingrenzen.

Zahlentafel 35a

ROZ, MOZ und Vergleichskraftstoffe im IG-Prüfmotor

ROZ	MOZ	% Eich- benzin IG 7	% Rein- benzol	oder Vol. % ₁₀₀ Pb (C ₂ H ₅) ₄	ROZ	MOZ	% Eich- benzin	% Rein- benzol	% ₁₀₀ Pb (C ₂ H ₅) ₄
44	44,9	98,8	1,2	0,015	74	67	53	47	0,470
46	46	95	5,0	0,050	76	69	50	50	0,500
48	47	91,9	8,1	0,081	78	70,6	47,5	52,5	0,525
50	48,3	88	12	0,120	80	72,3	45	55	0,550
52	49,6	84,8	15,2	0,152	82	74,1	42,3	57,7	0,577
54	51,1	81,5	18,5	0,185	84	75,8	39,6	60,4	0,604
56	52,5	78,5	21,5	0,215	86	77,7	37	63	0,630
58	54	75,5	24,5	0,245	88	79,4	33,8	66,2	0,662
60	55,5	72,5	27,5	0,275	90	81,2	32	68	0,680
62	57,1	69,5	30,5	0,305	92	83	29,5	70,5	0,705
64	58,6	66,7	33,3	0,333	94	84,7	27	73	0,730
66	60,2	63,8	36,2	0,362	96	86,5	24	76	0,760
68	62	61,2	38,8	0,388	98	88,4	21,8	78,2	0,782
70	63,6	58,4	41,6	0,416	100	90	20	80	0,800
72	65,4	55,7	44,3	0,443					

und zwar mit dem engen Bereich von 2 bis 4 Oktaneinheiten. Als Unterbezugskraftstoffe für den IG-Ottomotor werden ein IG-Eichbenzin und Reinbenzol verwendet, und Zahlentafel 35a zeigt, abgestimmt auf den IG-Motor, das Verhältnis von Research-Oktananzahl (ROZ) und Motor-Oktananzahl (MOZ) zu den Mischungen Eichbenzin-Benzol bzw. Eichbenzin-Bleitetraäthyl. Zur Prüfung hochklopfester Kraftstoffe (Flugkraftstoffe) verwendet man entweder Iso-Oktan mit verschiedenem Verbleiungsgrad oder Mischungen von konstant verbleitem Eichbenzin (Bleizusatz 1 ccm/lit.) mit Iso-Oktan verbleit:

Zahlentafel 35b

Eichwerte Isooktan mit Bleitetraäthyl (ccm/lit.)

Oktananzahl (MOZ)	100	102	104	106	108	110	112	114
ccm Pb (C ₂ H ₅) ₄	0	0,035	0,07	0,125	0,200	0,335	0,560	0,855

Zahlentafel 35c

Eichwerte von Mischungen: Isooktan verbleit mit Eichbenzin (Bleizusatz konstant 1 ccm/lit.)

Oktananzahl	74	76	78	80	82	84	86	88	90	92	94
% Isooktan + Pb.	0	7	14	20	26	32	37	42	47	52	57
% Eichbenzin + Pb.	100	93	86	80	74	68	63	58	53	48	43
Oktananzahl	96	98	100	102	104	106	108	110	112	114	
% Isooktan + Pb.	62	67	72	76	80	84	88	92	95	98	
% Eichbenzin + Pb.	38	33	28	24	20	16	12	8	5	2	

Zum Ansetzen der Eichmischungen und zum Verbleien von Benzin im Laboratorium bedient man sich besonderer Meßbüretten.

Die genaue Handhabung des IG-Prüfmotors, die Durchführung der Untersuchungen, die Einstellung von Vergaser und Indikator und alle die dabei sehr beachtlichen Handgriffe, sind in einer ausgezeichneten Betriebsvorschrift zum IG-Prüfmotor, bearbeitet von Eugen Singer, enthalten.

Messung der Klopfstärke

Zur Messung der Klopfstärke wird beim CFR- wie IG-Prüfmotor der Springstift-Indikator (bouncing-pin indicator) von Midgley (Stansfield, IPT 1931, 476) verwendet. Dieser Apparat besteht im Prinzip darin, daß der Zylinderkopf angebohrt wird und in einer Gewindefassung eine Stahlmembrane (1) erhält — siehe Abb. 18 — die sich unter dem Verbrennungsdruck durchbiegt, bei normaler Verbrennung weniger stark als bei klopfender Verbrennung. Diese Membrane wirkt gegen den frei beweglichen Springstift (2), der nun bei klopfreier Verbrennung mit ihr vibriert. Bei Klopfstößen aber schnell er hoch und schließt einen Kontakt (4/5), während eine Feder (3) seine Rückholung besorgt. Durch den Kontakt (4/5) kann ein Stromkreis geschlossen werden, den man bei den ersten Ausführungsformen dieses Indikators dazu benutzte, um Wasser elektrolytisch zu zersetzen. Die dabei in der Zeiteinheit entwickelte Knallgasmenge wurde als Maß der Klopfstärke genommen. Neuerdings bedient man sich im Klopfstromkreislauf eines Hitzdrahtes und

eines Thermo-Umformers zur Anzeige der Klopfintensität auf dem Klopfmesser. Über die exakte Einstellung des Instrumentes und die etwa möglichen Einstellfehler unterrichtet ebenfalls die bereits erwähnte Bedienungs-vorschrift zum IG-Prüfmotor.

Über die Schwierigkeit der Registrierung von Klopfgeräuschen darf man sich keiner Täuschung hingeben, ergeben sich doch Verbrennungszeiten bis zu $\frac{1}{200}$ Sekunden, also kürzeste Zeiträume, innerhalb welcher die das Klopfen verursachende Druckwelle beobachtet werden soll. Man hat anfangs

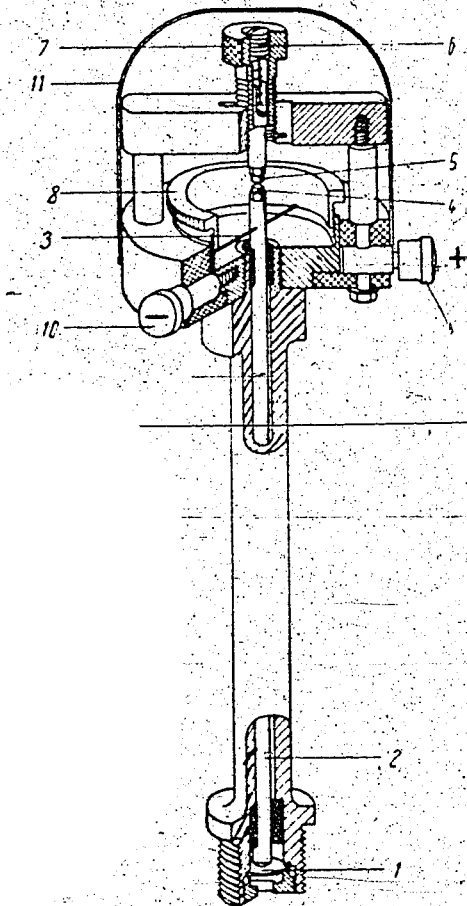


Abb. 18. Springstiftapparat mit nachstellbarer Stabfeder

1. Stahlmembrane
2. Springstift
3. Stabfeder
4. Springstiftkontakt
5. Gegenkontakt
6. Schlitzschraube
7. Rändelschraube
8. Ringschraube
9. Pluskontakt
10. Massekontakt
11. Schutzhaube

versucht, Klopfgeräusche qualitativ mit dem menschlichen Ohr zu erfassen, aber die Hörfähigkeit der Menschen ist verschiedenartig, das Ohr ist nur für Frequenzen von 800—3000 Hertz empfindlich und ist auch nicht imstande, Teilgeräusche zu separieren, wobei schließlich Sinnestäuschungen noch hinzutreten. Unabhängig von Täuschungen wäre natürlich die selbsttätige Aufzeichnung des Druckverlaufes, bei der man den Eintritt des Klopfens — denn gerade auf diesen Augenblick kommt es an — in plötzlichen, schädlichen Drucksteigerungen erkennen könnte. Aber alle hierfür dienenden Anzeiger, selbst der moderne Schnellauf-Indikator, versagen bei den rasch ablaufenden Vorgängen im Ottomotor, indem sie eben zu träge sind. Das gilt ebenso für den Juhasz-Indikator, bei dem das Druckdiagramm punktwise mit Hilfe eines gesteuerten Schlitzes aufgezeichnet wird, wie für den englischen Farnborough-Indikator, der den Druckverlauf mit Funkendurchschlägen aufnimmt.

Als beträchtlichen Fortschritt in der Registrierung schnell ablaufender Vorgänge darf man deshalb betrachten, als man es verstand, die aus Gestängen und Gelenken bestehenden Schreibvorrichtungen durch einen Lichtstrahlanzeiger zu ersetzen. Einen solchen optischen Indikator hat nach Wissen des Verfassers erstmals der Benzol-Verband zur Beobachtung des Verbrennungsvorganges im Ottomotor herangezogen. — Andere masselose Instrumente beruhen auf elektrischer Grundlage, und so hat die DVL erstmals einen Druckindikator entwickelt, in dem eine dünne Metallmembrane den Verbrennungsdrücken ausgesetzt wird; mit ihren Vibrationen betätigt sie auch eine Kondensatorplatte in einem elektrischen Feld, und dadurch werden in einem elektrischen Kreis Schwingungen erzeugt, die mit Hilfe eines Spiegels auf einem Filmstreifen photographisch festgehalten werden können. In diesem Zusammenhang sei nochmals der elektrischen Indizier-Einrichtung erinnert, die Schnauffer in der DVL anwendete, um durch die bei Entflammung von Verbrennungsgasen erfolgende Ionisierung derselben Wesen und Zeit des Verbrennungsablaufes zu erforschen.

Ein neuerdings weit entwickeltes Verfahren der Aufzeichnung von Druckspitzen im Ottomotor ist das piezoelektrische Verfahren, das auf der Eigenschaft von Quarz beruht, bei Druckwechsel seinen elektrischen Widerstand zu verändern; hierbei wird ein Quarzplättchen den Verbrennungsdrücken ausgesetzt und die Widerstandsänderungen werden lichtelektrisch aufgezeichnet.

In der Entwicklung der Messungen auf diesem Gebiet waren die letzten Arbeiten Wawrzinioks (vgl. ATZ 1931, 544) bedeutungsvoll und richtunggebend. Abb. 19a zeigt als schematische Skizze die grundsätzliche Meßanordnung Wawrzinioks, und es bezeichnet (1) ein freischwingend aufgehängtes Kondensator-Mikrophon, das an den Motor (2) durch ein kurzes, 7 cm weites Schlauchstück (3) angeschlossen wird, das Nebengeräusche fernhalten soll. (4) ist ein Kathodenstrahl-Oszillograph mit dem Lautverstärker (5), der das Geräuschbild aufnimmt. Zur Zeitmarkierung wird auf dem Filmstreifen des Oszillographen fortlaufend das Schwingungsbild einer Stimmgabel als Sinuslinie festgehalten.

Die Zündpunktmarkierung erfolgt durch eine zusätzliche, zeitlich kurze Störung des Verstärkers mittels des Zündstroms vom Motor und wird — siehe Abb. 19b — als steiler

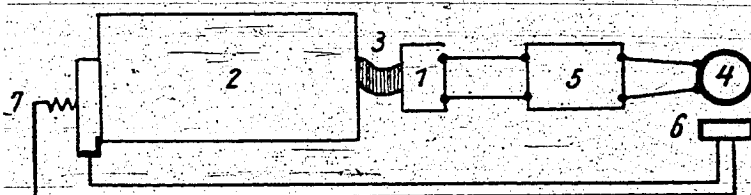


Abb. 19a. Klopfanzeige durch Kathodenstrahl-Oszillograph (nach Wawrziniok)

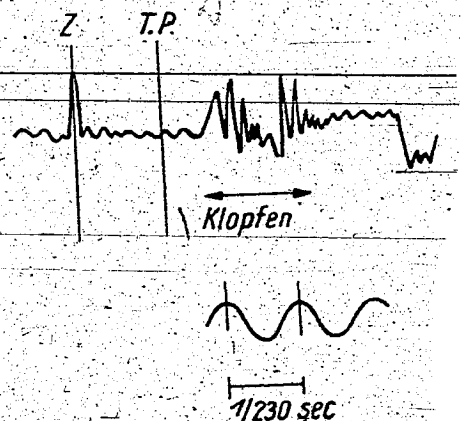


Abb. 19b. Oszillogramm (nach Wawrziniok)

Kurvenanstieg aufgezeichnet, die Totpunktmarkierung wird am oberen Filmrand durch ein Fadenelektrometer ([6] in Abb. 19a) bewirkt, das durch einen Kurzschlußkontakt (7) vom Schwungrad betätigt wird. Es darf angenommen werden, daß die Geräuschfrequenz als Kennzeichen des Motorklopfens (Kloppfrequenz 3200—3400 Hertz) genommen werden kann. Durch eine Drosselanordnung im Ausgang der Verstärkereinrichtung hat Wawrziniok für die tieferen, hier nicht interessierenden Frequenzen einen Kurzschluß geschaffen, um reinere Tonbildaufnahmen zu erhalten. Wawrziniok konnte schon seinerzeit feststellen, daß die Geräuschamplitude, gleichbedeutend der Geräuschstärke, mit dem Grade der Vorzündung wuchs, und er sprach die Erwartung aus, daß der Grad der erreichbaren Vorzündung zum Maß der Klopfneigung bzw. -festigkeit gewählt werden könne. Er machte ferner die Feststellung, daß bei $n = 1000$ der Zeitpunkt des Klopfens dem Zündpunkt um rund $\frac{1}{130}$ sec nacheile, während Auer (VDI-Forsch. Heft Nr. 340) einen Zeitunterschied von $\frac{1}{50}$ sec gefunden hat.

A. W. Schmidt und Generlich (Braunkohle 1936, 535) haben die lichtelektrische Meßmethode der Druckvorgänge im Ottomotor weiter entwickelt und schließlich so verfeinert, daß sie die Amplituden in mm messen, die ihnen der Oszillograph am laufenden Filmstreifen aufzeichnet, da festzustehen scheint, daß der Oszillograph die Akustik des Motorklopfens in eindeutiger Weise optisch wahrnehmbar macht. — Abb. 20a zeigt zunächst, daß das

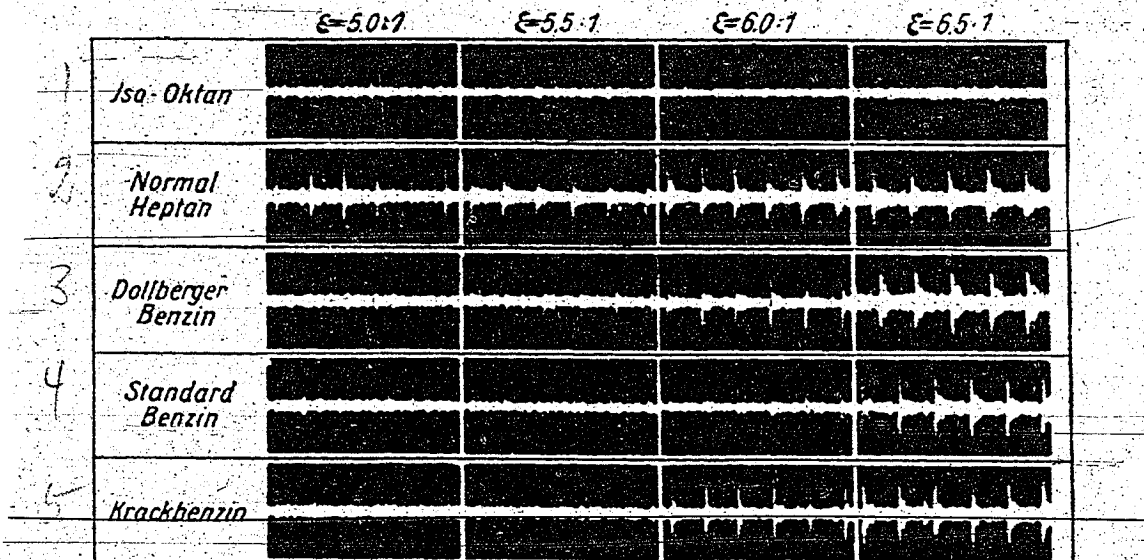


Abb. 20a. Oszillogramm (nach A. W. Schmidt u. Generlich)

klopfeste Iso-Oktan auch bei Steigerung der Verdichtung im Prüfmotor mit veränderlicher Kompression nicht klopft, während umgekehrt das klopfreudige n-Heptan bei jeder Verdichtung lebhaftes Klopfgeräusche liefert. Dollberger Benzin und Standardbenzin erweisen sich bis zu $\epsilon 6:1$ als klopfest, während ein Krackbenzin bei diesem Verdichtungsgrad bereits merklich klopft. In Abb. 20b ist andererseits deutlich gemacht, in welchem Maße

ein stufenweiser Zusatz von Benzol die Klopfestigkeit eines Benzins erhöht. — Abb. 21 interpretiert Arbeiten von A. W. Schmidt und Mitarbeitern und zeigt, bezogen auf die von den Genannten benutzte Versuchseinrichtung, zwischen dem Verdichtungsgrad und der Klopfstärke (mm mittl. Klopf-

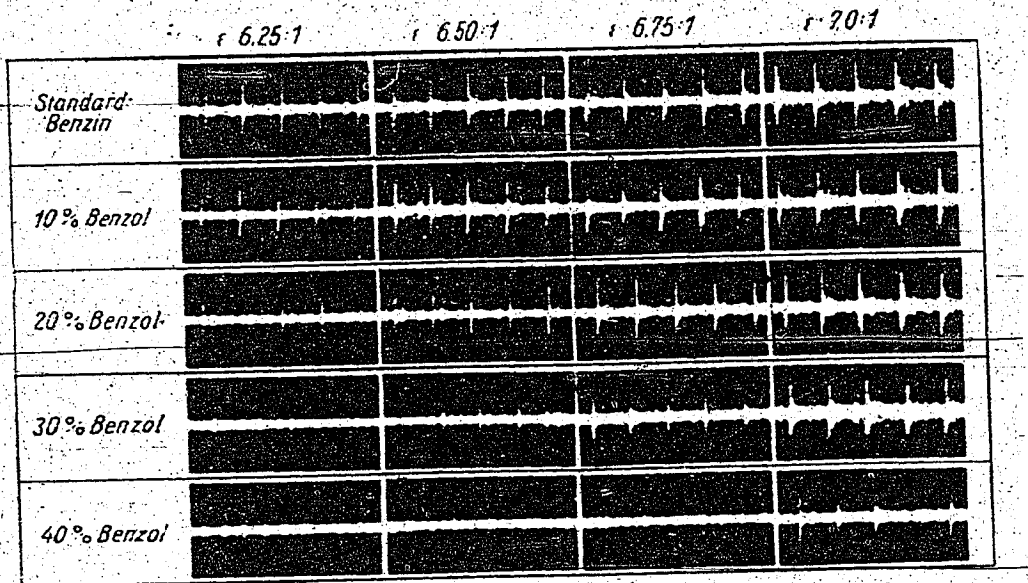


Abb. 20b. Oszillogramm (nach A. W. Schmidt u. Generlich)

ausschlag) die Kurvenscharen der Klopfestigkeit ausgedrückt in OZ. Diese Schaubild läßt ganz eindeutig erkennen, daß ein Kraftstoff mit OZ 60 bereits heftig klopft, wenn ein solcher mit OZ 74 kaum zu klopfen beginnt, daß aber wiederum ein Ottokraftstoff mit OZ 74 heftig klopft, während ein solcher mit OZ 80 kaum zu klopfen anfängt, und daß schließlich im Bereich der Flugkraftstoffe diese Bewertung besonders wichtig ist, indem Benzine mit OZ 87 nicht über $\varepsilon = 1:6,5$ hinaus verwendet werden können, während

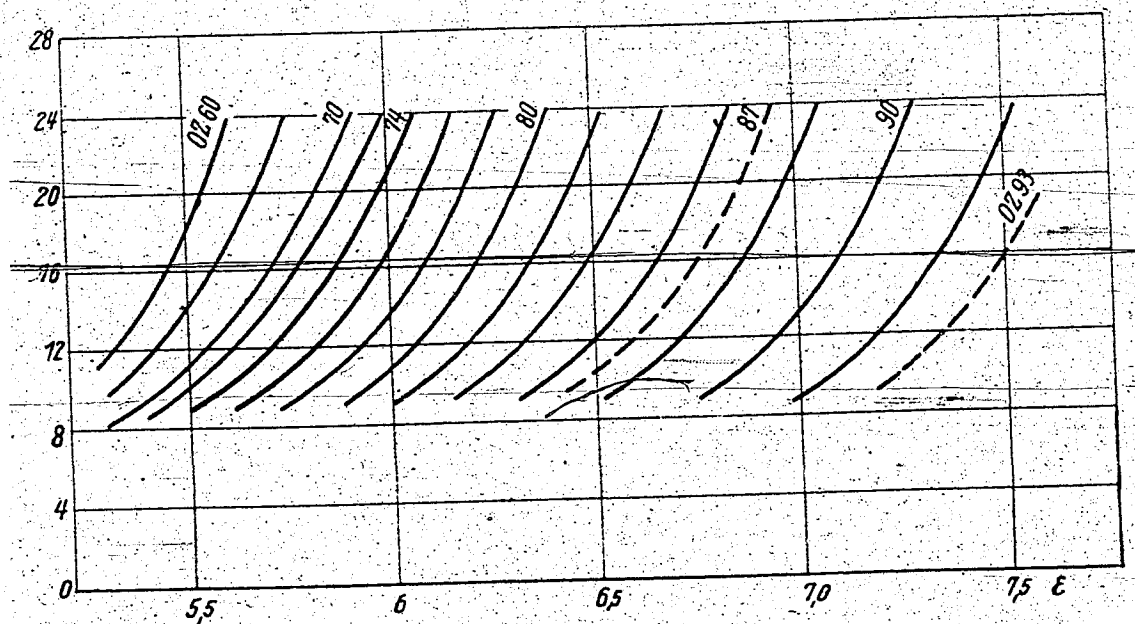


Abb. 21. Klopfstärke und Verstärkung (nach A. W. Schmidt)

ein solches mit OZ 93 seine Grenze erst bei $\epsilon = 1:7,1$ findet. Ein Benzin mit OZ 60 hat aber schon bei $\epsilon = 1:5,3$ das Ende seiner Brauchbarkeit.

Klopfestigkeitsprüfung im Mehrzylindermotor

Gegen die Prüfung der Klopfestigkeit von Kraftstoffen im Einzylinder-Prüfmotor ist immer wieder der durchaus nicht unberechtigte Vorwurf erhoben worden, daß man den Verhältnissen in mehrzylindrigen Fahrzeugmotoren nicht genügend nahekomme. Tatsächlich zeigt nun die Klopfestigkeitsbestimmung im Einzylindermotor oftmals keine Übereinstimmung mit dem anscheinlichen Kraftstoffverhalten im Mehrzylindermotor. Kneule (VDI 1940, 869) und andere geben für diese Wahrnehmung drei hauptsächliche Gründe an, die aber alle das jeweilige Kraftfahrzeug bzw. seinen Zustand oder die Betriebsbedingungen kennzeichnen und nicht den Kraftstoff an sich. Als diese Gründe werden genannt: Verschiedenheiten im Zündzeitpunkt, Verschiedenheiten im Wärmezustand der Zylinder und insbesondere Ungleichmäßigkeit in der Verteilung des Kraftstoff-Luftgemisches auf die Zylinder. Was letzteres betrifft, konnte durch Gasentnahme aus den Zylindern mit Hilfe elektrisch gesteuerter Gasentnahmeventile (Bartholomew u. Mitarb. SAE 1938, 141 — Kühner VDI 1939, 293) festgestellt werden, daß die Zylinder vorne mit längerer Ansaugleitung meist vermagertes Kraftstoff-Luftgemisch erhalten, während die rückwärtigen Zylinder dadurch überfettet werden, daß die nachströmende Luft die Wandkondensate mit Fahrtrichtung nach rückwärts spült. Das Kraftstoff-Luftverhältnis in den einzelnen Zylindern kann zwischen 10 bis 18 schwanken, und es verändert sich auch, ohne einstweilen erkennbare Gesetzmäßigkeit im gleichen Bereich mit steigender Drehzahl. Bei Straßenfahrversuchen sind auf das Klopfverhalten zweifellos von Einfluß: a) die bauliche Gestaltung und der Motorzustand, also Verdichtungsverhältnis, Verbrennungsraumform, Füllungsgrad, Vergaserbauart, Ölkohlebildung, Kühlverhältnisse usw. und b) die Betriebsbedingungen, wie Öffnung der Drosselklappe, Mischungsverhältnis, Vorzündung, Motordrehzahl, Straßenzustand und -steigung, Temperatur und Feuchtigkeit der Luft und Barometerstand. Es ist also durchaus verständlich, wenn die Klopfestigkeit eines Kraftstoffes im Straßenfahrversuch gar nicht als die Klopfestigkeit des Kraftstoffes befunden wird, sondern als Resultierende einer ganzen Zahl von Einfluß nehmenden Komponenten, die mit der Natur des Kraftstoffes nur sehr wenig oder nichts zu tun haben. Blackwood u. Mitarb. (SAE 1938, 427) haben den Begriff des „Wagenklopfwertes“ geprägt und festgestellt, daß z. B. bei 10 Wagen einer Bauart in Straßenfahrversuchen die OZ um 10 bis 15 Einheiten schwankte; der Kraftstoff kann aber offenbar nur eine Klopfestigkeit, ausgedrückt durch eine bestimmte Oktanzahl, haben. Wenn man also einen Kraftstoff auf sein Klopfverhalten prüfen will, so muß man Versuchsbedingungen schaffen, die seine Eigenart möglichst herauschälen und Einflüsse von seiten des Motors wenn

schon nicht ausschließen, so doch tunlichst stationär erhalten. Diese Forderungen können im Straßenfahrversuch nicht erfüllt werden; die Schwierigkeiten werden aus dem gleichen Grunde im Mehrzylindermotor stets größer sein als im Einzylindermotor. Auch A. W. Schmidt (Öl u. Kohle 1940, 350) kommt bei Arbeiten mit dem vom BV entwickelten Vario-Opel-Mehrzylinder-Prüfstandmotor zu der Feststellung, daß nur selten alle Zylinder eines Motors gleichzeitig klopfen, daß vielmehr ein oder zwei Zylinder deutlich klopfen und die übrigen dabei noch durchaus normales Verhalten zeigen, und daß schließlich noch die Lautstärke des Klopfens in den einzelnen

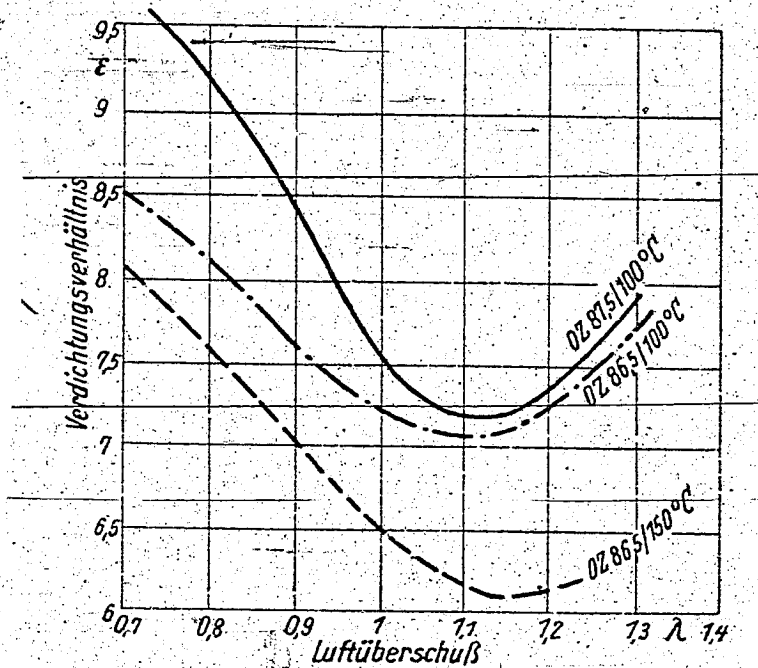


Abb. 22. Klopfgrenzwerte (nach Seeber)

Zylindern verschieden ist. Wenn man das Klopfverhalten des Kraftstoffes erkennen will, wird man bis auf weiteres wohl noch den Einzylindermotor zur Prüfung bevorzugen, weil es hierbei halbwegs möglich ist, alle motorischen Einflüsse auf das Klopfen einigermaßen konstant zu halten; bei Mehrzylindermotoren, auch bei ortsfesten Maschinen, hat es sich bisher als undurchführbar erwiesen, die Vielzahl von Einflüssen, die das Klopfen beherrschen, in genau gleicher Weise auf jeden einzelnen Zylinder zur Einwirkung zu bringen. So kommt Berg (ATZ 1939, 41) ebenfalls zu der Erkenntnis, daß die Oktanzahl als Klopfwert für Mehrzylindermotoren zu wenig aussage; er bemerkt, daß zur Erzielung besserer Vergleichsmöglichkeiten mit anderen Kraftstoffen die Ermittlung von „Klopfgrenzwerten“ bzw. „Klopfgrenzkurven“, insbesondere in Abhängigkeit von der Luftüberschußzahl, notwendig werde und er findet vernünftigerweise, daß sich schließlich die Eigenschaften bzw. das Klopfverhalten der Fahrzeugmotoren überhaupt nicht durch einen einzigen Wert kennzeichnen lassen. So zeigt Seeber (RDT Nr. 29, 1938) bei Klopfestigkeitsprüfungen im CFR-Motor den ganz beträchtlichen

Einfluß der Luftüberschußzahl und der Gemischtemperatur auf das ohne Klopfen erreichbare Verdichtungsverhältnis. Die Klopfgrenzwerte kommen in den drei Kurven für zwei Flugbenzine mit OZ 86,5 und 87,5 zum Ausdruck. Man sieht, daß in allen Fällen fette Gemische, wie ja bekannt, klopfunempfindlich sind und daß die größte Klopfempfindlichkeit — siehe Abb. 22 — bei einer Luftüberschußzahl von λ cca 1,15 gegeben ist. Die Temperatursteigerung wirkt sich in bekannter Weise klopf erhöhend aus.

Straßenklopfversuche

Wenn es, wie eben dargestellt wurde, schon schwierig ist, die Klopfestigkeit des Betriebstoffes im Mehrzylindermotor auf dem Prüfstand zu messen, so ist es naturgemäß noch schwerer, mit dem Mehrzylindermotor auf der Landstraße zu brauchbaren Resultaten zu gelangen, nämlich, was ausschließlich das Klopfverhalten des Kraftstoffes betrifft.

Wenn man darauf verzichtet, die Klopfestigkeit in Oktaneinheiten anzugeben und sich darauf beschränkt, Kraftstoffe unbekanntes Klopfverhaltens einfach gegen solche bekannter OZ als klopf geneigter oder klopf fester zum Vergleich zu stellen, dann empfiehlt es sich, bei bestimmter Vorzündung und bestimmter Kühlwassertemperatur aus dem 4. Gang heraus auf ebener Landstraße von 20 km/h an zu beschleunigen, indem einfach das Gaspedal durchgetreten wird. Ein Kraftstoff bekannter Klopfestigkeit (z. B. OZ 74 Vergleichskraftstoff) wird dann bei bestimmter Geschwindigkeit, die im Beschleunigen erreicht wird, das anfängliche Klopfen verlieren; ein klopf geneigter Kraftstoff zeigt auch bei höherer Geschwindigkeit noch Klopferscheinungen, ein klopf fester Kraftstoff aber klopft entweder bei dieser Versuchsanordnung gar nicht oder nur kurz. Bei nicht genügend klopf festen Kraftstoffen hat man es auf Grund derartiger Fahrversuche in der Hand, dem Prüfbenzin solange Bleitetraäthyl, Benzol oder Alkohol zuzusetzen, bis die gewünschte Klopfestigkeit erreicht ist.

Bei Bergstrecken wird man mit offener Drossel und bestimmter hoher Geschwindigkeit in die Steigung gehen und mit sinkender Geschwindigkeit den Punkt fixieren, bei dem das Klopfen beginnt; gegenüber einer Eichmischung gilt dann das bereits Gesagte, d. h. je höher die Geschwindigkeit, bei der hörbares Klopfen auftritt, desto geringer ist die Klopfestigkeit des untersuchten Kraftstoffes.

Schließlich kann man beiläufig die Klopfestigkeit von Prüfbenzinen durch Zündverstellung beurteilen, indem man am Lenkrad einen Verstellhebel anbringt und über eine Gradeinteilung gleiten läßt. Ein Kraftstoff ist um so klopf fester, je mehr Vorzündung er verträgt, ohne hörbares Klopfen zu zeigen. Zweckmäßig markiert man sich einige Eichkraftstoffe mit bekannter Oktanzahl auf der Gradskala und interpoliert zwischen ihnen und dem Prüfkraftstoff.

Vergleich der Klopfwertbestimmungen

Der Unterausschuß für die Eignungsprüfung von Kraftstoffen hat im Auftrag des Reichsverkehrsministeriums Versuchsergebnisse gesammelt, worüber Kessler (Öl u. Kohle 1938, 341) in einer sehr zweckvollen Zusammenstellung berichtet. Der Arbeit kann entnommen werden, daß die Oktanzahl-schwankungen im Mittel bei CFR- und IG-Motor (Research-Methode) nicht über 1 bis 4 Oktaneinheiten hinausgehen und daß die OZ-Werte beim IG-Motor meist um 1 Oktaneinheit tiefer liegen als beim CFR-Motor, so daß also eine durchaus brauchbare Übereinstimmung hergestellt ist. Das Peilen der Klopfestigkeit von Ottokraftstoffen mit Hilfe des Jentzsch'schen Zündwertprüfers schafft Unterschiede bis zu 20 Oktaneinheiten, und bei Rückschlüssen nach dem Heinze-Marderschen Dichteverfahren liegen die Ergebnisse meist 7 bis 12 OZ niedriger als bei der praktischen motorischen Prüfung. Bei Straßenfahrversuchen hängt der Streubereich der OZ-Messung sehr vom Geschick des Fahrers und des Beobachters ab, doch läßt sich einem Versuchsmittel auf 4 bis 7 OZ nahekommen.

Versuche der Berechnung der Oktanzahl

An Versuchen, die motorische Prüfung der Klopfestigkeit von Ottokraftstoffen durch Berechnung der Oktanzahl zu ersetzen, hat es zu keiner Zeit gefehlt; leider sind die auf diesem Gebiete bisher erzielten Ergebnisse sehr wenig zufriedenstellend.

In der mehrfach erwähnten Arbeit von A. W. Francis (Ind. Eng. Chem. 1941, 554) wird behauptet, daß zwischen einer Maßzahl (X) und der Oktanzahl (OZ) von reinen n- und i-Paraffinen die in der Zahlenleiste 36a niedergelegte Beziehung bestünde:

Zahlentafel 36a

X-Werte :	670	675	680	685	690	695	700	701	703	703	704	705	706	707		
Oktan-Zahl:	-60	-43	-26	-9	5	20	33	36	39	41	44	47	50	53		
X :	708	709	710	711	712	713	714	715	716	717	718	719	720	721	722	723
OZ:	55	58	60	63	65	68	71	73	76	78	81	83	86	88	91	93
X :	724	725	726	727	728	729	730									
OZ:	95	98	100	103	106	108	110									

Diese Darstellung verliert aber sofort an Ansehen, wenn man erfährt, daß Francis den X-Wert gleichsetzt dem Ausdruck $1000 \cdot d - 2 (SP) + P$, in dem d die Dichte bei 20 C bedeutet, SP den Siedepunkt und P einen Parameter, der folgende Werte annimmt: Butane 142, Pentane 157, Hexane 178, Oktane 232, Nonane 261, Decane 290 und höhere Paraffine: $P = 29 \cdot n$, wobei n die Anzahl der C-Atome bedeutet. Es bleibt unbedingt den Amerikanern vorbehalten, eine Maßzahl zu konstruieren, bei der von der mit 1000 vervielfältigten Dichte der Kochpunkt des jeweiligen Kohlenwasserstoffes zweimal in Abzug gebracht wird. — Da ist es schon sinnvoller, wenn Francis in einer zweiten Aufstellung, Beziehungen zwischen Oktanzahl und dem Summenwert: Siedepunkt plus Anilinpunkt aufstellt, da dieser Summen-

wert wenigstens einheitlich eine Temperaturangabe darstellt. In der Zahlen-
tafel 36b wird gezeigt, daß die Klopfestigkeit reiner n- und i-Paraffine mit
der Kettenverzweigung zunimmt und mit der Anzahl der C-Atome abnimmt:

Zahlentafel 36b

	Anzahl der C-Atome					
	C ₅	C ₆	C ₇	C ₈	C ₉	C ₁₀
	Oktanzahlen					
3 n-Paraffine	63	25	0	-19	-34	-53
i-Paraffine						
4 Methyl-	90	66—75	45—65	25—35	-4/+12	-16/-5
5 Dimethyl-	116	90—95	80—82	70—80	52—64	25—52
6 Trimethyl-	—	—	116	105	91	79
7 Tetramethyl	—	—	—	—	125	102

R. B. Cox (Refiner 1940, Nr. 2) sucht neuerlich zwischen Dichte und Siede-
verhalten von Benzinen einerseits und der Klopfestigkeit andererseits Zu-
sammenhänge; es sind das grundsätzlich die gleichen Überlegungen, die
schon Heinze und Marder (Ang. Chem. 1935, 335, 776 und Öl u. Kohle 1935,
923) zur physikalisch rechnerischen Ermittlung von Oktanzahlen angestellt
haben. Hammerich (Öl u. Kohle 1941, 148) und Pier (Vorber. d. D. Akad.
Luftfahrtforschung, V/1939) zeigen anschaulich den Zusammenhang, der
bei reinen Kohlenwasserstoffen zwischen Oktanwertigkeit, Kochpunkt und
Dichte besteht. Gewisse Analogien in den Verhältnissen: Dichte zu Siede-
punkt und Oktanzahl zu Siedepunkt, veranlaßten Cox, das Siedeverhalten
von Benzinen (benzol- und alkoholfrei) zwischen 10% SP und 90% SP als ge-
radlinig anzunehmen, und die Oktanzahl dieser Siedelage und der API-Dichte
umgekehrt proportional zu erklären, grundsätzlich nach der Formel

$$OZ = \frac{K}{a \cdot \log(\text{API}) + b \cdot \log(10\% \text{ SP}) + c \cdot \log(90\% \text{ SP})}$$

In dieser Formel sind K, a, b und c empirisch zu ermittelnde Zahlenwerte,
für die Cox ursprünglich angegeben hat:

	hoch-klopfeste Benzine	klopfreudige Benzine
3 Werte für a	4,0	3,5
.. b	2,0	1,25
.. c	1,3	1,6

Es ergeben sich daraus
im Bereich:

für klopfeste für klopfreudige
Benzine

d ₁₅ 0.700—0.770	f ₁ = a · log (API)	7,40—6,87	6,43—6,01
10% SP 50—100° C	f ₂ = b · log (10% SP)	4,17—4,65	2,61—2,91
90% SP 100—200° C	f ₃ = c · log (90% SP)	3,02—3,37	3,72—4,15

Setzt man F = f₁ + f₂ + f₃, so ergibt sich F = 14,3—14,7 13,12—12,87
und zugehörig OZ = 90 — 70 45 — 76

In der aus der obigen Gleichung gekürzten Formel: $OZ = K/F$ ist K kein konstanter Wert, sondern eine variable Größe, und Cox gibt an, daß F in gradliniger Abhängigkeit von OZ folgende Zahlenpaare ergäbe:

I für hoch-klopffeste Benzine		II für klopffreudige Benzine	
F mit OZ		F mit OZ	
von 14,35	„ 90	von 12,96	„ 65
bis 14,66	„ 70	bis 13,28	„ 25

Dies erscheint nun alles ziemlich willkürlich gewählt, und ist es auch; tatsächlich gemessene Oktanzahlen geben schlechte Übereinstimmung mit den nach R. B. Cox gerechneten Werten. Sofern die von Cox aufgestellte Gleichung und ihre Faktoren überhaupt zweckvoll gewählt sind, schlagen Tannenberger und Seifert (Öl u. Kohle 1942, 1028) für hochklopffeste Benzine vor, die lineare Abhängigkeit F zu OZ wie folgt zu paaren:

F 14,31 mit OZ 90 und F 14,87 mit OZ 70

Die Genannten gehen an, daß sie in diesem Falle gute Übereinstimmung der gerechneten Werte mit tatsächlich gemessenen Oktanzahlen an klopffesten Braunkohlen-Hydrierbenzinen und Fischer-Benzinen herstellen konnten. Der Verfasser selbst hat festgestellt, daß für klopffreudige Benzine der Erdölverarbeitung die nach R. B. Cox gerechneten Oktanzahlen durchschnittlich um 5 bis 10 Einheiten zu niedrig liegen. Sofern man bei den willkürlich gewählten Zahlenwerten für a , b und c bleiben will, müssen nach des Verfassers Ansicht die Zahlenpaare $F-OZ$ wie folgt geändert werden:

F 12,92 mit OZ 76 und F 13,15 mit OZ 50 in gradliniger Verbindung. Es bedarf keiner weiteren Erläuterung, daß der Wert derartiger Berechnungsmethoden mehr als problematisch ist. Wenn man schon auf die Empirie angewiesen ist, so sollte man möglichst auf das in langer Erfahrung gesammelte Zahlenmaterial zurückgreifen, ohne dasselbe in Gleichungen zu pressen, nur um mit Mathematik aufzuwarten. In bildlicher Darstellung läßt sich naturgegebenen Verhältnissen meist näher kommen als mit vereinfachten Formeln. Der Verfasser würde in diesem Zusammenhang beispielsweise vorschlagen, die zu untersuchenden Benzine in üblicher Weise nach Engler- oder ASTM-Methode zu fraktionieren, von den 10 Siedeabschnitten jeweils die Refraktion $n_D/20$ und den Siedequerschnitt festzustellen und in den einzelnen Fraktionen nach bestimmten Erfahrungsregeln auf die Oktanwertigkeit zu schließen. Man addiert dann die aus den Fraktionen entnommenen Oktanwerte und mittelt durch Division mit 10, da angenommen werden kann daß sich die OZ additiv verhält. Auf diese Weise würde die Oktanzahl \bar{a} lich der Siedekennziffer errechnet werden.

BESTIMMUNG VON ZUSATZSTOFFEN

Nachweis von Bleitetraäthyl

Der qualitative Nachweis verbleiter Benzine erfolgt auf bequeme Weise im Reagenzglas derart, daß man 1 ccm Prüfkraftstoff solange tropfenweise mit einer Lösung von flüssigem Brom in Tetrachlorkohlenstoff (1:2) versetzt, bis Braunfärbung im Kraftstoff bestehen bleibt. Zeigt sich ein voluminöser Niederschlag, so handelt es sich zumeist um Ausscheidung von Bleibromid. Tritt kein Niederschlag in Erscheinung, so ist die Probe bleifrei. Zu bemerken ist allerdings, daß anilinversetzte Benzine ebenfalls in der geschilderten Weise mit Brom unter Fällung reagieren. — Kiemstedt (Ang. Chemie 1929, 1107) hat beobachtet, daß metallorganische Verbindungen (TEL, Eisenkarbonyl) in Benzinen bei Bestrahlung mit der Quecksilberdampfampe ausflocken. Steiger (Petrol. 1937, Nr. 0) empfiehlt eine Tüpfelreaktion mit grüner Dithizonlösung, die stets frisch zu bereiten ist, indem man jeweils 3 mg Diphenylthiokarbazon in 3 ccm Tetrachlorkohlenstoff auflöst. Ein Tropfen bleihaltigen Benzins auf Filterpapier 30 sec lang mit der Quecksilberdampfampe belichtet und dann mit grüner Dithizonlösung betupft, liefert Farbumschlag auf rot. — Schulze (Chem. Ztg. 1940, 47) beschreibt folgende Schnellmethode: 10—20 mg Kaliumchlorat werden mit 5 ccm Kraftstoff überschichtet und ohne Umschütteln mit 3—5 Tropfen Salzsäure (1,19) versetzt. Bei Anwesenheit von $Pb(C_2H_5)_2$ tritt deutliche Trübung auf, flockige Bildung von $PbCl_2$. Die Reaktion läßt noch einen Bleigehalt von 1:5000 sicher erkennen.

Zur quantitativen Bestimmung von Bleitetraäthyl verfährt man zweckmäßigerweise wie folgt: In einem Halbliter-Erlenmeyerkolben werden 100 ccm Wasser und 100 ccm Normalbenzin abgekühlt und mittels Eiswasserkühlung von außen dauernd auf niedriger Temperatur gehalten. Man setzt nun 10 ccm flüssiges Brom zu und daraufhin unter fortgesetztem Schwenken 100 ccm des zu prüfenden Kraftstoffes. Sollte durch ungesättigte Kohlenwasserstoffe im Prüfbenzin das Brom zwischendurch verbraucht, also das Flüssigkeitsgemisch entfärbt werden, so sind stets wieder 10 ccm Brom hinzuzufügen, bis deutliche Rotbraunfärbung erhalten bleibt. Der Kolbeninhalt wird unter Nachspülen mit zweimal je 75 ccm Wasser in einen Scheidetrichter überführt, worauf man die wäßrige, bleibromidhaltige Schicht von der Benzinschicht abtrennt. Aus dieser wäßrigen Lösung wird der Bromüberschuß durch Kochen verjagt, dann wird mit wenig Ammoniak neutralisiert und wieder essigsauer gemacht und schließlich mit Kaliumbichromat derart gefällt, daß man bei Siedehitze langsam 3 ccm einer 10-prozentigen $K_2Cr_2O_7$ -Lösung zufügt und das Kochen solange fortsetzt, bis der Niederschlag von Bleichromat gut zusammenballt. Nach einstündigem Stehen in der Wärme filtriert man durch einen gewogenen Tiegel, wäscht mit heißem Wasser, trocknet bei $150^\circ C$ und wiegt. Das Gewicht an Bleichromat mal 6,019 ergibt die Anzahl der ccm TEL/lit.

Edgar u. Calingaert (Ind. Eng. Chem., Analyt. Edit. 1 [1929] 221) empfehlen folgende Methode: 100 ccm Prüfbenzin werden mit einer Lösung von 1:3 Brom in Tetrachlorkohlenstoff bis zu bleibender Braunfärbung versetzt, wobei sich Spaltbenzine durch fortgesetztes Entfärben und erhebliche Selbsterwärmung zu erkennen geben: Der dabei in verbleiten Benzinen entstehende flaumige Niederschlag von PbBr_2 wird durch einen Porzellanfiltertiegel (Gooch-Tiegel) gegeben, mit Petroläther nachgewaschen und mit Salpetersäure ausgekocht. Die salpetersaure Bleinitratlösung wird auf 3 ccm eingedampft, mit Ammoniak neutralisiert und dann mit 5 ccm 50prozentiger Essigsäure und 40 ccm einer 5prozentigen Kaliumbichromatlösung versetzt. Man erhitzt nun zum Sieden und hält etwa 5 Minuten unter Rühren in der Wärme. Nach einigem Stehen wird der Niederschlag von Bleichromat abfiltriert, gewaschen, bei 105°C getrocknet und gewogen. Die Gewichtseinheit Bleichromat (Molgew. 323) entspricht zufälligerweise der von Bleitetraäthyl (Molgew. 323).

Bei der Schnellmethode zur Pb-Bestimmung nach Ubrich werden 100 ccm des zu untersuchenden Kraftstoffes mit jeweils 10 ccm einer Lösung von 10 % Brom in Tetrachlorkohlenstoff eine halbe Minute lang geschüttelt. Dann erfolgt ein Zusatz von 5 ccm 65prozentiger Salpetersäure zwecks Lösung des ausgeflockten Bleibromids und man schüttelt natürlich solange, bis alle Flocken in Lösung gegangen sind. Diesen Vorgang wiederholt man zweimal mit je 5 ccm 10prozentiger Salpetersäure und vereinigt schließlich die bleinitrathaltigen Salpetersäureauszüge in einem hohen, vorher ausgeglühten und gewogenen Porzellantiegel, versetzt darin mit 1 ccm 10prozentiger Schwefelsäure. Das Eindampfen muß mit entsprechender Vorsicht vorgenommen werden, um Stoßen und Verspritzen zu vermeiden, schließlich befächelt man den Tiegel mit offener Flamme zur Entfernung letzter Säuredämpfe, glüht den Tiegel zur Entfernung organischer Substanz, befeuchtet nach dem Erkalten mit Salpetersäure und nach dem Abrauchen derselben mit 2 Tropfen Schwefelsäure und verdampft auch diese. Der Tiegelinhalt wird als Bleisulfat festgestellt, und die Menge desselben in g. multipliziert mit 0,6427 ergibt, die Volumprocente $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ je 100 ccm Prüfbenzin.

Nachweis von Eisenkarbonyl

Eisenpentacarbonyl (das frühere „Motyl“ der IGF) als Zusatz zu Ottokraftstoffen wird durch Belichten mit der Quecksilberdampfampe nachgewiesen, indem ein feinpulvriger Niederschlag von Eisennonacarbonyl zur Abscheidung kommt. Ein anderer Weg geht dahin, das Prüfbenzin mit Salpetersäure zu extrahieren und das Eisen mit Blutlaugensalz oder Rhodankalium nachzuweisen. Schließlich bewirkt bei Vorhandensein von Fe-Ionen der Zusatz von alkoholischer Gerbsäure- oder Gallussäurelösung (ohne oder besser mit Belichtung) Blauschwarzfärbung.

Benzol und andere Zusätze

Ein größerer Betrag von Benzol oder Benzolhomologen wird in Benzinen sofort durch Erhöhung der Dichte und der Refraktion wahrgenommen. Ein sehr genaues Bild hierüber erhält man durch refraktometrische Behandlung der bei der Engler-Destillation anfallenden Siedeabschnitte. Während benzolfreie Benzine mit der Refraktion eine ebennmäßige Abhängigkeit zur Siedelage innehalten (siehe S. 108), verraten sich benzolhaltige Ottokraftstoffe durch ganz markante Abweichungen, und es bleibt zu überlegen, ob auf diesem Wege nicht eine quantitative Methode entwickelt werden kann, die die übliche Aromatenbestimmung durch Schwefelsäure oder Nitrierung an Brauchbarkeit übertrifft. Abb. 23 zeigt dieses stufenartige Anwachsen der n_D bei stufenweisem Verschnitt eines Benzins mit Reinbenzol. — Der qualitative Nachweis mit Drakorubinpapier (Chem. Fbr. Helfenberg) ist unzuverlässig, da außer Benzol und Homologen auch Alkohol, Aceton, Äther, Terpentinöl und Tetralin (nicht aber Dekalin) die Drakorubin-Reaktion geben. — Bringt man in benzolhaltiges Benzin ein Körnchen Isatin und dazu einen Tropfen konzentrierter Schwefelsäure, so bilden sich um das Kriställchen blaue Ringe, indem das Thiophen des Benzols mit dem Isatin reagiert (Indophenin-Reaktion).

Der Nachweis von Alkohol und anderen wasserlöslichen Zusätzen wurde bereits beschrieben. (vgl. S. 87).

Der Nachweis von Äthyläther (in Startbenzin früher als Zusatz verwendet, manchmal auch Bestandteil von Startmitteln in Tuben) erfolgt derart, daß man $5 \frac{5}{6}$ einer 1prozentigen Kaliumbichromatlösung mit 3 Tropfen verdünnter Schwefelsäure ansäuert und mit 5 ccm der niedrigst siedenden Benzinfraktion sowie 2 ccm 3prozentigem Wasserstoffsperoxyd schüttelt. Bleibende Blaufärbung zeigt Äther durch Bildung von Überchromsäure an, während bei Alkoholen die Blaufärbung in Grün und Gelb übergeht. Zusätze von Tetralin, Dekalin, Obenöl, und der inzwischen durch Reichskontrolle vom Markt glücklicherweise verschwundenen „Benzinsparmittel“ erkennt man im Siedeschluß der Engler-Destillation und kann sie in der letzten Fraktion identifizieren.

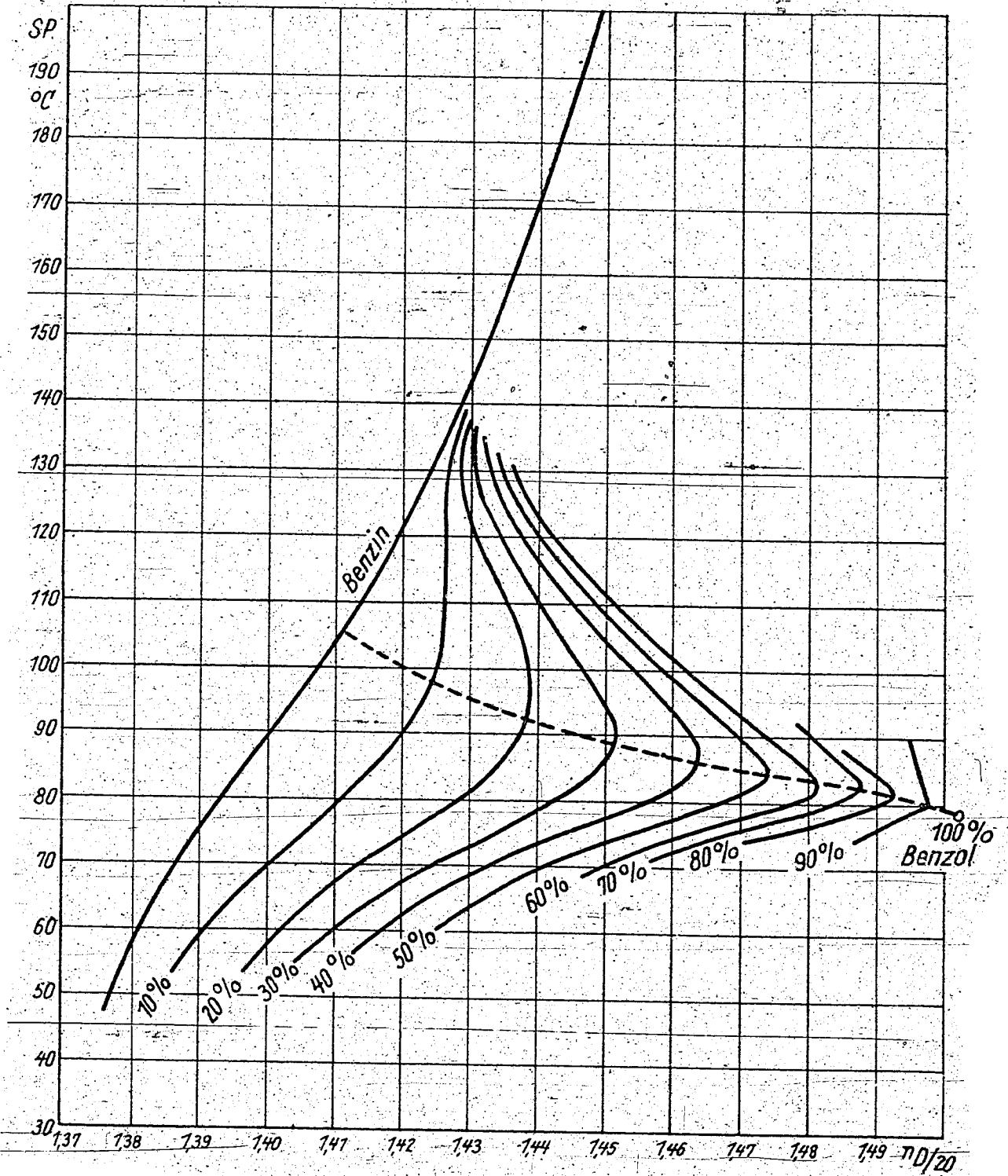


Abb. 23. n_D von Benzin-Benzolverschnitten

ZWEITER TEIL

DIESELKRAFTSTOFF

ERDÖL-DIESELKRAFTSTOFF

Destillat-Dieselöl

Der Hauptteil an Kraftstoff für Fahrzeug-Dieselmotoren ist bis kurz vor Ausbruch des Krieges vornehmlich mit dem Siedeabschnitt 150—360° C aus Erdöl gedeckt worden. Die Zusammensetzung solcher Destillat-Dieselöle ist natürlich mit ihrer Herkunft verschieden, schwankt aber in engeren Grenzen als die der Benzine, wenn man das Gefüge der Dieselöle in erster Linie im Hinblick auf ihre Zündwilligkeit betrachtet. Die Zündwilligkeit eines Dieselkraftstoffes ist um so größer, je geringer der Energieaufwand zur Aufspaltung der Kohlenwasserstoff-Moleküle ist; aus diesem Grunde sind die n-Paraffine die zündwilligsten Bestandteile in Dieselölen, allerdings auch jene Stoffe, welche die Kältefestigkeit unliebsam beeinträchtigen. Die Aromaten sind ausgesprochen zündwidrig, die Naphthene und die Olefine sowie auch die isomeren Paraffine nehmen eine Mittelstellung ein und es ist besonders mit Bezug auf die letzteren beachtenswert, daß sie erheblichen Zündverzug bewirken, wie denn alle Kohlenwasserstoffe, die sich im Ottomotor als klopfest erweisen, im Dieselmotor nicht bewähren und umgekehrt. In den Erdöl-Dieselkraftstoffen ist die Menge an Aromaten und ungesättigten Kohlenwasserstoffen relativ gering, d. h. sie bewegt sich zwischen 15 und 30 %; über die Zündeigenschaften entscheidet dann schließlich das Verhältnis zwischen n-Paraffinen einerseits und i-Paraffinen und Naphthenen andererseits. Gasöle der Erdölverarbeitung, die reich sind an n-Paraffinen, zeigen in der Kälte reichliche Paraffinausscheidung und unzureichenden Stockpunkt. Die Zündwilligkeit von Erdöl-Dieselkraftstoffen bewegt sich demgemäß zwischen Cetanzahl 45 bis 65 bzw. Cetenzahl 56 bis 82.

Petroleum

Als „Petroleum“ bezeichnet man den hauptsächlich zwischen 150 bis 300° C siedenden, je nach Verwendungszweck unraffinierten oder raffinierten Siedeabschnitt aus Erdölen. Für Leuchtöl I. Qualität wurden 90 % Kernfraktion, für Leuchtpetroleum II. Qualität 75 % Kernfraktion vorgesehen, wobei mit „Kernfraktion“ eben der Siedebereich 150—300° C betrachtet wird. Die Dichte paraffinischer Petroleumsorten liegt zwischen 0,795 bis 0,810, der Trübungspunkt bei —10° C, die Dichte von naphthenischen und aromatenreichen Petroleumsorten zwischen 0,810 bis 0,830 und der Trübungspunkt im Bereich von —20 bis —70° C. In landwirtschaftlichen Zugmaschinen (Traktoren) dient Petroleum als Treibstoff für die heute als

veraltet angesehenen Schwerölgaser; als Einspritzkraftstoff dient es dem Betrieb von Mitteldruckmotoren (Glühkopf- und Hesselman-Motoren). Im Dieselmotor wird Petroleum allein nicht gefahren, da die Kraftstoffpumpe dann zu wenig Schmierung erhält, unter Umständen nicht genügend dichtet, und da gegebenenfalls beim Einblasen eine zu lebhaft Vernebelung erfolgt, die dann das Klopfen begünstigt. Immerhin ist zulässig, Petroleum dem Dieselkraftstoff in beträchtlichen Mengen zuzuführen, wenn man dadurch die Kälteeigenschaften für den Winterbetrieb verbessern kann.

Spalt-Dieselöl

Bei den Spaltverfahren in der Erdölverarbeitung treten selbstverständlich auch Destillate im Siedebereich des Dieselöles auf, aber Spalt-Dieselöle sind mit Cetanzahlen zwischen 30 und 40 reichlich zündunwillig, weil eben durch das Spalten die zündwilligen Kettenkohlenwasserstoffe beseitigt und die zündwidrigen Ringkohlenwasserstoffe angereichert werden. Die übliche Schwefelsäureraffination ist bei Spalt-Dieselölen im Sinne einer Verbesserung der Zündeigenschaften weniger wirksam als die „Edeleanisierung“ d. h. die Behandlung mit flüssigem Schwefeldioxyd als selektivem Lösungsmittel, wobei aber mit entsprechend hohen Ausbeuteverlusten zu rechnen ist, die bis zu 50 % betragen können, die Veredelung auf diesem Wege also als unwirtschaftlich erscheinen lassen.

Kennzahlen von Petroleum und Erdöl-Dieselkraftstoff

Zahlentafel 37

Einige Kennzahlen von Petroleum und Dieselkraftstoff (Gasöl) der Erdölverarbeitung

	d/20	Flamm- punkt o. T.	Stöck- punkt ° C.	3 SB	4 SE 95 %	5 SKZ	6 % Arom. + Ung.	7 Anilin- punkt ° C.	8 Getan- zahl
Petroleum, rumän.	0,806	44		90	282	225	21		57
Petroleum, rumän.	0,801	41		139	270	206	18		54
Petroleum, amerik.	0,790	39		182	244	215	9		56
Gasöl, rumän. . .	0,837	80	— 23	174	330	279	24	66	61
Gasöl, amerik. . .	0,842	91	— 37	222	355	292	21	73	64
Gasöl, deutsch . . .	0,844	102	— 25	198	332	282	25	65	56
Gasöl, rumän. . .	0,868	111		200	348	295	24	65	62
Spalt-Gasöl	0,863	97		155	281	253	48	35	43

BRAUNKOHLN-DIESELÖL

Schwelteeröl

Die Verschmelzung der Braunkohle liefert rund 8 % Tieftemperaturteer (Urteer) bzw. rund 3 % Teeröl. Das rohe Braunkohlenteeröl enthält neben einem komplizierten Gemisch von Kohlenwasserstoffen, in denen die Ring-

kohlenwasserstoffe und die Ungesättigten mit 55 bis 75 % überwiegen, auch noch wechselnd hohe Mengen an sauren Bestandteilen, dem sog. „Kreosot“ (bis zu 20 %), und geringe Mengen basischer Stoffe sowie neutraler Sauerstoffverbindungen. In der chemischen Zusammensetzung unterscheidet sich also das Braunkohlen-Dieseltreiböl ganz grundsätzlich von Dieselkraftstoffen der Erdölverarbeitung, in der Zündwilligkeit nicht minder. Die rohen, kreosothaltigen Braunkohlenteeröle mit $d/20$ 0,920—0,945, SKZ 280—340, zeigen Cetanzahlen zwischen 30 und 40, die raffinierten Braunkohlenteer-Dieselöle mit $d/20$ 0,880—0,925, SKZ 260—320, liegen mit der Zündwilligkeit zwischen CaZ. 38—44 und die mit selektiven Lösungsmitteln raffinierten Braunkohlen-Dieselmkraftstoffe mit $d/20$ 0,880—0,910, SKZ 270—310, zeigen Cetanwerte von 44 bis 48.

Über die Natur der Kohlenwasserstoffe, die im Siedebereich des Dieselkraftstoffes im Braunkohlen-Schwelteeröl enthalten sind, ist noch reichlich wenig bekannt. Bereiten schon die Trennungsv erfahren zur Feststellung der Kohlenwasserstoffe in den Braunkohlenschwelbenzinen große Schwierigkeiten, so wird dies in den höheren Fraktionen noch ungleich komplizierter, und man ist nach wie vor auf Mutmaßungen angewiesen. Die Menge der ungesättigten, aromatischen und hydroaromatischen Kohlenwasserstoffe dürfte in Schwelteerölen jedenfalls die Menge an Kettenkohlenwasserstoffen überwiegen. Es scheint auch, daß einfache Olefine fehlen und dafür ungesättigte cyclische Kohlenwasserstoffe mit einer und mehreren Doppelbindungen vorherrschen. Die einfachen Ringgebilde von der Art des Naphthalins, Indens, Cumarons usw., die als die typischen Abbauprodukte durch Mittel- und Hochtemperaturverkokung im Steinkohlenteer auftreten, fehlen im Braunkohlenschwelteer; dafür aber sind Homologe dieser Ringkörper in beträchtlicher Menge anzunehmen.

Das Kreosot im Braunkohlenteeröl besteht weniger aus Phenol als aus deren Homologen, aus Kresol, den Xylenolen, Mesitol, Pseudocumenol, Thymol und Carvacrol. In den ungereinigten Braunkohlenteerölen beeinträchtigen diese Stoffe die Zündeigenschaften recht beträchtlich. Die Menge an basischen Stoffen in Braunkohlenschwelteeren ist nicht bedeutend und überschreitet selten 0,5 %. Aber auch hier sind es im Gegensatz zur Hochtemperaturverkokung der Steinkohle nicht in erster Linie Pyridin und Chinolin, sondern die Homologen, Picoline, Lutidine, Collidin usw. Die Menge an Schwefelverbindungen überschreitet in den schweren Braunkohlendieselmkraftstoffen zumeist die Menge von 0,5 %, wobei Thiophen- und Disulfid-Schwefel den Hauptanteil zu stellen scheinen. Von den neutralen Sauerstoffverbindungen, deren Menge durchaus nicht unbedeutend ist, scheinen Ketone und Furanderivate vorzuherrschen.

Da die Raffination der Braunkohlenteeröle beträchtlichen Schwierigkeiten begegnet und bei hohen Ausbeuteverlusten nicht den gewünschten Effekt hat, so gehört die Zukunft der Verarbeitung von Schwelprodukten für die

heimische Kraftstoffwirtschaft wohl der Veredelung durch Hochdruckhydrierung nach dem IG-Verfahren.

Hydriertes Teeröl

Das Wesen der IG-Hochdruckhydrierung ist im Kapitel über die synthetischen Benzine schon kurz skizziert worden. Das Mittelöl der Sumpphase und die Destillatreste der Gasphase dienen der Verarbeitung auf hydrierten Braunkohlendieselmkraftstoff, der durchaus schätzenswerte Eigenschaften aufzuweisen hat, weil in ihm die Olefine und die Aromaten zu zündwilligeren Stoffen aufhydriert wurden; die Kreosote verschwinden als solche durch Wasserabspaltung und vermehren die Menge an hydrocyklischen Verbindungen, so daß die Hochdruckhydrierung den Vorgang einer Refination in sich schließt. Den Dieselmkraftstoffen der IG-Hochdruckhydrierung ist deshalb auch der typische Geruch hydrierter Aromaten eigentümlich.

Kennzahlen von Braunkohlen-Dieselmkraftstoffen

Zahlentafel 38

enthält aus den Arbeiten Rothes (Diss. 1937, T. H. München) die Kennzahlen typischer Schwelteer-Kraftstoffe in Gegenüberstellung zu den veredelten Produkten der IG-Hochdruckhydrierung

	d/20	E/38	AP ° C	% Arom. + Ung.	Dieselm- index	SKZ	SDK	Cetan- zahl
Braunkohlenschwelteer-Dieselmkraftstoffe	0,876	1,27	43	65	33	266	171	47
	0,880	1,18	34	61	27	257	173	34
	0,880	1,27	33	64	27	284	171	44
	0,882	1,16	25	61	23	251	207	40
	0,885	1,57	35	75	27	310	170	37
	0,891	1,21	29	62	23	273	184	43
	0,895	1,12	19	60	18	245	177	36
	0,901	1,28	27	67	21	273	175	42
	0,906	1,37	41	67	32	301	167	48
	0,913	1,10	37	63	24	287	177	38
0,925	1,53	34	70	20	315	176	49	
0,933	1,54	31	76	18	306	179	35	
Braunkohlen-Dieselmkraftstoffe durch Hochdruck- hydrierung	0,844	1,12	61	33	51	244	166	69
	0,854	1,16	59	38	47	262	167	54
	0,860	1,18	56	40	44	265	168	56
	0,865	1,13	50	49	39	255	170	49
	0,876	1,21	57	44	41	257	172	45

STEINKOHLN-SHWELTEERÖL

Die Zusammensetzung und Gefügebildung von Steinkohlenteeren ist in erster Linie Ausdruck des Entstehungsvorganges. Bei Hochtemperaturverkokung werden nur Aromaten gebildet, bei Steinkohlenverschmelzung indessen eine ganze Reihe aliphatischer und naphthenischer Verbindungen,

die den Urteer wesentlich vom Kokereiteer unterscheiden. Unverkennbar ist an Steinkohlenschwelteeren der sehr hohe Gehalt an Phenolen und das Fehlen von Naphthalin in nennenswerten Mengen. Trotzdem ist die Zündwilligkeit von Steinkohlenschwelteerölen derart gering (Cetanzahl unter 20), daß sie in Fahrzeugmotoren allein nicht verwendet werden können, sondern lediglich als Betriebsstoff für langsam laufende, ortsfeste Dieselmotoren in Frage kommen. Die Wichte von Steinkohlenteer-Dieseltreibstoffen liegt stets über 1, die Zündwilligkeit meist zwischen Cetanzahl 11 bis 18, d. h. Produkte dieser Art zünden zumeist gar nicht in den hochoctourigen Fahrzeug-Dieselmotoren. Im Verschnitt mit den Produkten der Fischer-Tropsch-Synthese besteht allerdings eine Möglichkeit zu ihrer Mitverwendung.

SCHIEFERTEERÖL

Bei der Verschmelzung bituminöser Schiefer kommen bei Aufarbeitung der Teeröle auch Siedeabschnitte zum Anfall, die unter entsprechend hohen Ausbeuteverlusten zu Dieseltreibstoffen raffiniert werden können. Qualität und Zündeignung dieser Öle hängen ganz von der Tiefenwirkung der Raffination ab. Hier und bei der Steinkohlenverschmelzung wird es in Zukunft deshalb geboten sein, nur mehr die raffinierende Hochdruckhydrierung zur Veredelung derartiger Produkte anzuwenden. Alle anderen Verarbeitungsmethoden erscheinen dagegen unwirtschaftlich.

5 KOGASIN II

Als „Kogasin II“ bezeichnet man den Dieseltreibstoff der Fischer-Tropsch-Synthese. Hierbei handelt es sich um ein fast aromatenfreies Gemisch vorwiegend unverzweigter Kettenkohlenwasserstoffe mit außerordentlich günstigem Zündverhalten. Der Zündverzug von Kogasin II ist derart gering, daß dieser Kraftstoff in den heutigen Fahrzeugdieselmotoren gar nicht voll ausgenutzt werden kann, so daß man versucht war und weiterhin versucht ist, das Kogasin nur zur Aufbesserung anderer, weniger zündwilliger Dieseltreiböle zu benutzen. Über das erfolgreiche Abmischen von Braunkohlenöl mit Kogasin berichten schon Marder und Schneider (ATZ 1937, 195), und man beobachtet hierbei ein fast lineares Ansteigen der Zündwilligkeit des Braunkohlenöls mit dem Zusatz an Kogasin. Auch Steinkohlenteeröle lassen sich durch Kogasinzusatz veredeln, nur müssen hierbei ganz besondere Gesichtspunkte wahrgenommen werden, da das Kogasin die ausgeprägte Eigenschaft besitzt, aus asphaltreichen Ölen den Asphalt auszufällen. Einem Verfahren der Rheinpreußen A.-G. ist es gelungen, das selektive Lösevermögen von Kogasin gegenüber Teerölen erfolgreich auszunutzen, wovon an anderer Stelle noch die Rede ist. — Zahlentafel 39a enthält die Kennzahlen einiger Kogasin-Dieselöle (n. Rothe), 39b die Kennzahlen von Mischungen Kogasin mit Braunkohlenöl nach Marder u. Schneider.

Zahlentafel 39a
Kogasin-Dieselöle

d/20	E/38	AP ° C	% Arom. + Ung.	SKZ ⁹⁾	Dieselindex	Cetanzahl
0,766	1,14	93	23	257	111	101,5
0,768	1,24	95	15	257	106	102

Zahlentafel 39b

Verschnitt von Braunkohlenöl mit Kogasin (nach Marder und Schneider, ATZ 1937, 195)

	Zusatz von Kogasin II						
	0 %	3 %	5 %	10 %	30 %	50 %	100 %
d/20	0,908	0,907	0,904	0,897	0,870	0,843	0,777
SKZ	304	305	3,04	302	298	295	284
Cetanzahl	40	43	44	45	56	65	110

*

*

*

FARBE, GERUCH, AUSSEHEN

Diesekraftstoffe sind nur in ungereinigtem Zustande dunkel und mißfarbig. Dieselöle der Erdölverarbeitung sind je nach Siedelage farblos bis hellgelb oder bräunlich und von blauvioletter Fluoreszenz; der Geruch ist ausgeprägt, aber nicht unangenehm. Schwelteeöle sind zumeist von tieferer bis schwarzroter Färbung, und der Geruch ist durchdringend und widerwärtig. Diesekraftstoffe der Hochdruckhydrierung, zumeist im Verschnitt mit anderen Dieselölen, sind von gelblicher Färbung und haben den unverkennbaren Geruch hydrierter Naphthaline. Die Kogasine sind farblos bis schwach gelblich; der Geruch ist stumpf und unausgeprägt.

DIE WICHTE

Die Bestimmung der Wichte wurde bereits im Abschnitt über Ottokraftstoff beschrieben.

Die Wichte paraffinischer Petroleumsorten der Erdölverarbeitung liegt, wie schon erwähnt, zwischen 0,795 und 0,810, die der aromatenreicheren Petroleumsorten zwischen 0,810 und 0,830, die Gasöle der Erdölverarbeitung liegen mit der Wichte zwischen 0,825 und 0,865, die Braunkohlen-Schwelteeöle zeigen unraffiniert d/20 zumeist 0,920 bis 0,950, raffiniert indessen 0,880 bis 0,910, die Diesekraftstoffe der IG-Hochdruckhydrierung 0,840 bis 0,880 und die Kogasine II der Fischer-Tropsch-Synthese im unversetzten Zustande 0,760 bis 0,780.

Wichte und API

Zwischen der Dichteangabe nach amerikanischen API-Graden und d/15 bestehen im Siedebereich der Diesekraftstoffe die in Zahlentafel 40 niedergelegten Beziehungen:

Zahlentafel 40
API und d/15,6

API	d/15,6	API	d/15,6	API	d/15,6
0	1,076	17	0,953	34	0,855
1	1,068	18	0,947	35	0,850
2	1,060	19	0,940	36	0,845
3	1,052	20	0,934	37	0,840
4	1,044	21	0,928	38	0,835
5	1,037	22	0,922	39	0,830
6	1,029	23	0,916	40	0,825
7	1,022	24	0,910	41	0,820
8	1,014	25	0,904	42	0,816
9	1,007	26	0,898	43	0,811
10	1,000	27	0,893	44	0,806
11	0,993	28	0,887	45	0,802
12	0,986	29	0,882	46	0,797
13	0,979	30	0,876	47	0,793
14	0,973	31	0,871	48	0,788
15	0,966	32	0,865	49	0,784
16	0,959	33	0,860	50	0,780

Wichte und Wasserstoffgehalt

Die Abhängigkeit zwischen Wichte und Wasserstoffgehalt von Dieselmotorkraftstoffen charakterisiert Marder durch folgende Zahlenreihe:

d/20	0,800	0,820	0,840	0,860	0,880	0,900	0,920	0,940	0,960	0,980
% H ₂	13,70	13,40	13,10	12,75	12,45	12,15	11,85	11,50	11,15	10,85

Als Wert für den „disponiblen Wasserstoff“ gilt der Ausdruck

$$H = \frac{O + N}{8}$$

Marder gibt für den disponiblen Wasserstoff in Relation zur Wichte folgende Werte an:

d/20	Dieselmotorkraftstoffe aus		
	Erdöl	Braunkohlenteer	Steinkohlenteer
0,800	13,5%	13,5%	—
0,820	13,3%	12,8%	—
0,840	13,1%	12,3%	—
0,860	12,7%	11,6%	—
0,880	12,4%	11,2%	—
0,900	12,1%	10,7%	—
0,920	11,7%	10,4%	—
0,940	11,4%	10,0%	—
0,960	—	9,6%	—
0,980	—	9,2%	—
1,000	—	—	7,5%
1,020	—	—	7,0%
1,040	—	—	6,7%
1,060	—	—	6,4%
1,080	—	—	6,2%
			6,0%

Die Dichte der Schwerkraftstoffe steigt also mit der Molekülgröße und mit dem Aromatengehalt, sie steigt in der Reihe: i-Paraffine, n-Paraffine, Olefine, Naphthene, Aromaten. Die Zündgüte aber nimmt in folgender Reihenfolge ab: n-Paraffine, Olefine, i-Paraffine, Naphthene, Aromaten. So oft also auch versucht wird, die Zündeigenschaften der Dieselkraftstoffe nach der Wichte zu beurteilen oder abzuleiten, so wird die eben dargestellte Erkenntnis den Befund stets beeinträchtigen. Ähnlich wie beim Ottokraftstoff ist festzustellen, daß wir vorderhand über keinerlei brauchbare qualitative und quantitative Mittel verfügen, die sehr zündwilligen n-Paraffine von den weitaus weniger zündwilligen i-Paraffinen zu unterscheiden, wenn es sonst schon gelänge, die Kettenkohlenwasserstoffe von den Ringkohlenwasserstoffen analytisch zu trennen.

Wichte und Heizwert

Zwischen Heizwert und Wichte hat Marder die in Zahlentafel 41 bestehenden Beziehungen aufgestellt.

Zahlentafel 41

	Erdöldieselöl			Braunkohlendieselöl			Steinkohlendieselöl		
	o. H.	u. H.	Diff.	o. H.	u. H.	Diff.	o. H.	u. H.	Diff.
0,820	10 950	10 300	650	10 730	10 070	660			
0,840	10 885	10 230	655	10 630	9 970	660			
0,860	10 820	10 160	660	10 530	9 900	630			
0,880	10 750	10 100	650	10 430	9 830	600			
0,900	10 675	10 035	640	10 340	9 770	570			
0,920	10 600	9 965	635	10 270	9 705	565			
0,940	10 525	9 900	625	10 200	9 640	560	9 900		
0,980	10 375	9 780	595	10 070	9 520	550	9 860		
1,000	10 300	9 720	580	10 000	9 450	550	9 815		
1,020							9 775		
1,040							9 740		
1,060							9 700		
1,080							9 660		

DER SIEDEVERLAUF

Es ist schon im Abschnitt über Ottokraftstoff erwähnt worden, daß allein durch die Isomerie in der Paraffinreihe im Siedebereich der Benzine eine Vielzahl von Kohlenwasserstoffen auftritt, deren Anzahl sich bei den höheren Fraktionen rechnerisch zu kaum geglaubter Höhe fortsetzt. So sind in Verfolg dieser Bemerkung bei den Kohlenwasserstoffen mit 7 C-Atomen 9 Paraffine, 27 Olefine, 29 Cycloparaffine möglich, bei den Kohlenwasserstoffen mit 8 C-Atomen bereits 18 Paraffine, 66 Olefine und 73 Cycloparaffine, die Paraffine der Formel $C_{14}H_{30}$ im Siedebereich $235-265^{\circ}C$ zeigen schon 1858 Isomere und die Paraffine $C_{20}H_{42}$ gar über 360 000 Isomere. Die Vielzahl der Aromaten zeigt Karrer, (Organ. Chemie, 5. Aufl. 1937, S. 921).

Anzahl der struktur-isomeren cyclischen Kohlenwasserstoffe

	C-Atome im Ring	Zahl der C-Atome in den Seitenketten					
		1	2	3	4	5	6
Benzolhomologe	6	1	4	8	22	51	136
Naphthalinhomologe :	10	2	12	32	110	310	920
Anthracenhomologe	14	3	18	61	225	716	2272
Phenanthrenhomologe	14	5	30	115	425	1396	4440

Die Aufstellung über diese Derivate der Aromaten wäre durch die Homologen des Indens, des Diphenyl, Acenaphthen und Fluoren zu vervollständigen, die in den Teerölen tatsächlich vorkommen. Diese Gedanken werden hier entwickelt, nicht nur um die Vielheit der in Schwerkraftstoffen der Erdöl- und Teerverarbeitung auftretenden Kohlenwasserstoffe anschaulich zu machen, sondern auch um vorweg die Bedeutung der Siedekurve als der Verbindung der Siedepunkte unzähliger Kohlenwasserstoffe in Dieselölen zu deren Beurteilung entsprechend einzuschränken.

Siedekurven von Petroleum und Gasöl, Siedepunkte von Kohlenwasserstoffen

In Abb. 24 ist mit P 215 der Siedeverlauf eines amerikanischen Petroleums (d 0,790, SKZ 215) gezeigt, mit P 225 der eines rumänischen Petroleums (d 0,806, SKZ 225), ferner der Siedeverlauf eines leichten rumänischen Gasöls G 279 (d 0,837, SKZ 279) und der eines schweren amerikanischen Gasöls H 310 (d 0,868, SKZ 310). Zu beiden Seiten des Diagrammes sind die Siedepunkte bzw. Siedebereiche wohldefinierter Kohlenwasserstoffe markiert, die einerseits im Erdöl, andererseits in den Teerölen gefunden werden. Die mit n C₇ bis n C₂₃ versehenen Strichmarken bezeichnen die Siedepunkte der n -Paraffinkohlenwasserstoffe, zwischen denen die Siedepunkte der zahllosen Isoparaffine zu liegen kommen. Mit den Pfeilmarken bzw. Sternchen versehen sind die Siedepunkte der in Erdölen gefundenen Naphthene, und die mit Ringlein markierten Zonen charakterisieren die Siedebereiche der Aromaten, also der Homologen des Benzols, Naphthalins, Anthracens usw. Die den Marken beigeetzten Zahlen 7 bis 24 bedeuten die Anzahl der C-Atome in den jeweiligen Kohlenwasserstoffen bzw. Kohlenwasserstoffgruppen. Mit dieser Darstellung soll versucht werden zu sagen, wie sehr in den naturgegebenen Produkten, hier den Dieselkraftstoffen der Erdöl- und Teerverarbeitung, die Kohlenwasserstoffe ineinandergreifen, so daß die Siedekurven solcher Öle einen Querschnitt, aber kein Charakteristikum für diese komplizierten Kohlenwasserstoffgemische abgeben. Die Siedekennziffer ist noch weniger eine Kennzahl als ein Querschnitt für die Höhe der Siedelage.

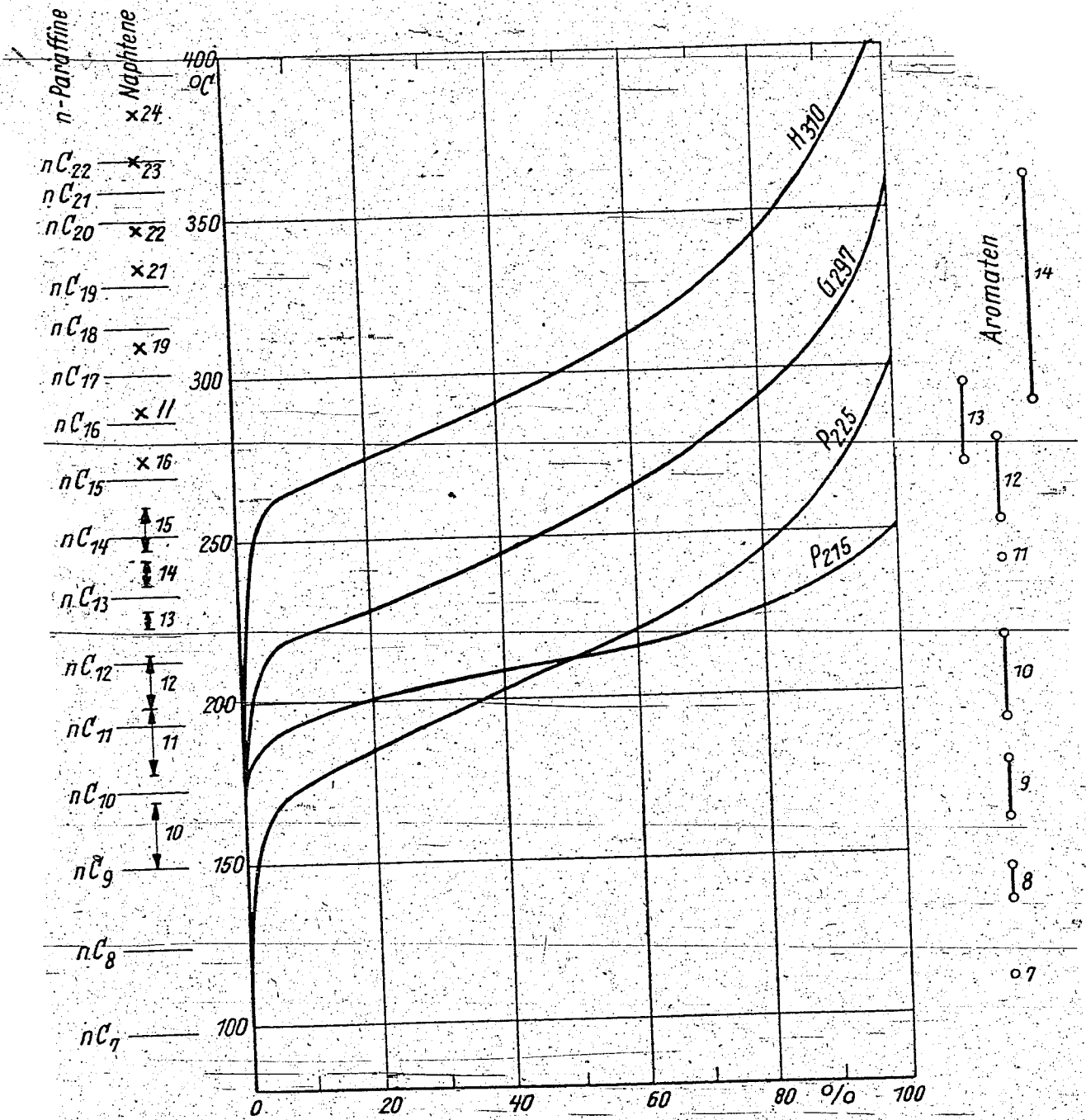


Abb. 24. Siedekurven von Petroleum (P) und Gasöl (G, H)

Zahlentafel 42 a—d enthält Kennzahlen einiger Kohlenwasserstoffe der Paraffin-, Olefin-, Naphthen- und Aromatenreihe, wie sie einerseits in Petroleum und Gasöl der Erdölverarbeitung, andererseits im Dieselmöl der Schwelteeraufbereitung bzw. der Hochdruckhydrierung vorkommen können. Die überwiegende Mehrzahl von Verbindungen, die im Siedebereich der Dieselmkraftstoffe auftreten, gelang es bisher noch nicht zu isolieren. Zahlentafel 42 d enthält schließlich noch eine Übersicht über die wichtigsten sauren und basischen Bestandteile in rohen Teerölen sowie über neutrale Sauerstoff- und Schwefelverbindungen in denselben.

Zahlentafel 42

Kennzahlen reiner Kohlenwasserstoffe im Siedebereich der Schwerkraftstoffe

a) Paraffine

		d/20	nD/20	S. P.	Smp.	Viskosität	
						cst ₂₀	cst ₅₀
C ₈	n-Oktan	0,704	1,3984	124	— 57	0,765	0,562
C ₉	n-Nonan	0,718	1,4055	150	— 51		
C ₁₀	n-Dekan	0,730	1,4122	173	— 32		
C ₁₁	n-Undekan	0,740	1,4180	195	— 25	1,54	1,03
C ₁₂	n-Dodekan	0,751	1,4200	214	— 12		
C ₁₃	n-Tridekan	0,757	1,4270	233	— 6	2,42	1,50
C ₁₄	n-Tetradekan	0,766	1,4320	253	+ 6		
C ₁₅	n-Pentadekan	0,769	1,4320	271	+ 10		
C ₁₆	n-Hexadekan = Cetan	0,774	1,4350	288	+ 18		
C ₁₇	n-Heptadekan	0,779	1,4380	303	+ 23	2,80	1,78
C ₁₈	n-Octadekan	0,783	1,4370	317	+ 28		
C ₁₉	n-Nonadekan	0,786	1,4420	330	+ 32		
C ₂₀	n-Eicosan	0,790		344	+ 37		
C ₂₁	n-Heneicosan	0,791	1,4450		+ 39		4,77

b) Olefine

		d/20	nD/20	S. P.	Smp.	Viskosität	
						cst ₂₀	cst ₅₀
C ₈	1-Okten	0,718	1,4132	125	— 104		
C ₉	1-Nonen	0,730	1,4170	147	— 88	0,867	0,626
C ₁₀	1-Deken	0,740	1,4220	163	— 66	1,09	0,763
C ₁₁	1-Undeken	0,751	1,4270	195	— 50	1,39	0,934
C ₁₂	1-Dodeken	0,758	1,4310	210	— 34	1,72	1,12
C ₁₃	1-Trideken	0,766	1,4340	232	— 22	2,15	1,35
C ₁₅	1-Pentadeken	0,777	1,4390	266	— 4	3,21	1,88
C ₁₇	1-Heptadeken	0,785	1,4440	293	+ 11	4,67	2,55
C ₂₁	1-Heneikosen	0,799	1,4510	392	+ 36		4,36

c) Naphthene

		d/20	nD/20	S. P.	Smp.	Viskosität	
						cst ₂₀	cst ₅₀
Alkyl-Cyklopentane und Cyklopentene:							
	Oktyl-Cyklopentan	0,812	1,4470	236	— 45	3,01	1,81
	Oktyl-Cyklopenten	0,827	1,4575	240	— 37	2,76	1,65
	Decyl-Cyklopentan	0,815	1,4506	350	— 24	4,20	2,37
	Decyl-Cyklopenten	0,829	1,4595	353	— 17	4,14	2,47
	Dodecyl-Cyklopentan	0,818	1,4535	364	— 8	6,25	3,32
	Dodecyl-Cyklopenten	0,829	1,4631	348	— 3	5,93	3,12
	Tetradecyl-Cyklopentan	0,822	1,4545	384	+ 8		4,44
	Tetradecyl-Cyklopenten	0,834	1,4630	384	+ 12	8,54	4,18
	Hexadecyl-Cyklopentan	0,823	1,4565	413	+ 20		5,70
	Hexadecyl-Cyklopenten	0,836	1,4645	413	+ 25		5,42

	d/20	nD/20	S. P.	Smp.	Viskosität	
					cst ₂₀	cst ₅₀
Alkyl-Cyklohexane:						
Butyl-Cyklohexan	0,797	1,4420	172	— 79	1,62	1,06
Amyl-Cyklohexan	0,802	1,4440				
Hexyl-Cyklohexan	0,806	1,4460				
Heptyl-Cyklohexan	0,812	1,4520	238	— 41	3,11	1,92
Dodecyl-Cyklohexan	0,825	1,4580	326	+ 12	9,05	4,27
Tetradecyl-Cyklohexan	0,826	1,4581	358	+ 25		5,70
Hexadecyl-Cyklohexan	0,826	1,4611	358	+ 33		7,49

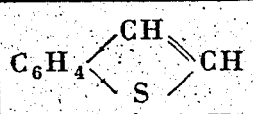
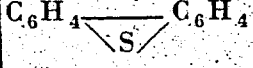
d) Aromaten

	d/20	nD/20	S. P.	Smp.	Viskosität	
					cst ₂₀	cst ₅₀
Alkylbenzole:						
Äthylbenzol	0,868	1,4951	136	— 94	0,762	0,558
Propylbenzol	0,862	1,4922	163		0,948	0,693
Butylbenzol	0,861	1,4899	183		1,19	0,817
Amylbenzol	0,860	1,4887	207		1,55	1,02
Hexylbenzol	0,859	1,4868	224		1,91	1,21
Heptylbenzol	0,859	1,4860	244		2,39	1,47
Oktylbenzol	0,858	1,4851	265		2,93	1,73
Dodecylbenzol	0,856	1,4822	326		6,29	3,20
Tetradecylbenzol	0,856	1,4813	365		8,97	4,26
Hexadecylbenzol	0,856	1,4814	425		17,29	5,51
p-Alkyl-toluole:						
Äthyltoluol	0,861	1,4959	165	— 56	0,812	0,592
Propyltoluol	0,859	1,4930	185	— 62	1,132	
Butyltoluol	0,859	1,4916	206	— 85	1,39	0,926
Amyltoluol	0,858	1,4904	226	— 28	1,83	1,17
Hexyltoluol	0,857	1,4890	245	— 31	2,26	1,39
Heptyltoluol	0,857	1,4886	263	— 29	2,96	1,72
Oktyltoluol	0,857	1,4872	278	— 27	3,55	2,02
Decyltoluol	0,855	1,4854	312	— 12	5,24	2,76
Dodecyltoluol	0,856	1,4845	346	+ 5	7,63	3,65
Tetradecyltoluol	0,856	1,4839	380	+ 17	10,80	3,89
Styrol. C ₆ H ₅ —CH=CH ₂	0,907	1,513	145	fl.		
Hydrinden C ₉ H ₁₀	0,957	1,5270	177	fl.		
Inden C ₉ H ₈	1,006	1,5770	182	— 2		
Durol C ₆ H ₂ (CH ₃) ₄	0,896		196	— 24		
Dekalin C ₁₀ H ₁₈	0,895	1,4680	193	— 125		
Tetralin C ₁₀ H ₁₂	0,975	1,5470	209	— 20		
Naphthalin C ₁₀ H ₈	1,145	1,6140	218	+ 80		
α-Methylnaphthalin:						
C ₁₀ H ₇ —CH ₃	1,005	1,6180	243	— 22		
β-Methylnaphthalin:						
C ₁₀ H ₇ —CH ₃	1,029		242	+ 37		
Dimethylnaphthaline:						
C ₁₀ H ₆ (CH ₃) ₂	1,020	1,6120	263			
Acenaphthen C ₁₂ H ₁₀	1,024	1,6370	278	+ 95		
Fluoren C ₁₃ H ₁₀			294	+ 116		
Phenanthren C ₁₄ H ₁₀	1,119	1,7010	340	+ 100		
Anthracen C ₁₄ H ₁₀	1,242		360	+ 217		

	d/20	nD/20	S. P.	Smp.	Viskosität	
					cst ₂₀	cst ₅₀
Diphenyl $C_6H_5-C_6H_5$	1,160	1,6850	235	+ 70		
Diphenylmethan $C_6H_5-CH_2-C_6H_5$	1,000	1,5770	261			
Diphenylpropan $C_6H_5-C_3H_6-C_6H_5$	0,991	1,5710	279			
Diphenylbutan $C_4H_8(C_6H_5)_2$	0,976	1,5577	352		8,15	3,33
... -buten $C_4H_8(C_6H_5)_2$	0,994	1,5904	330		10,50	3,90
... -oktan $C_8H_{16}(C_6H_5)_2$	0,944	1,5365	380	— 5	19,75	6,33
... -okten $C_8H_{14}(C_6H_5)_2$	0,957	1,5608	395	— 6	20,00	6,50
... -dodeken $C_{12}H_{22}(C_6H_5)_2$	0,933	1,5429	460	+ 6	34,20	10,00
... -hexadekan $C_{16}H_{32}(C_6H_5)_2$	0,912	1,5156	485	+ 26		14,46
... -hexadeken $C_{16}H_{30}(C_6H_5)_2$	0,919	1,5312	490	+ 26		14,80

e) Sauerstoff-, Stickstoff- und Schwefelverbindungen in Teeröl

Name	Formel	d/20	nD/20	Siede- punkt in °C	Schmelz- punkt in °C
10 Cumaron	C_8H_6O	1,107	1563	174	— 18
11 Phenol	C_6H_5OH	1,074	1550	181	+ 41
12 o-Kresol	$C_6H_4(CH_3)OH$	1,046	1542	190	+ 30
13 m-Kresol		1,035	1536	201	+ 4
14 Methylcumaron	C_9H_8O			190	
15 Acetophenon	$CH_3-CO-C_6H_5$	1,030	1522	202	+ 20
16 Xylenole	$C_6H_4(CH_3)_2OH$	1,036		203/18	+ 26/75
17 α-Naphthol	$C_{10}H_7OH$	1,224	1621	280	+ 96
18 β-Naphthol	$C_{10}H_7OH$	1,217		286	+ 122
19 α-Picolin	$C_5H_4N-CH_3$	0,965	1503	129	fl.
20 β-Picolin	$C_5H_4N-CH_3$	0,973		144	fl.
21 Lutidine (Dimethylpyridine)	$C_5H_7N(CH_3)_2$	0,946		156	fl.
22 Collidin (Trimethylpyridin)	$C_5H_7N(CH_3)_3$	0,913/966		165—188	fl.
23 Anilin	$C_6H_5-NH_2$	1,022	1583	184	— 6
24 Benzonitril	C_6H_5-CN	1,005		191	— 13
25 Tetramethylpyridin	$C_5HN(CH_3)_4$			233	
26 Chinolin	C_9H_7N	1,095	1628	238	— 23
27 Isochinolin	C_9H_7N	1,103		241	+ 24
28 Methylchinolin	$C_{15}H_9N$			247	
29 Indol	C_8H_7N			254	+ 52
30 Dimethylchinoxaline	$C_{11}H_{11}N$			255—262	
31 Methylindole	C_9H_9N			265—271	
32 Carbazol	$C_6H_4-NH-C_6H_4$			355	238
33 Acridin	$C_6H_4 \begin{array}{c} \diagup CH \diagdown \\ \\ N \end{array} C_6H_4$			346	107

Name	Formel	d/20	nD/20	Siedepunkt in °C	Schmelzpunkt in °C
Thionaphthen.				221	+ 32
Diphenylensulfid				332	

Anm.: Die Kennzahlen der 1-Olefine, der Alkyl-Cyklopentane, Alkyl-Cyklopentene, Alkyl-Cyklohexane, der Alkyl-benzole und Alkyl-toluole und der Diphenylverbindungen, insbesondere alle Zähigkeitswerte, entstammen jüngsten Arbeiten von A. W. Schmidt mit Schoeller, Eberlein, Gemassmer, Grosser, Hopp und Hartmann (vgl. B 74 [1941] Nr. 7, 1313 — B 73 [1940] Nr. 4, 359 — B 73 [1940] Nr. 8, 930 — B 72 [1939] Nr. 11, 1893 — B 74 [1941] Nr. 2, 258 — B 75 [1942] Nr. 7, 829 — B 74 [1941] Nr. 7, 1325 und B 75 [1942] Nr. 7, 826).

Temperatur-Korrektion und Vacuum-Destillation

Zu Prüfungszwecken unterwirft man Dieselkraftstoffe der bereits beschriebenen Destillation nach Engler. Sofern Temperaturkorrekturen im Hinblick auf den herausragenden Quecksilberfaden des Thermometers gemacht werden sollen, ist der abgelesenen Temperatur hinzuzuzählen:

Ablesung °C:	160	180	200	220	240	260	280	300	320	340	360
Korrektion °C:	4,9	5,9	7,2	8,7	10,3	12,2	14,1	16,3	18,8	21,8	26

Zwecks Korrektur des Barometerstandes ist bei Luftdruck unter 760 mm Hg je mm Quecksilbersäule zur abgelesenen Temperatur hinzuzuzählen:

im Siedebereich	200—250° C	0,060° C
„	250—300° C	0,065° C
„	300—350° C	0,070° C

Wird zu exakterem Arbeiten unter Anwendung von Vakuum destilliert, so empfiehlt sich zwecks Umrechnung der Siedetemperatur bei der am Quecksilber-Manometer abgelesenen Luftleere zur Siedetemperatur unter normalem Luftdruck die Benutzung des Nomogramms von Beale und Docksey, das in Abb. 25 wiedergegeben ist. Die Zahlenleiste auf der linken Seite trägt in °C und °F die Temperaturen, die bei der Vakuumdestillation tatsächlich abgelesen werden, die Kurve rechts trägt die Skala: mm Hg Vakuum; durch Verbindung der beim Arbeiten mit Vakuumdestillation jeweils hergestellten Werte: Temperatur und Luftleere, schneidet man dann auf der mittleren Zahlenleiste die Temperaturgrade ab, die sich bei normalem Luftdruck, also 760 mm Hg, ergeben würden.

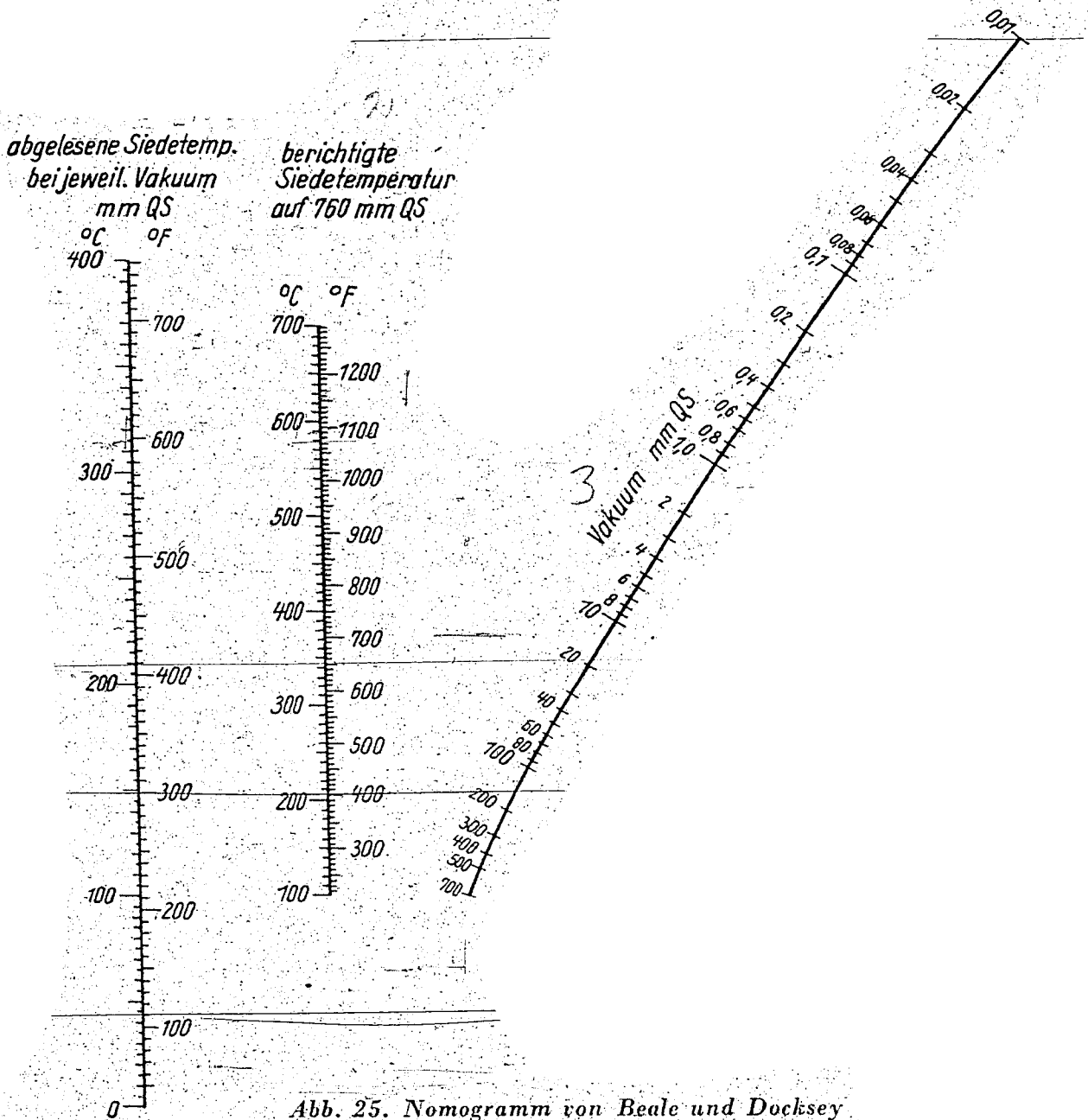


Abb. 25. Nomogramm von Beale und Docksey

Siedepunkt-Dichte-Konstante

Jackson hat aus der Dichte und dem Querschnitt des Siedeverlaufs die Kennzahl der sog. „Siedepunkt-Dichte-Konstante“ entwickelt, für welche die Formel gilt:

$$(API) = (SDK) - (68 - 0,703 [SDK] \log \cdot (50 \% BP))$$

In dieser Formel bedeuten: (API) die Dichte in API-Graden

(SDK) die Siedepunkt-Dichte-Konstante und (50 % BP) den 50 % Boiling-Point, also das Siedemittel in ° F.

Zwischen der Siedepunkt-Dichte-Konstante und der Zündwilligkeit werden Zusammenhänge behauptet, doch ist dies nur bedingt und unter großen

Einschränkungen zutreffend, so daß der Wert dieser Kennzahl nicht zu hoch eingeschätzt werden darf.

Erdöldieselkraftstoffe werden zumeist durch Werte von 162—168 für die SDK gekennzeichnet; ihre Zündwilligkeit liegt zwischen 55 und 72 CaZ. Braunkohlen-Dieselkraftstoffe der Schwelteerverarbeitung zeigen nach Rothe (Diss. T. H. München 1937) Werte für die SDK, die zwischen 168 und 184 liegen; die Zündwilligkeit derselben liegt im allgemeinen bekanntlich zwischen CaZ 34—48. Die SDK von Kogasin II liegt bei 146, die Zündwilligkeit desselben über der des Cetans. Für die synthetischen Schwerkraftstoffe der IG-Hochdrucksynthese läßt sich nach Rothe eine auch nur annähernd brauchbare Beziehung zwischen SDK und CaZ nicht herstellen.

Zu beachten ist, daß in verschiedenen Veröffentlichungen die SDK auch aus dem 50 % BP in ° C gerechnet wird, was natürlich dann die Wertangaben für die SDK wesentlich nach oben verschiebt.

DIE ZÄHFLÜSSIGKEIT

Der Zähflüssigkeit von Dieselkraftstoffen kommt eine gewisse Bedeutung zu, und, einer allgemeinen Forderung entsprechend, sollen die Grenzen von 1,1—2E/20 nach oben und unten bei Betriebsstoffen für schnellaufende Dieselmotoren in Kraftfahrzeugen nicht überschritten werden. Ein zu viskoser Dieselkraftstoff wird nach Ansicht von Boerlage und Broeze beim Einspritzen zu sehr ausgebreitet und erreicht die Flammentemperatur nicht rasch genug, was schließlich harten Gang des Motors zur Folge hat. Man muß bei schnellaufenden Dieselmotoren damit rechnen, daß bereits eine Zähflüssigkeit über 3E/20 Laufschwierigkeiten verursacht. In diesem Zusammenhang ist auf den Sonderfall der Verwendung von fetten Ölen als Dieselkraftstoff in den Tropen hinzuweisen; bei den tagsüber abnormen Temperaturen erfolgt die Zerstäubung der Fettöle in wünschenswertem Maße, bei den nachts über tiefen Temperaturen aber zeigt sich mitunter sogar ein Flüssigkeitsstrahl bei Einspritzung und keine zum richtigen Verbrennungsablauf notwendige Ölnebelbildung. Um fette Öle oder überhaupt viskosere Öle im Fahrzeug-Dieselmotor verarbeiten zu können, muß der Brennstoffschlitz verstellbar sein, und mit einer Vergrößerung ist dann auch bei Verwendung viskoserer Dieselkraftstoffe ein weicher Gang des Motors zu erreichen. — Andererseits treten bei zu dünnflüssigen Treibstoffen Leckverluste an Pumpe und Zerstäuberdüse auf, und zwar ungefähr 20 g/Stunde bei Viskosität 20 cst/38 C, etwa 40 g/Stunde bei Viskosität 10 est/38 C. Im Lastkraftwagenbetrieb können dadurch Mehrverbräuche bis zu 10 % auftreten. Schließlich wird eine untere Grenze der Viskosität von Dieselkraftstoffen zwecks Sicherung der Schmierung der bewegten Einspritzteile nötig sein.

Viskosimeter

Zur turbulenzfreien Messung der Viskosität leichtflüssige Öle dienen in erster Linie Kapillar-Instrumente, die aus dem Ostwaldschen Viskosimeter (Ostwald-Luther, Physikochem. Messungen [1931], 307) entwickelt wurden. Das Viskosimeter von Vogel-Ossag besteht im wesentlichen aus einem kleinen Metallbehälter von etwa 15 ccm Fassungsvermögen, dem eine Kapillare aufgeschraubt wird, die sich nach oben hin zu zwei Kugelgefäßen erweitert. Der innere Raum des Metallgefäßes wird mit der zu untersuchenden Öl- oder Betriebsstoffprobe befüllt; ein einsetzbares Spezialthermometer gestattet die Feststellung der Temperatur, bei der die Messung erfolgt. Zum Zwecke der Messung wird die Betriebsstoff- oder Ölprobe bis über die obere Marke zwischen den Kugelgefäßen hochgesaugt und man mißt nun die Zeit, welche

Zahlentafel 43

Zähflüssigkeit in cSt, und ° E

cSt	2,0	2,1	2,2	2,3	2,4	2,5	2,6	2,7	2,8	2,9
E	1,12	1,13	1,14	1,15	1,16	1,17	1,18	1,19	1,20	1,21
cSt	3,0	3,1	3,2	3,3	3,4	3,5	3,6	3,7	3,8	3,9
E	1,22	1,23	1,24	1,24	1,25	1,26	1,27	1,28	1,29	1,30
cSt	4,0	4,1	4,2	4,3	4,4	4,5	4,6	4,7	4,8	4,9
E	1,31	1,32	1,32	1,33	1,34	1,35	1,36	1,37	1,38	1,38
cSt	5,0	5,1	5,2	5,3	5,4	5,5	5,6	5,7	5,8	5,9
E	1,39	1,40	1,41	1,42	1,43	1,44	1,44	1,45	1,46	1,47
cSt	6,0	6,1	6,2	6,3	6,4	6,5	6,6	6,7	6,8	6,9
E	1,48	1,49	1,50	1,50	1,51	1,52	1,53	1,54	1,55	1,56
cSt	7,0	7,1	7,2	7,3	7,4	7,5	7,6	7,7	7,8	7,9
E	1,56	1,57	1,58	1,59	1,60	1,61	1,62	1,63	1,63	1,64
cSt	8,0	8,1	8,2	8,3	8,4	8,5	8,6	8,7	8,8	8,9
E	1,65	1,66	1,67	1,68	1,69	1,70	1,70	1,71	1,72	1,73
cSt	9,0	9,1	9,2	9,3	9,4	9,5	9,6	9,7	9,8	9,9
E	1,74	1,75	1,76	1,77	1,78	1,79	1,79	1,80	1,81	1,82
cSt	10,0	10,1	10,2	10,3	10,4	10,5	10,6	10,7	10,8	10,9
E	1,83	1,84	1,85	1,85	1,87	1,88	1,89	1,90	1,91	1,92
cSt	11,0	11,1	11,2	11,3	11,4	11,5	11,6	11,7	11,8	11,9
E	1,92	1,93	1,94	1,95	1,96	1,97	1,98	1,99	2,00	2,01
cSt	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21
E	2,02	2,12	2,22	2,32	2,43	2,53	2,64	2,75	2,87	2,98
cSt	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31
E	3,10	3,22	3,34	3,46	3,58	3,70	3,82	3,94	4,07	4,19
cSt	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41
E	4,32	4,44	4,57	4,70	4,82	4,95	5,08	5,21	5,33	5,46
cSt	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51
E	5,59	5,72	5,85	5,98	6,11	6,23	6,37	6,50	6,62	6,75
cSt	52	53	54	55	56	57	58	59	60	
E	6,88	7,01	7,14	7,28	7,41	7,54	7,67	7,80	7,93	von /

hier ab gelten folgende Beziehungen: $cSt = 7,6 E$ oder $E = 0,132 cSt$.

die Flüssigkeitsprobe zum ruhigen, ungehinderten Abfließen zwischen den beiden Marken benötigt. Diese Abflußzeit ist eine Funktion der Kapillare, und für Betriebstoffproben vom Charakter der Dieselkraftstoffe ist es erforderlich, Kapillaren mit dem Faktor zwischen 0,01—0,1 zu verwenden. Da die Zähflüssigkeit in starkem Maße temperaturabhängig ist, wird das Viskosimeter in ein Wasserbad eingesetzt, und Messungen der Zähflüssigkeit werden nur dann ausgeführt, wenn Übereinstimmung der Temperatur zwischen Öl und Badflüssigkeit besteht. Die Abflußzeit der Probe, multipliziert mit dem Faktor der Kapillare, ergibt unmittelbar die kinematische Viskosität in Centistok (cSt). Die dynamische Viskosität in Centipoisen (cP) errechnet sich mit Hilfe der Wichte $cP = cSt \cdot d$. In Wirkungsweise und Handhabung ähnlich ist dem Vogel-Ossag Viskosimeter dasjenige von Ubbelohde. Das alte Englergerät zur Bestimmung der Zähflüssigkeit von Ölen ist für Betriebstoffproben der Düsenweite wegen unbrauchbar.

Zahlentafel 43 enthält für niedrige Zähflüssigkeitsgrade die Zusammenhänge zwischen der absoluten Zähigkeit in cSt und der Zähigkeit in Graden Engler.

Viskositäts-Dichte-Konstante

Das Zähigkeit-Temperatur-Gefälle von Ölen wird durch eine Reihe von Kennzahlen, wie Viskositätspolhöhe, Viskositäts-Richtungskonstante, Viskositätsindex und Viskositäts-Dichte-Konstante nach Hill und Coats charakterisiert. Es ist klar, daß sich auch paraffinische Dieselkraftstoffe von solchen aromatischer Natur durch die Steilheit der Viskositäts-Temperaturfunktion unterscheiden, aber die für Öle genannten Kennzahlen finden zur Beurteilung der Dieselkraftstoffe keine Anwendung. Hingegen haben Moore und Kaye (Oil Gas J. 33 [1934], Nr. 26, 108) zur konstitutionellen Gütebewertung von Schwerkraftstoffen eine zweite Viskositäts-Dichte-Konstante empfohlen, die sich wie folgt berechnet:

$$d/_{15,6} = 1,082 (\text{VDK}) + 0,0887 - [0,776 - 0,72 (\text{VDK})] \log \log (mSt - 4)$$

In dieser Formel bedeuten: $d/_{15,6}$ die Wichte bei $15,6^\circ \text{C} = 60^\circ \text{F}$,

VDK die Viskosität-Dichte-Konstante nach Moore und Kaye (nicht zu verwechseln mit der VDK nach Hill und Coats für Öle!)

mSt die Anzahl der Millistok bei $37,8^\circ \text{C} = 100^\circ \text{F}$

Auch bei der VDK nach Moore und Kaye wird für die Dieselkraftstoffe eine Abhängigkeit von der Zündwilligkeit behauptet, ausgehend von dem Gedanken, daß n-Paraffine in Dieselölen das Viskositäts-Temperaturgefälle flach gestalten und niedere Werte für die Dichte zeigen, gleichzeitig aber auch von hoher Zündwilligkeit sind, während gegensätzlich die Aromaten in Dieselölen bei hoher Dichte ungünstigeres Viskositäts-Temperaturverhalten aufweisen und auch zündunwillig sind. Nicht beachtet ist in dieser Kennzahl, daß sich n- und i-Paraffine in der Wichte nicht unterscheiden,

in der Zündwilligkeit aber große Differenzen ergeben, so daß der Wert der Kennzahl dadurch ganz wesentlich ~~beeinträchtigt~~ ist.

Die VDK der Erdöl-Dieselmkraftstoffe liegt mit 0,780—0,805 in engen Grenzen, die VDK der Dieselmkraftstoffe aus Braunkohlenschwelteren bewegt sich zwischen 0,820 bis 0,890, die des Kogasins liegt mit 0,690—0,700 außergewöhnlich niedrig und die VDK der hydrierten Schwermkraftstoffe fällt offensichtlich mit dem Wasserstoffgehalt bzw. der Wasserstoffanlagerung.

10 DIE KÄLTEBESTÄNDIGKEIT

Dieselmkraftstoffe, besonders solche paraffinischer Natur, scheiden bei großer Kälte nadelige Kristalle aus, die Störungen an der Einspritzpumpe und Düse verursachen und schließlich das der Pumpe vorgeschaltete Feinsieb derart verlegen können, daß die geregelte Kraftstoffzufuhr unterbleibt. Rechnet man noch hinzu, daß mit der kalten Ansaugluft im Dieselmotor eine zu geringe Verdichtungstemperatur entsteht, so daß beim Einspritzen nur mangelhafte Entzündung des Kraftstoffes die Folge ist, so kann es im Zusammenwirken beider Faktoren zu einem völligen Stillstand der Maschine kommen.

a Der Stockpunkt

Der Stockpunkt oder Erstarrungspunkt von Ölen und Schwermkraftstoffen (engl. „setting point“) bezeichnet jenen Temperaturgrad, bei dem aus der Flüssigkeit derartige Mengen fester, zumeist paraffinischer Stoffe ausscheiden so daß die gesamte Masse salbenartig oder paraffinisch erstarrt. Nach DIN DVM 3662 wird der Stockpunkt in einem Reagenzglas von 18 cm Länge und 4 cm lichter Weite bestimmt, das bis zur Strichmarke (etwa 4 cm über dem Gefäßboden) mit der zu untersuchenden Probe befüllt wird. Das genormte Thermometer ist so einzusetzen, daß es mit der Kugel 1,7 cm Abstand vom Gefäßboden hat. Ein wärmeisoliertes Dewargefäß dient der Aufnahme des Reagenzglases und der Kältemischung. Die Betriebsstoff- oder Ölprobe ist kurz auf 50° C vorzuwärmen und dann auf Zimmertemperatur abzukühlen. Beim Abkühlen der Probe ist von Zeit zu Zeit zu prüfen, bei welcher Temperatur sich erste Ausscheidungen zeigen — und dieser Temperaturgrad gilt als Trübungspunkt (cloud point). Bei weiterem Niederkühlen folgt dann der Stockpunkt als jene Temperatur, bei der das Öl soweit erstarrt ist, daß es innerhalb zehn Sekunden weder fließt noch am Schaft des Thermometers einen Wulst bildet. Auf ähnliche Weise wird nach der ASTM-Methode der „Pour point“ bestimmt, doch wird dieser mit 3° C über dem tatsächlichen Erstarrungspunkt als Fließpunkt festgestellt. Kältemischungen zur Erzeugung tiefer Temperaturen lassen sich auf mancherlei Weise herstellen. Hier seien einige Beispiele angeführt:

30 Teile Ammoniumchlorid mit 100 Teilen Wasser . . .	von 13,3° C auf — 5° C
110 Teile Natriumthiosulfat mit 100 Teilen Wasser . . .	von 10,7° C auf — 8° C
250 Teile Calciumchlorid krist. mit 100 Teilen Wasser . . .	von 10,8° C auf — 12,4° C
60 Teile Ammoniumnitrat mit 100 Teilen Wasser . . .	von 13,6° C auf — 13,6° C
150 Teile Kaliumrhodanid mit 100 Teilen Wasser . . .	von 10,8° C auf — 23,7° C

Es geben ferner 100 Teile Schnee von -1°C , gemischt mit:

30 Teilen Kaliumchlorid	-11°C
25 Teilen Ammoniumchlorid	-16°C
45 Teilen Ammoniumnitrat	-17.5°C
33 Teilen Kochsalz	-21°C
143 Teilen Calciumchlorid, krist.	-55°C

Feste Kohlensäure mit Äther oder Alkohol oder Aceton zu einem Brei angerührt, liefert -78°C . Durch Ätherverdunstung nach dem Verfahren von Stelling (vgl. S. 81) können Temperaturen bis -35°C erreicht werden.

Filtrierbarkeit in der Kälte

Der Stockpunkt in der eben beschriebenen Form gibt über die Verwendbarkeit von Dieselkraftstoffen in der Kälte ein falsches Bild; viel eher ist der Trübungspunkt zu Rate zu ziehen, der bei paraffinischen Dieselölen das erste Ausflocken von Paraffinkriställchen zu erkennen gibt, während Dieselöle der Teerverarbeitung Naphthalin zur Ausscheidung bringen können. Maßgebend für die Kältebeständigkeit von Dieselkraftstoffen wird also der Temperaturgrad sein, bei dem Kristallausflockungen so lebhaft werden, daß sie die Filtersiebe verlegen. Von dieser Überlegung ausgehend, haben Hagemann und Hammerich (Öl u. Kohle 1936, 371, 499) eine Methode der Filtrierbarkeit entwickelt, an der auch Heinze und Marder (Öl u. Kohle, 1938, 833) mitgearbeitet haben.

Das Prüfgerät in der älteren Bauform—siehe Abb. 26a—besteht aus einem kugeligen Vorratsgefäß (a), das mit einem zweiten als Meßgefäß dienenden Kugelgefäß (b) durch ein doppelt knieförmiges Glasrohr über ein Filterstück mit Siebeinlagen (d) verbunden ist. In das Gefäß (a) ist ein Kältethermometer eingesetzt und außerdem zweigt ein mit den Hähnen (g) und (h) verschließbares Glasrohr ab, das mit dem Schenkel (f) zwecks Herstellung eines geringen Vakuums zur Wasserstrahlpumpe führt, während von (e) Preßluft zugeführt werden soll. Das Filterstück (d) enthält eine Metallscheibe mit zentraler Bohrung von 3,2 mm \varnothing sowie einen Satz von Siebplatten aus 10 aufeinandergepreßten Kupfersieben mit 0,1 mm Maschenweite. Über dem Gefäß (b) befindet sich noch ein Reservegefäß (c) und auf den gegeneinander etwas versetzten Glasrohrstücken oberhalb und unterhalb von (b) finden sich die Strichmarken (m') und (m), die ein Volumen von 50 ± 0.5 ccm (bei 20°C) einschließen. — Die Prüfung der Filtrierbarkeit von Dieselkraftstoffen wird in diesem Gerät nun auf folgende Weise durchgeführt: Die Glaskugel (a) wird mit 100 ccm Dieselöl befüllt und mit Kohlensäureschnee-Alkohol niedergekühlt. Um den Kälteeinfluß gleichmäßig zu gestalten, wird durch die Apparatur von f aus ein schwacher Strom vorgetrockneter Luft hindurchgesaugt, bis die Meßtemperatur erreicht ist. In diesem Augenblick werden die Hähne (g) und (h) geschlossen, von (e) her wird Preßluft mit $0,5 \pm 0,05$ atü aufgesetzt und der Hahn (g) rasch geöffnet; dadurch wird der in (a) befindliche Dieselkraftstoff zum Aufsteigen durch

das Filterstück (d) gezwungen und man mißt die Zeit, die die aufsteigende Flüssigkeit zur Passage zwischen den Strichmarken (m) und (m') benötigt, multipliziert mit 2 und nimmt den Zeitwert des Durchfließens von 100 cm Kraftstoff bei jeweiliger Temperatur als Maß der Filtrierbarkeit desselben. Über die Abhängigkeit verschiedener Dieseldieselkraftstoffe in der Filterzeit von der Temperatur berichten Heinze und Marder (Ang. Chem. 1937, 747) und finden, daß bei vielen Schwerkraftstoffen Stockpunkt und Filtrierfähigkeits-

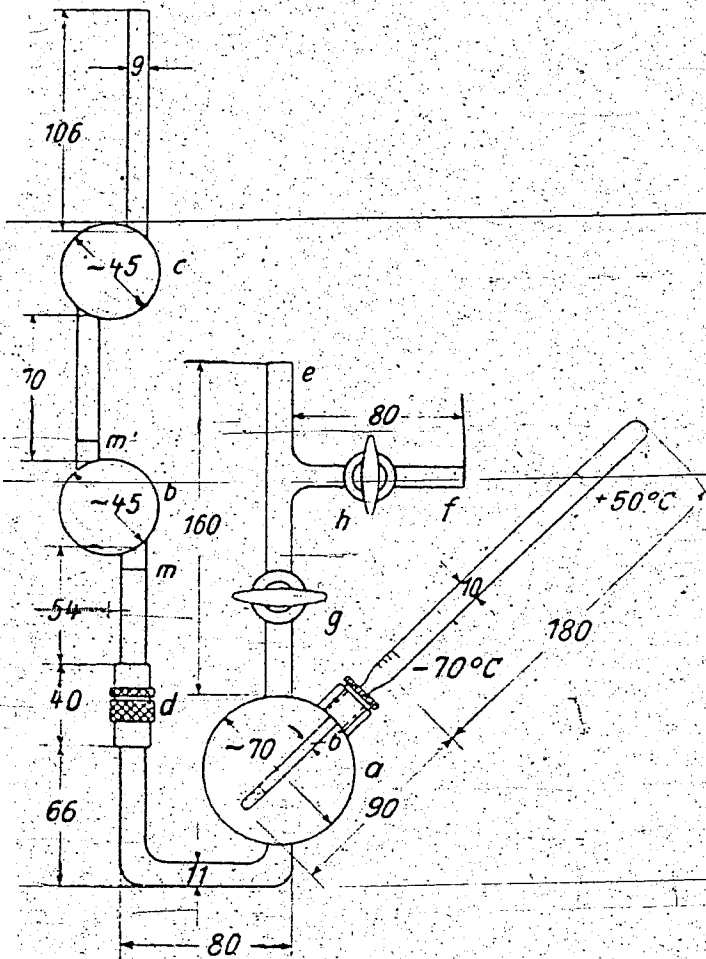


Abb. 26a. Filtrierbarkeit von Dieselölen in der Kälte (nach Hagemann und Hammerich)

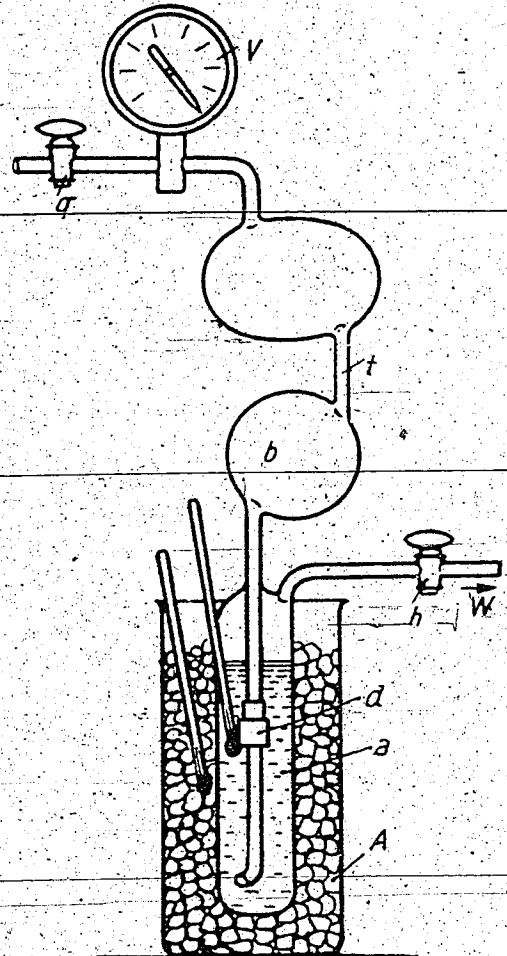


Abb. 26b. Filtrierbarkeit von Dieseldieselkraftstoff (n. H. W. A. u. Hammerich)

grenze bei derselben Temperatur liegen, bei anderen Schwerkraftstoffen aber doch so wesentliche Unterschiede auftreten, daß die Grenze der Verwendbarkeit von Dieselölen in der Kälte durch Stockpunktmessung nicht verlässlich ermittelt werden kann.

Hammerich hat inzwischen im Benehmen mit dem HWA das beschriebene Gerät zur Bestimmung der Filtrierbarkeit von Dieseldieselkraftstoffen zu verbessern gesucht und in Abb. 26b ist die neue Apparatur skizziert. 250 cm des zu untersuchenden Schwerkraftstoffes werden in die Dewarflasche (a) eingefüllt und mittels vorgetrockneter, durchgesaugter Luft bewegt, während man mit Trockeneis im Außenbehälter (A) niederkühlt; auf diese Weise wird das vorzeitige Ausscheiden von Paraffin oder Naphthalin zufolge

Unterkühlung vermieden. Erreicht man nun den Trübungspunkt des Kraftstoffes, so läßt man die Temperatur wieder 3 bis 5 Grad ansteigen, bis das Dieselöl völlig klar ist. Man schließt nunmehr den Hahn (q) und saugt mit der Wasserstrahlpumpe (W) solange Luft ab, bis das Vakkuummeter (V) 400 mm Unterdruck anzeigt, worauf man den Hahn (h) abschließt und die Verbindung zur Wasserstrahlpumpe löst. Öffnet man (h) nun ruckartig und läßt gleichzeitig die Stoppuhr anlaufen, so drückt die Außenluft das Dieselöl aus (a) durch das Filterstück (d) (10 Kupferdrahtsiebe, 0,1 mm Maschenweite, 5 mm \varnothing) in das Meßgefäß (b) hoch und erreicht bei der Marke (t) den Stand von 200 ccm. Als Maß der Filtrierbarkeit gilt die Filterzeit von diesen 200 ccm Dieselkraftstoff; sie beträgt je nach der Viskosität desselben bei $+20^{\circ}\text{C}$ etwa 8 bis 20 sec. Als Grenze der Filtrierbarkeit wird jene Temperatur bezeichnet, bei der die Durchlaufzeit nicht über 60 sec. beträgt. Nach erfolgter Messung saugt man das Dieselöl ins Ausgangsgefäß (a) zurück und wiederholt den Versuch nach Wiedereinstellung der Temperatur. Es kann jetzt vorkommen, daß durch inzwischen erfolgte weitere Ausscheidung festgewordener Bestandteile die Filterzeit verändert wird.

Im allgemeinen wird für Dieselkraftstoffe ein Stockpunkt (DVM) von nicht über -20°C verlangt und ein Trübungspunkt von nicht über -15°C . Als Grenze der Filtrierbarkeit wird die Filterzeit von 200 ccm von nicht über 60 sec. bei -15°C angegeben. In besonders kältegefährdeten Gebieten oder für Flugdieselkraftstoff müssen die Forderungen natürlich bezüglich der Kältefestigkeit beträchtlich erhöht werden. Zur Verbesserung in den Kälteeigenschaften ist ein beschränkter Zusatz leichterer Kraftstoffe, wie Petroleum oder klopfendes Schwerbenzin (das dann einigermaßen zündwillig ist), zum Dieselkraftstoff anzuraten. Hierbei darf nicht übersehen werden, daß man mit der Zusatzmenge an Leichtkraftstoffen die Zündwilligkeit des Gemisches unter Umständen erheblich vermindert und daß derartige Gemische oder Mischungen von Leichtkraftstoff mit bis zu 5% Motorenöl bzw. mit größeren Spindelölzusätzen als Behelfe zu werten hat, mit denen man außergewöhnlichen Tieftemperaturen begegnen will, bei denen die Verwendung normaler Schwerkraftstoffe naturbedingt eben nicht mehr möglich ist.

ASPHALT- UND VERKOKUNGSTEST

Die Verbrennung des Kraftstoffes im Dieselmotor ist nie vollkommen; eine lästige Erscheinung unvollkommener Treibstoffverbrennung ist die Koksabscheidung, insbesondere wenn sie den Einspritzmechanismus zu behindern beginnt. Nicht immer ist diese Rückstandbildung eine Folge des Kraftstoffes; überhitzte, ungenügend gekühlte Einspritzorgane, gedrosselte Luftzufuhr, mangelhafte Kraftstoffzerteilung, Überladung, Übersmierung und andere Betriebsmomente können solche Rückstandbildung aus einem an sich tauglichen Betriebsstoff mindestens ebenso bewerkstelligen

wie ein von Natur aus zur Koksbildung neigendes Dieselöl. Immerhin bleibt es aber von Interesse, die Kraftstoffe unter sich in ihrer Neigung zur Rückstandbildung zu untersuchen und zu vergleichen, und die Unterschiede in der Neigung zur Rückstandbildung sind vorhanden und mitunter durchaus deutlich.

Der Asphalttest

Die Bestimmung des Hartasphaltgehaltes in Dieselkraftstoffen erfolgt zweckmäßig nach DIN DVM 3660. 5 bis 10 g Dieselöl werden im 40fachen Volumen Normalbenzin (Kahlbaum) gelöst und scheiden gegebenenfalls nach 12stündigem Stehen benzinunlöslichen Hartasphalt in dunklen Flöckchen ab; die Probe ist während dieser Standzeit im Dunklen aufzubewahren. Man filtriert nun entweder durch ein doppeltes Filter Schleicher & Schüll, Weißband 589, oder durch einen Jenaer Glasfiltertiegel mit Kryolithpulver-Einlage, wäscht den Niederschlag quantitativ und trocknet. Bei Verwendung eines Papierfilters wird dieses in einem Extraktionsapparat mit Rückflußkühler mit siedendem Normalbenzin ausgezogen, worauf man den Asphalt mit siedendem Benzol in Lösung nimmt, das Benzol abtreibt und den eingengten Rückstand bei 105° C trocknet und wiegt. Wird ein Filtertiegel benutzt, so wäscht man mehrfach mit vorgewärmtem Normalbenzin und löst dann den Asphalt mit heißem Benzol, unter Absaugen des Filtrates. Der eingengte Benzolauszug wird in beschriebener Weise auf Asphalt-rückstand bestimmt. — Dieser Asphalttest hat wohl nur bei Schwerkraftstoffen der Teerverarbeitung Bedeutung, denn die Werte aus Erdöl-Dieselkraftstoffen sind zu vernachlässigen, dies um so mehr, als es bei der Rückstandbildung aus Dieselkraftstoffen bestimmt nicht nur auf die Menge an fertig gebildetem und gelöstem Asphalt ankommt, sondern auch auf ungesättigte, sauerstoff- und schwefelhaltige Verbindungen, die im Verbrennungsablauf zu kohlenstoffreichen Rückständen, zu kokartigen Stoffen oder pechartigen Produkten abbrennen, also noch nicht Asphalt, sondern Asphaltbildner darstellen. Man ist also hier wiederum versucht, Alterungsverfahren irgendwelcher Art dem Asphalttest zwecks Beurteilung auf Rückstandbildung vorzuziehen, wovon noch an anderer Stelle die Rede ist.

Der Verkokungstest

Da der Hartasphalttest zur praktischen Rückstandbildung von Dieselkraftstoffen im Motorenbetrieb nicht in ein brauchbares Verhältnis zu bringen war, hat man sich mehr und mehr dazu entschlossen, die Verkokungsprobe nach Conradson, jetzt als DIN-Entwurf DVM 3796 vorgesehen, heranzuziehen, um die Verkokungsneigung von Dieselkraftstoffen und Heizölen zu beurteilen.

Abb. 27 zeigt das Gerät zur Prüfung der Verkokungsneigung von Dieselkraftstoffen. (a) ist ein Porzellantiegel zur Aufnahme und Verschwelung

der Ölprobe, (b) ist ein sog. Skidmore-Tiegel aus Stahlblech mit Deckel, der in (c) auf Sand in einem weiteren Stahlblechtiiegel sitzt, (e) ist eine Blechhaube mit Bügel (h), (f) ein Asbestblock bzw. eine hohle Metallblechbüchse und (g) ein Meker-Brenner. Die Ölprobe in (a) von $10\text{ g} + 2,5\text{ mg}$ ist mit hoher, kräftiger Flamme des Meker-Brenners derart zu erhitzen, daß die Zeit bis zur Entzündung der Dämpfe etwa 10 Minuten beträgt.

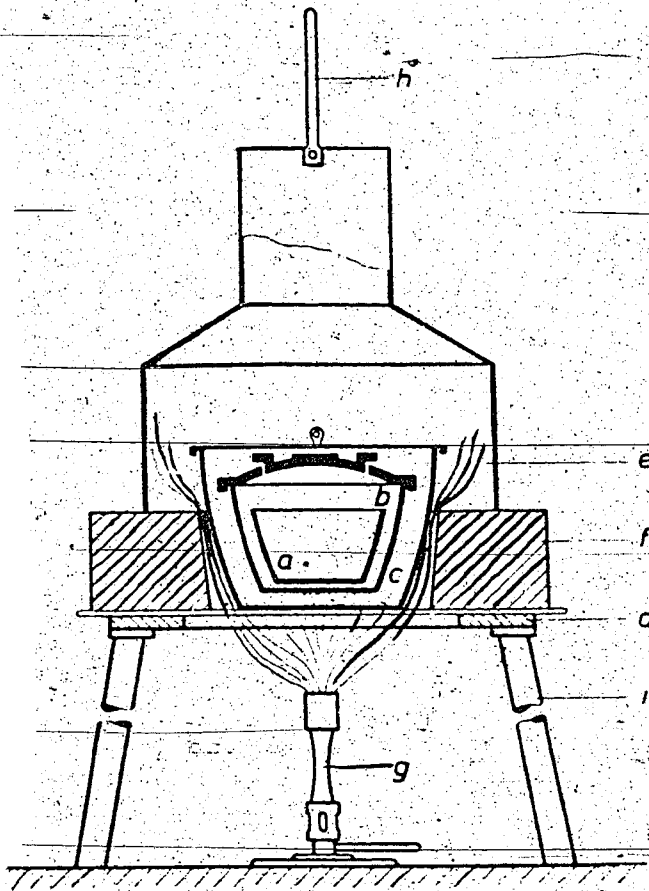


Abb. 27. Conradson-Verkokungstest

Sobald über dem Abzug der Blechhaube Rauch erscheint, ist der Brenner so zu bewegen, daß die Gasflamme an den Seiten des äußeren Tiegels entlangstreicht und die unter dem losen Deckel des Tiegels (c) hervorquellenden Dämpfe entzündet. Daraufhin ist der Brenner kurzzeitig zu entfernen und so zu regeln, daß die Flammenfahne nicht über die Drahtbrücke oberhalb des Abzugs hinausreicht. Das Verbrennen der Dämpfe soll 12 bis 14 Minuten dauern. Sobald die Flamme erlischt, ist der Brenner wieder scharf anzustellen, bis der Boden des Stahlblechtiiegels kirschrot glüht; dieser Zustand ist 7 Minuten lang zu erhalten. Der Test wird dann 15 Minuten lang der Abkühlung überlassen.

und der Porzellantiegel mit den Koksresten wird nach völligem Erkalten in einem Exsikkator gewogen. Die Bestimmung ist doppelt auszuführen und nötigenfalls so oft zu wiederholen, bis der Prozentgehalt an Koksrückstand um nicht mehr als 10% vom zulässigen Mittelwert abweicht.

Der Verkokungstest von Conradson, und auch der von Ramsbottom, hat den Nachteil, unter Normaldruck und bei Abwesenheit von Luft ausgeführt zu werden; er ist ein ausgesprochener Schweltest. Im Dieselmotor erfolgt die Kraftstoffverbrennung aber unter Druck und in Anwesenheit von sehr viel Sauerstoff. Gestaltet man nun den Conradsontest insofern um, als man Sauerstoff zuführt, so werden kaum meßbare Koksmengen festgestellt.

Hagemann u. Hammerich (Öl u. Kohle 1936, 371, 499) passen deshalb ihre Versuchsbedingungen dem Dieselmotor an und verkoken die Dieselölproben auf dem Metallbade bei 150°C bei einem aufgesetzten Druck von 20 atü

Preßluft. Nach zweistündiger Versuchsdauer wird der durch Normalbenzin fällbare Anteil als Maß der Verkokungsneigung ermittelt. Hammerich (Öl u. Kohle 1938, 855) stellt übrigens fest, daß der Conradsontest bezüglich der Düsenverkokung gute Parallelität gibt, aber die Reproduzierbarkeit mangels Beherrschung der Temperatur zu wünschen übrig lasse. Spaltbenzine werden nach Ansicht Hammerichs durch den Conradsontest zu günstig, also falsch beurteilt.

Der Conradsontest von Dieselkraftstoffen soll nach Conradson 0,05 % nicht übersteigen; der Koks- und Asphaltgehalt nach Hagemann-Hammerich soll unter 2 % bleiben.

ASCHE- UND WASSERGEHALT

Der Aschegehalt von Dieselkraftstoffen soll 0,5 % nicht übersteigen, der Wassergehalt soll ebenfalls unter 0,5 % bleiben. Als „Aschegehalt“ ist der mineralische Rückstand eines Öles nach Verbrennung zu verstehen. Die Bestimmung der Asche erfolgt nach DIN 3657 derart, daß die Ölprobe in einen Porzellantiegel eingewogen und in diesem über kleiner, freier Flamme abgeraucht und schließlich derart abgebrannt wird, daß die Flammenfahne nicht über Tiegelhöhe geht. Bei Schwerkraftstoffen empfiehlt es sich, den Porzellantiegel in den Ausschnitt einer Asbestplatte so einzusetzen, daß die Bunsenflamme die abstreichenden Dämpfe nicht entzünden kann. Hat sich der größte Teil der Ölprobe verflüchtigt, so wird der Tiegel nachhaltig geglüht und nach Erkalten gewogen.

Die Wasserbestimmung erfolgt wie bei Ottokraftstoffen.

DER HEIZWERT

Die Heizwerte für Schwerkraftstoffe verschiedener Herkunft sind wie folgt anzugeben:

1 Dieselkraftstoff aus	2 oberer Heizwert		3 unterer Heizwert	
	Cal/kg	Cal/lit.	Cal/kg	Cal/lit.
4 Erdöl	10 300 bis 11 000	9000 bis 10 000	9700 bis 10 300	8500 bis 9700
5 Braunkohlenteer, Oel- schiefer und Spaltgasöl .	10 000 bis 10 600	9100 bis 9600	9400 bis 10 000	8600 bis 9800
6 Steinkohlenschwelteer . .	9700	9500	9300	9200
7 Steinkohlenkokereiteer . .	9000 bis 9500	9500 bis 10 000	8700 bis 9200	9200 bis 9700
8 Fischer-Tropsch-Synthese	11 200 bis 11 400	8600 bis 8800	10 500 bis 10 700	8100 bis 8300

Auf die zwischen Wichte und Heizwert-(Cal/kg) von Dieselkraftstoff bestehende Beziehung wurde in Zahlentafel 41 (Marder, Öl u. Kohle 1936, 1061) bereits hingewiesen. In Abb. 28 (p. Marder, Öl u. Kohle 1938, 836) ist graphisch die Beziehung von Liter- und Kg-Heizwert (u. H.) zur Dichte von Schwerkraftstoffen angegeben. Zur technischen Bestimmung des Heizwertes hat Marder ein Aräometer entwickelt (Vertrieb: Wilh. Bardewyck, Berlin-Baumschulenweg, Glanzstraße 7). Bei Erdölerzeugnissen werden von dem am Aräometer abgelesenen Wert für je 1 % Schwefelgehalt 70 Cal/kg bzw. /lit in Abzug gebracht. Bei Braunkohlendieselloen sollen je 1 % Kreosot (Differenzmethode) 20 Cal/kg bzw. /lit vom Aräometerwert abgezogen werden.

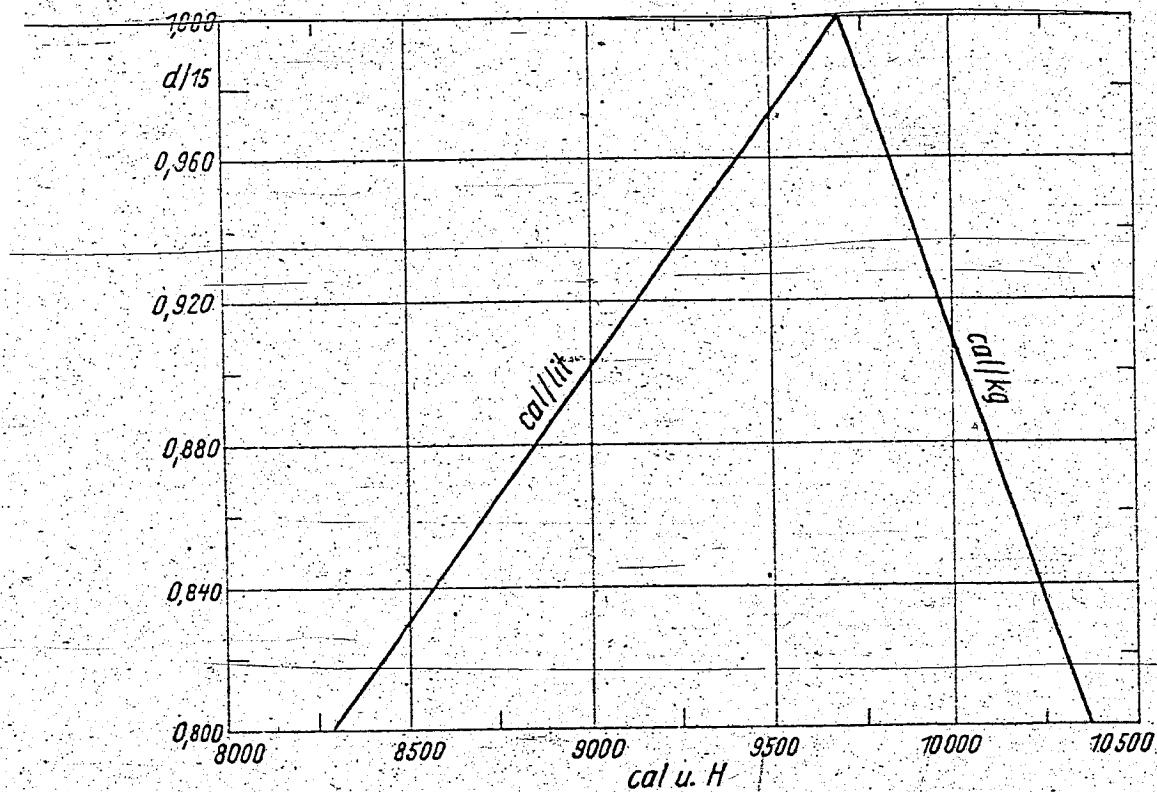


Abb. 28. Heizwert (cal/lit bzw. cal/kg) von Schwerkraftstoffen

SCHWEFELGEHALT

Der Schwefelgehalt soll in Schwerkraftstoffen nicht über 1 % betragen. Die Formen des aktiven sowie indifferenten Schwefels sowie die Methoden zu ihrer Bestimmung wurden im Abschnitt über Ottokraftstoffe bereits beschrieben. Hammerich (Öl u. Kohle 1938, 855) vertritt neuerdings die Ansicht, daß von einer Prüfung auf korrosiven Schwefel mittels der Kupferstreifenmethode Abstand genommen werden könne, da Betriebsstörungen nicht bekanntgeworden sind, die zur Einführung einer derartigen Probe Anlaß geben. Auch scheint es durchaus nicht zuzutreffen, daß die Verbrennung der Schwefelprodukte in Schwerkraftstoffen den lästigen Geruch der Auspuffgase noch merklich verschlechtert.

15 KORROSION

Die Korrosion von Schwerkraftstoffen, insbesondere der Schwelteerverarbeitung, ist in erster Linie auf Sauerstoffverbindungen mit Säurecharakter, also auf die sog. „Kreosote“ zurückzuführen. Von Kreosoten werden verzinkte Emballagen erheblich angegriffen, weshalb der Prüfung der Korrosionswirkung gegenüber Zink im Vordergrund des Interesses steht.

Nach der von Hammerich (Öl u. Kohle 1938, 539) zur Normung vorgeschlagenen Prüfweise wird ein Zinkstreifen (Raffinade-Zink mit über 99 % Zn, 0,5—1 % Pb, unter 0,2 % Restmetalle) mit den Abmessungen 100 : 10 : (0,5—1) mm mit Schmirgelleinen 00 abgerieben und sodann mit einem Wattebausch kräftig gesäubert, der mit Benzol-Alkohol 1 : 1 getränkt ist. Nach viertelstündigem Trocknen bei 105° C wird gewogen. Nun setzt man die Dieselkraftstoffprobe mit dem Zinkstreifen in die (S. 93 beschriebene) Heinze-Marder'sche Korrosionsbombe ein, erhält durch 24 Stunden auf 100+1° C, entfernt nach Abkühlung von der Zinkoberfläche die durch etwaigen Säureangriff gebildeten Krusten von Zinksalzen und Zinknaphthenaten durch kräftiges Abreiben mit dem benzolgetränkten Wattebausch und wiegt nach abermaligem Trocknen bei 105° C. Es empfiehlt sich die Durchführung einer Doppelprobe und das arithmetische Mittel der festgestellten Gewichtsverluste. Die dabei durchschnittlich zu beobachtenden Korrosionen liegen zwischen 0 und 40 mg, doch gilt ein Schwerkraftstoff bereits dann als korrosiv, wenn die Gewichtsabnahme mehr als 4 mg beträgt. Solche Korrosionen sind nicht nur bei kreosothaltigen Teerölen, sondern auch bei sauren Dieselölen der Erdölverarbeitung, insbesondere bei Spalt-Dieselölen, zu erwarten.

Neutralisationszahl

Die Bestimmung der Neutralisationszahl (früher „Säurezahl“) läuft aber, wie die Erfahrung zeigt, dem Korrosionstest gegenüber Zink mit ihren Werten nicht parallel. — Die Neutralisationszahl gibt die Anzahl mg Kaliumhydroxyd an, die bei Zimmertemperatur nötig sind, um die freien Säuren, die etwa in 1 g Öl oder Betriebsstoff enthalten sind, zu neutralisieren. Zu diesem Zwecke werden, entsprechend der Vorschrift DIN, DVM 3658, 2 bis 10 g Dieselöl in einen Baader-Kolben eingewogen und mit der 5—10fachen Menge eines 2 : 1 Benzol-Alkohol-Gemisches versetzt, worauf man 2 ccm einer 2prozentigen Alkaliblauf-6B-Lösung hinzufügt und unter Schwenken des Kolbeninhaltes möglichst rasch mit n/10 alkoholischer Kalilauge von Blau auf Rot titriert. Nebenher führt man einen sog. „Blindversuch“ aus, d. h. den gleichen Ansatz ohne Öl-Einwaage, und die Neutralisationszahl berechnet sich dann:

$$NZ = (a - b) \cdot 5,611 / G$$

In der Formel bedeuten: a die ccm Kalilauge beim Hauptversuch, b die ccm Kalilauge beim Blindversuch, G ist die Öleinwaage in Gramm und 5,611 der Titer der n/10 Kalilauge.

Bei Dieselkraftstoffen ist eine NZ bis 1 zugelassen, doch gelten solcher Kraftstoffe, insbesondere Herkunft Teer, als nicht mehr hinlänglich lagerungsfähig, so daß normalerweise eine NZ von 0,4 nicht überschritten werden soll.

LAGERUNGSBESTÄNDIGKEIT UND MISCHBARKEIT

Erdöl-Dieselkraftstoffe ändern sich in den üblichen Kennzahlen innerhalb Jahresfrist so wenig wahrnehmbar, daß man sie als praktisch lagerbeständig bezeichnen kann. Anders ist dies bei Braunkohlendieselölen (Heinze u. Marder, Brennstoff-Chemie 1937, 117) im Wichtebereich 0,880—0,930, die nach einem Jahr eine Wichtezunahme von 0,003 bis 0,006 und eine Cetenzahl-senkung von 2 bis 3 Einheiten aufweisen. Damit aber tritt ein stationärer Zustand ein, sobald nämlich die ungesättigten Kohlenwasserstoffe in Dieselölen sich stabilisiert haben.

Erdöl-Dieselkraftstoff und Kogasin II sind praktisch asphaltfrei — nur naphthenbasierte und besonders asphaltbasierte Erdöl-Schwerkraftstoffe zeigen 0,01—0,03 % Asphalt und nach einjähriger Lagerung 0,03 bis 0,05 % Asphalt. Braunkohlenteer-Dieselöle zeigen als Raffinate von vornherein 0,02 bis 0,03 % Asphalt und altern dann innerhalb Jahresfrist auf 0,04 bis 0,10 % Asphalt, ungereinigte Teeröle aber haben 0,1 bis 0,5 % Asphalt. Bei Mischungen von Schwerkraftstoffen, insbesondere wesensverschiedener Art, wie Braunkohlenöl oder gar Steinkohlenöl und Kogasin, tritt vermehrte Bildung von normalbenzin-unlöslichem Hartasphalt auf. Die stärksten Fällungen bilden die zu Asphalt niederschlag neigenden Dieselöle im Gemisch mit stark paraffinbasierten Kraftstoffen. Eine einfache Arbeitsweise zur Bestimmung der Lagerfähigkeit und Mischbarkeit von Dieselkraftstoffen stammt von Marder (Öl u. Kohle 1937, 1162); sie besteht darin, den zu prüfenden Kraftstoff mit großem Überschuß an Kogasin zu versetzen und den nach 24 Stunden entstandenen Niederschlag, den sog. „maximalen Fällungswert“ in Gewichtsprozenten als Maßstab dieser Eigenschaften zu verwenden. Dem Marder'schen Vorschlag gemäß sollen 5 g Prüföl in 200 ccm Kogasin II nach 24 Stunden bei Zimmertemperatur nicht mehr als 0,3 % Niederschlag absetzen.

In diesem Zusammenhang scheint ein Hinweis auf die Arbeiten Kölbels (Öl u. Kohle 1938, 1042) geboten, der sich mit Mischdieselkraftstoffen aus Steinkohlenteeröl und Kogasin beschäftigt. Steinkohlenteeröle, die in ihrer Zündwilligkeit bekannt unbefriedigend und als Treibstoff für schnelllaufende Kraftfahrzeugdieselmotoren unbrauchbar sind, können im Verschnitt mit Kogasin wesentlich verbessert werden; es ergibt sich nämlich:

Steinkohlenöl CeZ 20 mit 10 % Kogasin II liefert Treiböl mit	CeZ 30
„ 20 % „ „ „ „	CeZ 40
„ 30 % „ „ „ „	CeZ 52
„ 40 % „ „ „ „	CeZ 63
„ 50 % „ „ „ „	CeZ 74

Kölbel hat in der Rheinpreußen A. G. ein Verfahren entwickelt, das mit großem Vorteil das selektive Lösevermögen bzw. die ausgeprägte Eigenschaft der Kogasine, aus asphaltreichen Ölen den Asphalt auszufällen, praktisch anwendet. Während ein unraffiniertes Gemisch gleicher Teile von Steinkohlenteeröl und Kogasin in einem Beispielsfalle eine Verkokungsneigung von 0,743 % an benzinunlöslichen Stoffen (nach Hagemann u. Hammerich) aufweist, davon 0,376 % Koks und 0,365 % Asphalt, zeigt ein zweckmäßig geläutertes Teeröl-Kogasingemisch nur eine Verkokungsneigung von 0,42 % und im übrigen folgende Kennzahlen: d 0,860, SKZ 260, CeZ 82, Fmp. 94°C , Visk. 1,2E/20 und Stp. -20°C , erscheint also als durchaus brauchbarer Dieselkraftstoff von zudem guter Lagerbeständigkeit.

7 DER FLAMMPUNKT

Die in früherer Zeit erlassene Vorschrift, wonach die untere Grenze des Flammpunktes von Schwerkraftstoffen mit 66°C angegeben wird, hat lediglich zolltechnische, aber nicht technische Bedeutung. Die Verbrennungs- und Zündeigenschaften von Dieselölen haben mit Flammpunkt und Brennpunkt keinerlei Zusammenhang. Der Flammpunkt von Dieselkraftstoffen kann (insbesondere bei Verschnitten zur Erhöhung der Kältefestigkeit) auch bei 30°C und tiefer liegen.

Der Flammpunktbestimmung von Schwerkraftstoffen dient in erster Linie der sog. geschlossene Tester von Pensky-Martens, bei dem der Tiegel mit dem Prüfol abgedeckt ist und die Zündversuche durch einen automatisch gesteuerten Schlitz erfolgen. Das Erhitzen des Tiegels erfolgt auch nicht unmittelbar; zwei glockenförmig ausgebildete Schirme decken die Heizquelle nach unten zu ab und erhalten zwischen sich einen Luftmantel als Wärmeübertrager. — Beim offenen Flammpunktprüfer nach Marcusson wird bekanntlich ein offener Tiegel über einem Sandbad erhitzt. Die Flammpunkte von Schwerkraftstoffen werden deshalb im offenen Flammpunktgerät um 12 bis 20°C höher befunden als im geschlossenen Pensky-Martens-Apparat. — Der Brennpunkt, also die Temperatur, bei der der einmal künstlich entzündete Schwerkraftstoff von selbst weiterbrennt, liegt um durchschnittlich 30 bis 40°C höher als die Entflammungstemperatur.

18 DIE KONSTITUTION

Es ist dargestellt worden, daß die Erforschung der Konstitution von Benzin-Kohlenwasserstoffen außergewöhnlichen Schwierigkeiten begegnet und daß

man noch weit davon entfernt ist, in diesen Dingen klar zu sehen und klare Zusammenhänge zwischen Gefüge und motorischem Verhalten herzustellen. Diese Feststellungen gelten in nicht vermindertem Maße von dem wirren Gemisch höhermolekularer Kohlenwasserstoffe und Begleitstoffe, welche die Dieselkraftstoffe zusammensetzen. Fraktionierte Destillation und Lösemittelverfahren sind nicht geeignet, klare Trennungen zu schaffen; wir kennen das Spiel gegenseitiger Löslichkeit dieser Stoffe, kennen die Erscheinungen der Azeotropie, der Vergesellschaftung von Molekülen (Assoziation) und anderem mehr und haben einstweilen nicht die Mittel eindeutiger Trennmethode. So sind die Kennzahlen, mit denen wir diese Produkte erfassen, Querschnitte durch deren Wesen, die uns einen beiläufigen, manchmal oft sehr beiläufigen Überblick, nicht aber den wünschenswerten Einblick gewährt.

Die Kohlenwasserstoffgruppen

Es ist kein Zweifel darüber gelassen worden, daß die Analysierung von Benzenen und die Gruppentrennung in Paraffine, ungesättigte Kohlenwasserstoffe, Naphthene und Aromaten mit Hilfe von Schwefelsäure und der Anilinpunktbestimmung von problematischem Wert ist. Bei den höhermolekularen Kohlenwasserstoffen im Siedebereich der Dieselöle ist die Streuung der Resultate noch ungleich größer; die Schwefelsäure hält bei diesen viskoseren Kohlenwasserstoffen nicht nur diejenigen Bestandteile fest, mit denen sie chemisch eindeutig reagiert, so daß man überschlägig annehmen kann, daß die Gruppenbestimmung der Aromaten und ungesättigten Kohlenwasserstoffe nach diesem Verfahren stets zu hohe Werte ergibt. Aus diesem Grunde wird in weitesten Kreisen die an früherer Stelle beschriebene Schwefelsäuremethode zur beiläufigen Mengenfeststellung von Aromaten und ungesättigten Kohlenwasserstoffen für Dieselöle überhaupt abgelehnt. Damit aber verfällt auch der weitere Analysengang der Bestimmung von Naphthenen und Paraffinen der Undurchführbarkeit.

Der Anilinpunkt

Hingegen hat es den Anschein, als ob der Anilinpunkt, d. h. die Lösungstemperatur von Dieselölen in Anilin, ein besseres Kriterium abgibt. Die reinen Aromaten und ihre Homologen sind auch unter Zimmertemperatur anilinlöslich, die Paraffine hingegen zeigen einen relativ hohen Anilinpunkt, der mit ihrem Siedepunkt und Molekulargewicht ansteigt. Naphthene und insbesondere Olefine und Cyklo-Olefine nehmen eine Mittelstellung ein, was unverkennbar ist, wenn man die in Zahlentafel 26 enthaltenen Anilinpunkte reiner Kohlenwasserstoffe gegenüber der Molekulargröße in ein Diagramm einträgt. Es dürfte aber zu weit gehen, bei Dieselkraftstoffen durch Rechnen mit einem sog. Anilinpunkt-Koeffizienten auf den Anteil

an Naphthenen und Aromaten mengenmäßig zu schließen. Sachanen und Wirabianz (Petrol. 1929, 867 u. Erdöl u. Teer 1933, 170) bezeichnen als Anilinpunkt-Koeffizienten jene Prozentmenge an Naphthenen oder Aromaten, die gegenüber Paraffinen eine Anilinpunktsenkung von 1°C bewirkt; sie geben im Siedebereich der Dieselöle an, daß einer AP-Senkung von 1°C ungefähr eine Menge von 5 % Naphthenen bzw. 1,5 bis 1,8 % Aromaten entspreche. Griffith u. Hollings (IPT 1933, 701) sind allerdings der Ansicht, daß 1°C AP-Differenz nur einem Gehalt von 2,5 % Naphthenen gleichkomme, so daß man sich das Rechnen vorerst noch füglich sparen kann, dies um so mehr, als die Olefine nicht berücksichtigt werden und der Maßstab für Produkte der Synthese noch vollends fehlt. In Zahlentafel 44 sind für den Molekularbereich C_9 bis C_{20} die Anilinpunkte reiner Kohlenwasserstoffe angegeben in Gegenüberstellung zu den komplementären Anilinpunkten aus Fraktionen eines Dieselöls mittlerer Güte.

Zahlentafel 44
Anilinpunkte im Molekularbereich C_9 bis C_{20}

	Molekulargroße, Anzahl der C-Atome											
	C_9	C_{10}	C_{11}	C_{12}	C_{13}	C_{14}	C_{15}	C_{16}	C_{17}	C_{18}	C_{19}	C_{20}
Reine Kohlenwasserstoffe:												
Paraffine	75	78	81	84	87	90	93	96	99	102	105	108
Naphthene	53	57	61	65	70	74	79	83	87	92	97	101
Olefine	39	44	48	53	58	63	68	73	78	83	88	93
α Methylnaphtalin			—18									
Cyklo-Olefine	28	34	40	46	52	58						
Dieselöl	58	59	61	64	67	71	75	79	83	88	94	100

Der Aufstellung soll lediglich entnommen werden, daß es im Mischgefüge der Kohlenwasserstoffe, welche Dieselöle zusammensetzen, kaum möglich sein wird; ohne genauere Kenntnisse der Materie, also lediglich mit Differenzen in der Anilinlöslichkeit zu rechnen und daraus auf die beiläufige Zusammensetzung zu schließen. Sicher ist, daß bei niederen Anilinpunkten von Dieselkraftstoffen, so insbesondere bei Schwelteerölen, sich in erster Linie die aromatischen Kohlenwasserstoffe zum Ausdruck bringen, während man über die Natur und die Struktur höherer „Naphthene“ viel zu wenig weiß, um sie zahlenmäßig in Rechnung stellen zu können. In Zahlentafel 45 ist deshalb, als Ergebnis zahlloser praktischer Messungen, der Versuch gemacht, den Anilinpunkt von Dieselkraftstoffen zum beiläufigen Gehalt derselben an Aromaten und ungesättigten Kohlenwasserstoffen ins Verhältnis zu setzen. Die beige klammerten Zeichen () bedeuten: B = Braunkohlen-Schwelteeröle, H = hydrierte Öle, E = Erdöl-Dieselkraftstoffe und K = Kogasin.

Zahlentafel 45

Anilinpunkt (AP) und Aromaten mit Ungesättigten (% A+U) in Dieselkraftstoffen (B, H, E, K)

AP °C	20	25	30	35	40
% A+U	67—80% (B)	63—76% (B)	58—72% (B)	53—68% (B)	48—63% (H)
AP °C	45	50	55	60	65
% A+U	42—58% (H)	38—53% (H)	32—46% (H)	26—40% (H)	20—33% (E)
AP °C	70	75	80	95	
% A+U	14—27% (E)	6—20% (E)	0—14% (E)	15—25% Olefine (K)	

Abb. 29 stellt den Versuch des Verfassers dar, zwischen dem Anilinpunkt, der Refraktion bzw. Dichte, dem Siedequerschnitt und der Cetanzahl (errechnet nach Marder) für übliche Dieselkraftstoffe des Handels ein beiläufiges Verhältnis herzustellen. Die Anwendung dieses Diagramms macht aber die übliche Engler- oder ASTM-Fraktionierung des Dieselöles zur Voraussetzung und die Bestimmung des Siedequerschnittes (SQ) sowie der Refraktion ($n_D/20$) in den einzelnen Siedeabschnitten. Es genügt nicht, die Siedekennzahl, die Refraktion oder den Anilinpunkt des zu untersuchenden Dieselöls als breiten Querschnitt zu verwenden, denn der Verfasser hat das Diagramm dadurch entwickelt, daß er bei Fraktionierung verschiedenartiger Dieselkraftstoffe in den Siedeabschnitten derselben Siedequerschnitt, Refraktion und Anilinpunkt durch Messung feststellte. In das Liniennetz, das sich dadurch ergibt, ist dann gestrichelt die Kurvenschar der Cetanzahlen, gerechnet nach Marder (s. S. 189 u. 191) eingetragen. Für die Gesamtmenge des Dieselkraftstoffes errechnet man dann die gewünschten Kennzahlen: Cetanzahl oder Anilinpunkt, als arithmetisches Mittel aus den Fraktionen.

(c) Die Elementaranalyse

Bei eingehender Analysierung von Dieselölen bedient man sich auch der Elementaranalyse. Kohlenwasserstoffe werden durch vollkommene Verbrennung in Kohlendioxyd und Wasserdampf umgesetzt, und diese Verbrennungsanalyse läßt sich quantitativ gestalten, wenn man den Wasserdampf in wasserfreiem Chlorcalcium und die Kohlensäure in Kalilauge absorbiert. Zu diesem Zwecke verbringt man die jeweilige in ein Platin- oder Porzellanschiffchen eingewogene Ölmenge in ein mit Mangandioxyd gefülltes Quarzrohr und erhitzt unter Durchleiten eines mit 4 Blasen je Minute geregelten Sauerstoffstromes so lange, bis alles Öl aus dem Schiffchen verflüchtigt und restlos über dem Braunsteinpulver verbrannt erscheint. Die Menge an gebildetem Verbrennungswasser und Kohlendioxyd bestimmt man als Gewichtszunahme der für sie benutzten Absorptionsgefäße (Chlorcalcium-Röhrchen und Kaliapparat), und es errechnet sich dann:

$$\% \text{ C} = \text{gefundenes CO}_2 \text{ mal } 300 / \text{Substanz mal } 11$$

$$\% \text{ H} = \text{gefundenenes H}_2\text{O mal } 201,52 / \text{Substanz mal } 18,0152.$$

Bei der Analyse schwefelhaltiger Kohlenwasserstofföle muß Vorsorge getroffen werden, daß das SO_2 in einer Zone kälteren MnO_2 vollkommen zurückgehalten wird, um die Werte für C und H nicht fälschlich zu erhöhen. Etwa vorhandener Sauerstoff in kreosothaltigen Dieselölen muß durch Hydrierung aus dem gebildeten Verbrennungswasser festgestellt werden.

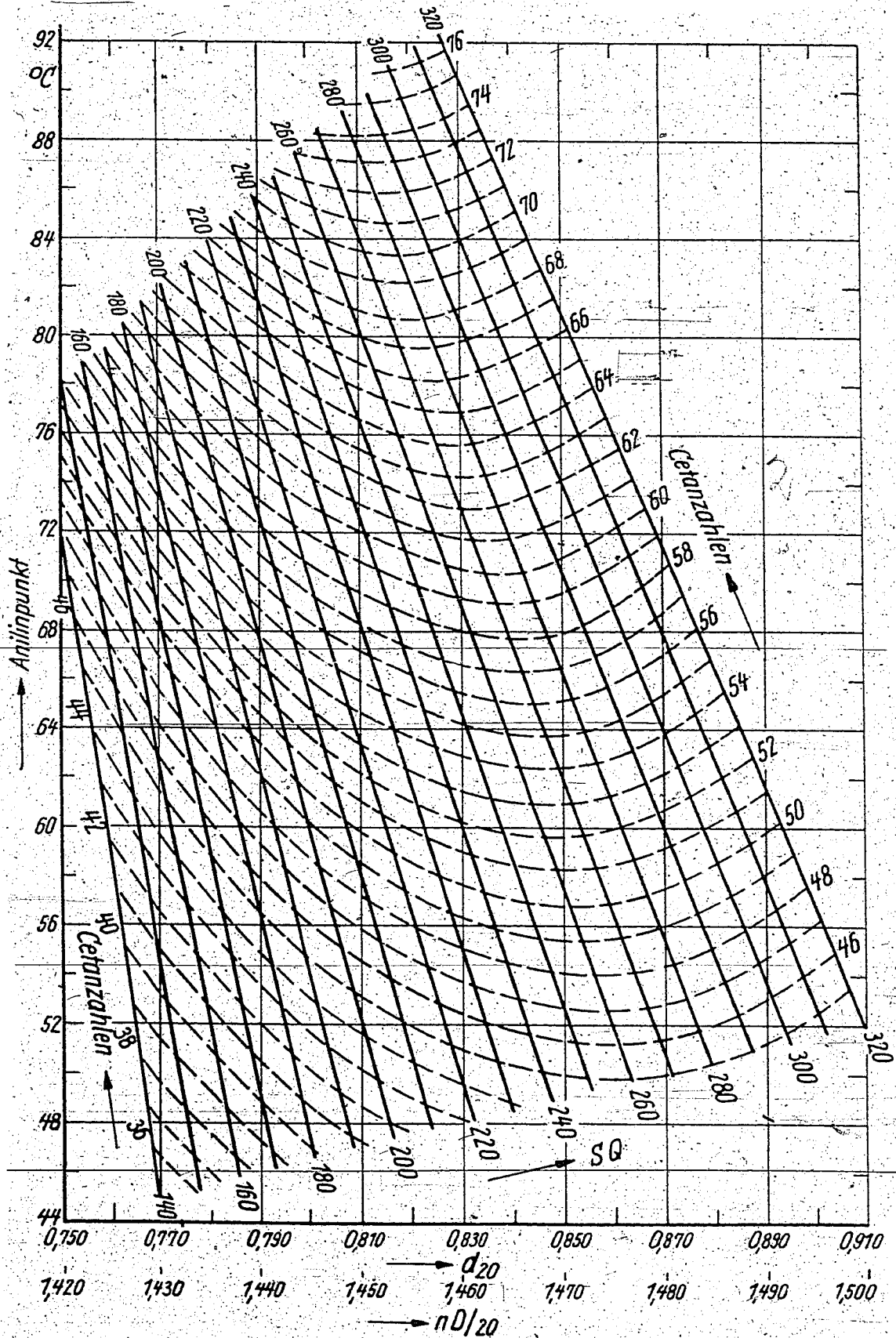


Abb. 29. Beziehungen: Siedequerschnitt (SQ) — Anilinpunkt — Refraktion Dichte und Cetanzahl nach Marder bei Fraktionierung von Dieselkraftstoffen (nach Kadmer)

Um nun zur Feststellung von Querschnitts-Formeln zu gelangen, dividiert man zunächst die gefundenen Werte durch die Atomgewichte, also % C: 12 und % H: 1, und wenn man weiter das C: H-Verhältnis zu erfahren wünscht, so bezieht man zweckmäßig H auf C = 1 und kann dann auch unschwer die allgemeine Brutto-Formel $C_n H_{2n-xn}$ ermitteln. Als Beispiel diene: Ein Dieselkraftstoff wurde durch Verbrennungsanalyse zu 86,61 % C und 13,08 % H bestimmt. Dividiert man durch die Atomgewichte, so erhält man für C = $86,61 : 12 = 7,22$, für H = $13,08 : 1 = 13,08$. Bezieht man nun auf C = 1, so ist das Verhältnis C: H = $7,22 : 13,08 = 1 : 1,814$ und die Bruttoformel $C_n H_{2n-xn}$ bekommt für x den Wert $2 - 1,814$, also 0,186. Die Bruttoformel in wahrer Größe benötigt die Kenntnis des mittleren Molekulargewichtes M, und eine einfache Überlegung für Kohlenwasserstofföle $C_n H_y$ ergibt die Berechnungsformeln:

$$M = 12n + y; y = h \cdot n; y = 2n - xn = n(2 - x); h = 2 - x.$$

Hat das zum Beispiel gewählte Dieselöl der Erdölverarbeitung ein Molekulargewicht M von 202, so ergibt sich: $M = 12n + y = 12n + 1,814n = 13,814n$; $202 = 13,814n$; $n = 12,95$; $y = 1,814 \cdot 12,95 = 23,5$. Der Dieselkraftstoff hat also die Bruttoformel $C_{21,95} H_{23,5}$ oder $C_n H_{2n-2,1}$.

Das Molekulargewicht

Bei Bestimmung des Molekulargewichtes von Dieselkraftstoffen muß man sich darüber klar sein, daß man nicht das Molekulargewicht eines Einzelwesens von einem Kohlenwasserstoff bestimmt, sondern einen Querschnitt durch das Mischgefüge zahlloser Kohlenwasserstoffe, wie denn alle Kennzahlen derartiger Produkte Querschnittsmerkmale und nicht Kennzeichen im uneingeschränkten Sinne des Wortes sind. Zur Bestimmung dieses mittleren Molekulargewichtes wird man sich zumeist der ebullioskopischen Methode (n. Beckmann), der Siedepunktserhöhung eines Lösungsmittels (Benzol) durch die darin aufgelöste Substanz (Dieselöl) bedienen. Dieses Verfahren ist in Ostwald-Luther, Physikochemische Messungen (5. Aufl., 1931, S. 392) beschrieben. Das mittlere Molekulargewicht von Dieselkraftstoffen bewegt sich um $M = 200$, d. h. es ist Querschnitt aus einem Molekulargewichtsbereich von 125 bis 275. Es ist durchaus fraglich, ob man den Querschnitt einer derart beträchtlichen Wertspanne in Berechnungen einführen darf, die einigermassen Anspruch auf Gültigkeit beanspruchen; zweckvoller ist es, die einzelnen Siedeabschnitte, d. h. die üblichen Fraktionen von Schwerkraftstoffen mit diesen Mitteln zu erfassen und zu Vergleich zu stellen.

Die Oberflächenspannung

Als Maß der Oberflächenspannung von Flüssigkeiten gegenüber Luft, d. h. als Maß der Kraft, welche die freie Flüssigkeitsoberfläche zu vermindern sucht, nimmt man das Gewicht der Flüssigkeitsmenge (mg), die in einer Kapillare

entgegen der Schwerkraft emporsteigt. Die Messung der Oberflächenspannung Öl/Luft erfolgt zweckmäßig und mit hinlänglicher Genauigkeit im Steighöhenmeßgerät mit hängendem Niveau, das von Ubbelohde entwickelt wurde. Die Oberflächenspannung γ in mg/mm berechnet sich nach der Formel

$$\gamma = r \cdot d \cdot h / 2 \text{ (mg/mm)}$$

worin bedeuten: r der Radius der Kapillare in mm, d die Wichte der untersuchten Flüssigkeit in der mit ihrem Dampf gesättigten Luft in g/cm^3 (bei der jeweiligen Versuchstemperatur t) und h die korrigierte Steighöhe. Soll die Oberflächenspannung in dyn/cm zum Ausdruck kommen, so ist der Wert nach obiger Formel mit 9,81 zu multiplizieren. Die Oberflächenspannung ist in höchstem Maße temperaturabhängig; die Werte für γ betragen im Dichtebereich der Erdöl-Dieselmkraftstoffe 24—29 dyn/cm , für die spezifisch schwereren Braunkohlen-Dieselöle zumeist 28—31 dyn/cm . Die Temperaturabhängigkeit der Oberflächenspannung verläuft etwa parallel den Werten: 28 dyn/cm bei 20°C = 25,3 dyn/cm bei 50°C = 21,3 dyn/cm bei 100°C , so daß man mit einer Temperaturkorrektur von 0,084 dyn/cm je $^\circ\text{C}$ rechnen muß.

Der Parachor

Der Begriff und die Bedeutung des sog. „Parachor“ wurden bereits (vgl. S. 111) dargestellt. Zwischen der Wichte und dem spezifischen Parachor im Siedebereich der Dieselmkraftstoffe läßt sich die in Zahlentafel 46 enthaltene beiläufige Beziehung aufstellen.

Zahlentafel 46
Spez. Parachor und Wichte von Dieselmölen

Wichte $d/20$	Spez. Parachor	Wichte $d/20$	Spez. Parachor
0,810	2,843—2,870	0,880	2,630—2,650
0,820	2,806—2,834	0,890	2,610—2,630
0,830	2,774—2,800	0,900	2,594—2,609
0,840	2,740—2,766	0,910	2,578—2,593
0,850	2,710—2,733	0,920	2,565—2,580
0,860	2,680—2,702	0,930	2,553—2,568
0,870	2,652—2,673		

Heinze und Marder (Brennstoff Chem. 1935, 286 und Öl u. Kohle 1935, 724 und Deutsche Krafftahrtforschung, VDI 1938, Heft 7) suchen nun zwischen spez. Parachor und der Zündwilligkeit von Dieselmkraftstoffen Zusammenhänge, versäumen aber nicht, dieses Verhältnis von einer dritten Größe, nämlich der Molekulargröße, abhängig zu machen, wobei als Querschnitt derselben entweder das mittlere Molekulargewicht oder die Siedekennziffer genommen wird. Tatsächlich besteht zwischen mittlerem Molekulargewicht und der Siedekennziffer von üblichen Dieselmkraftstoffen ein beiläufiger Zusammenhang, der mit der Beziehung von Molekulargewicht und Siede-

punkten wohl definierter Kettenkohlenwasserstoffe nahezu zur Deckung kommt. Für Dieselöle als Kohlenwasserstoffgemische gilt die in Zahlentafel 47 enthaltene Relation.

Zahlentafel 47

Mittleres Molekulargewicht und Siedekennziffer von Dieselölen

Mittl. Mol.-Gew.	190	200	210	220	230	240	250	260
SKZ.	240	255	267	277	287	296	305	313

Zu beanstanden ist bei Verwendung dieser beiden Querschnitts-Kennzahlen nur, daß das Mittel von Werten genommen wird, deren Anfangs- und Endpunkte viel zu weit voneinander entfernt liegen, und dies gilt offensichtlich für die Kennzahlen mMG und SKZ in gleicher Weise.

Die Refraktion

In Zahlentafel 29 ist die Beziehung zwischen Siedelage und Refraktion von Benzinen angegeben worden; tatsächlich zentrieren sich bei den Benzinen die beobachteten Refraktionen in den einzelnen Siedeabschnitten sehr um das Mittel der angegebenen Grenzwerte. Die Beziehung: Siedelage — Refraktion setzt sich naturgemäß bei den Dieselkraftstoffen fort, doch muß bemerkt werden, daß hier die gefundenen Werte nun tatsächlich im angegebenen Bereich streuen und sich nicht mehr um das Mittel häufen, besonders, wenn man die Produkte der Leuna- und der Fischer-Tropsch-Synthese einbezieht. Zahlentafel 48 zeigt die bestehenden Verhältnisse bei Dieselkraftstoffen.

Zahlentafel 48

Siedelage und Refraktion von Dieselkraftstoffen

Siedeabschnitt	Refraktion	Siedeabschnitt	Refraktion	Siedeabschnitt	Refraktion
150° C	1,428—1,440	220° C	1,449—1,461	290° C	1,470—1,485
160° C	1,431—1,443	230° C	1,452—1,464	300° C	1,473—1,489
170° C	1,434—1,446	240° C	1,455—1,468	320° C	1,482—1,499
180° C	1,437—1,449	250° C	1,458—1,471	340° C	1,485—1,502
190° C	1,440—1,452	260° C	1,461—1,475	360° C	1,491—1,510
200° C	1,443—1,455	270° C	1,464—1,478		
210° C	1,446—1,458	280° C	1,467—1,482		

Selbstverständlich setzt sich auch die Beziehung zwischen Dichte und Refraktion von Dieselkraftstoffen in linearer Richtung fort.

Zahlentafel 49a

Wichte und Refraktion von Dieselkraftstoffen

d/20	nD/20	d/20	nD/20	d/20	nD/20
0,800	1,442—1,456	0,850	1,470—1,484	0,900	1,497—1,510
0,810	1,447—1,460	0,860	1,475—1,490	0,910	1,502—1,515
0,820	1,453—1,467	0,870	1,481—1,495	0,920	1,507—1,520
0,830	1,459—1,473	0,880	1,487—1,502	0,930	1,512—1,525
0,840	1,464—1,478	0,890	1,492—1,506		

Die Refraktionswerte reiner Kohlenwasserstoffe sind in Zahlentafel 42 enthalten, soweit sie im Siedebereich der Dieselmotortreibstoffe liegen; es ist in diesem Zusammenhang nicht uninteressant, bei den reinen Kohlenwasserstoffen (Ketten- und Ringkohlenwasserstoffen) das Verhältnis Wichte—Refraktion nebenherzustellen, wie dies in Zahlentafel 49b geschehen ist.

Zahlentafel 49b

d/20	0,760	0,780	0,800	0,820	0,840	0,860	0,880
nD/20	1,425	1,435	1,445	1,455	1,465	1,475	1,485
d/20	0,900	0,920	0,940	0,960	0,980	1,000	1,020
nD/20	1,495	1,505	1,520	1,535	1,550	1,580	1,610

Die Ring-Analyse

Vlugter, Waterman und van Westen (IPT 1935, 661) haben mit Hilfe ihrer sog. „Ring-Analyse“ versucht, quantitativ Einblick in das Mischgefüge der Mineralöle zu erhalten. Kreulen (IPT 1937, 253) wendet die „Ring-Analyse“ zur Konstitutionserforschung der Dieselmotortreibstoffe an, muß aber zugeben, daß sich zum Zündverhalten derselben nur näherungsweise Beziehungen herstellen lassen. Zur Errechnung der Zusammensetzung von Ölen nach der Ring-Analyse benötigt man die Wichte derselben, die Refraktion, den Anilinpunkt und das mittlere Molekulargewicht. Aus einem Diagramm entnimmt man die Anilinpunkt-Korrekturen für das durch gedachte Hydrierung völlig entaromatisierte Öl und schließt mit Hilfe einiger einfacher Rechnungen auf den Prozentsatz an Naphthenen, aromatischen Ringen und paraffinischen Seitenketten.

Der Dieselindex

Der Dieselindex (nach Becker u. Fischer) D. I. ist das Produkt aus Anilinpunkt (° F) mal API-Dichte, dividiert durch 100, also:

$$D. I. = AP \cdot (API) / 100.$$

Immer wieder ist diese willkürliche Kennzahl zum Zündverhalten von Dieselmotortreibstoffen ins Verhältnis gesetzt worden, mit dem Erfolg, daß gewisse Zusammenhänge unverkennbar sind, wie denn schon der Anilinpunkt für sich als Ausdruck der inneren Natur von Dieselölen mit deren Zündverhalten in Zusammenhang gebracht werden kann. Rothe (Diss. T. H. München 1937) empfiehlt an der Stelle des Dieselindex die Anilinpunkt-Dichte Konstante d. h. den Quotienten aus Anilinpunkt (° C): Wichte (g/ccm) und damit einen Ausdruck, der unbelastet ist von der Hausnummern-Skala der amerikanischen API-Dichte. Erdöl-Dieselmotortreibstoffe zeigen Dieselindex 48—60 bzw. AP/d 68—88, Schmelteeröle D. I. 20—40 bzw. AP/d 30—50, hydrierte Teeröle D. I. 30—50 und Kogasine D. I. 100—110.

Es wird kaum gelingen, durch eine einzige Wertzahl oder Kennzahl der geschilderten Art eine brauchbare Beziehung zum Zündverhalten von Dieselmotortreibstoffen herzustellen, sofern diese Wertzahl nicht mehrere Wesens-

eigentümlichkeiten sinnvoll und im richtigen Verhältnis in sich vereinigt. Beim Parachor sind Oberflächenspannung, Dichte und Molekulargröße zum Ausdruck gebracht, beim Dieselindex Anilinlöslichkeit und Dichte, aber es scheint, als ob auch diese Wertzahlen anteilmäßig noch durch andere Werte korrigiert werden müssen, um brauchbare Relationen zum Zündverhalten herzustellen. Umgekehrt muß darauf aufmerksam gemacht werden, daß gerade in der Chemie der Kohlenwasserstoffe nicht alles errechnet werden kann, und daß Berechnungen überall da unterbleiben sollen, wo sie nicht stimmen.

19 DAS MOTORISCHE VERHALTEN

1. Der Zündverzug

Die Verbrennung im Dieselmotor wird als Gleichdruckprozeß gekennzeichnet und derselbe hat theoretisch zur Voraussetzung, daß der Kraftstoff möglichst zugleich mit der Einspritzung zur Verbrennung gelangt. Tatsächlich ist dies nicht der Fall; es verstreicht gewisse Zeit, bis der Kraftstoff nach erfolgter Einspritzung zündet, und diese Zeitspanne, die für die Eignung eines Kraftstoffes im Dieselmotor charakteristisch ist, wird als Zündverzug bezeichnet. Je größer der Zündverzug, desto schlechter der Dieselkraftstoff; diese Faustregel gilt mit der Einschränkung, daß auf den Zündverzug auch Bauart und Betriebsbedingungen des Motors Einfluß nehmen können.

In Abb. 30 ist schematisch der Druckverlauf im Dieselmotor dargestellt. A bezeichnet den Zeitpunkt der Einspritzung des Brennstoffes, B die erste Entzündung, C die Hauptverbrennung und damit die Drucksteigerung bei kloppfreiem Betrieb über die Kompression der Luft (35—38 atü) hinaus und D das dabei erreichte Druckmaximum. Den Kolbenweg von A nach C bzw. den Winkel der Kurbeldrehung, der diesem Kolbenweg entspricht, bezeichnet man im Beispielsfalle als den Zündverzug der kloppfreien Dieselöl-Verbrennung und die schraffierte Fläche CDG stellt die Arbeitsleistung bei kloppfreier Verbrennung dar. Verzögert sich indessen die Zündung von A bis K_0 , so erfolgt unter steilem Druckanstieg und Druckspitze in KZ eine schlagartige, eben klopfende Verbrennung, und es ist in der Skizze (übertrieben dargestellt) ersichtlich, daß die Arbeitsleistung der klopfenden Verbrennung K_0K_1H geringer ist als die einer kloppfreien Verbrennung CDG. In eben demselben Maße ist der Zündverzug $Z' = A-K_0$ bei klopfender Verbrennung größer geworden als bei kloppfreier Verbrennung: $Z = A-C$. Man kann auch sagen, daß je steiler der Druckanstieg C—D bzw. K_0-K_1 erfolgt, desto größer ist der mit der Waagerechten gebildete Winkel α bzw. α' und desto härter, rauher, schließlich klopfender wird der Gang des Dieselmotors. Durch die Begrenzungslinie EACK₀GF wird die Verdichtung der im Diesel angesaugten Luft versinnbildlicht. Bei einem Verdichtungsverhältnis

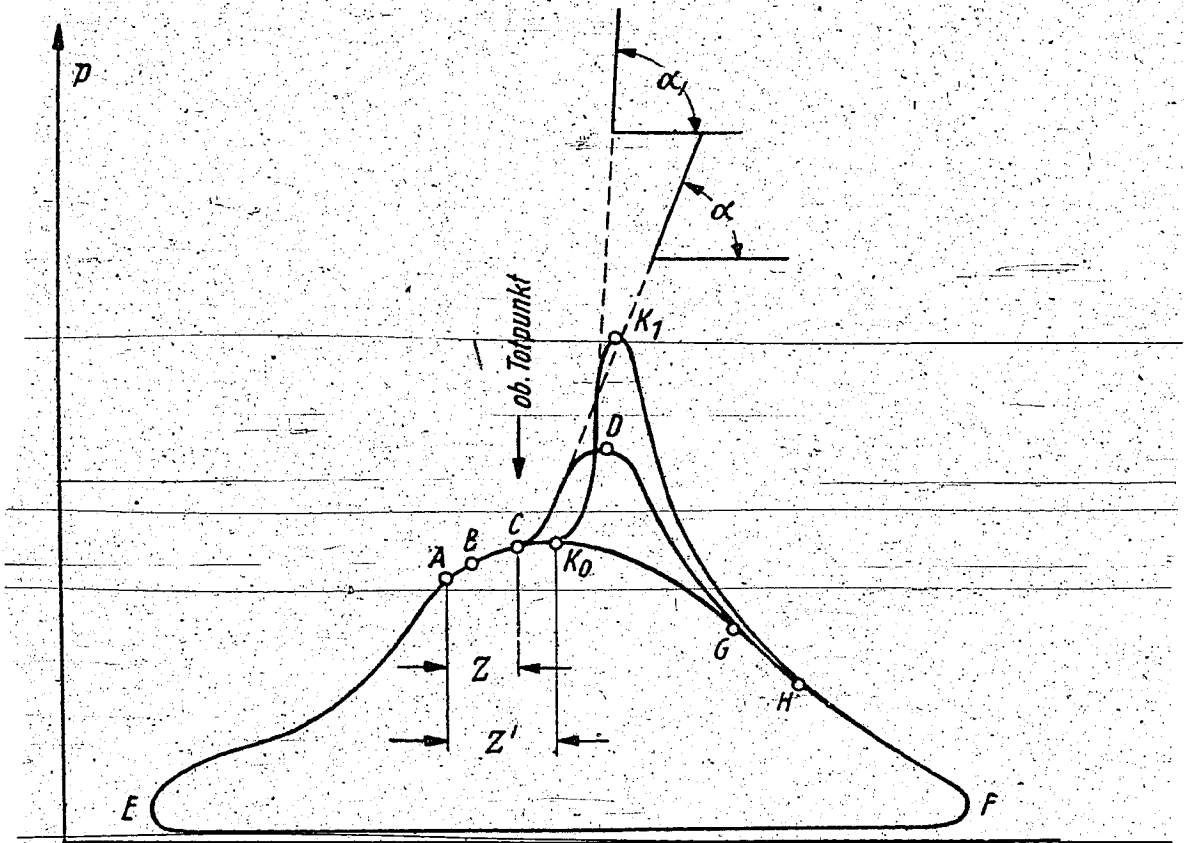


Abb. 30. Druckverlauf (p) und Zündverzug (Z, Z') im Dieselmotor

1-18 werden auf diese Weise, wie bereits erwähnt, absolute Werte von 35 bis 38 atü und Temperaturen bis 350°C erreicht. Zusätzlich erfolgt nun Drucksteigerung durch die Treibstoff-Verbrennung, und bei klopfender Verbrennung im Fahrzeugdieselmotor sind Druckspitzen bis 100 atü beobachtet worden. — In Abb. 31 wird schematisch dargestellt, daß mit zu-

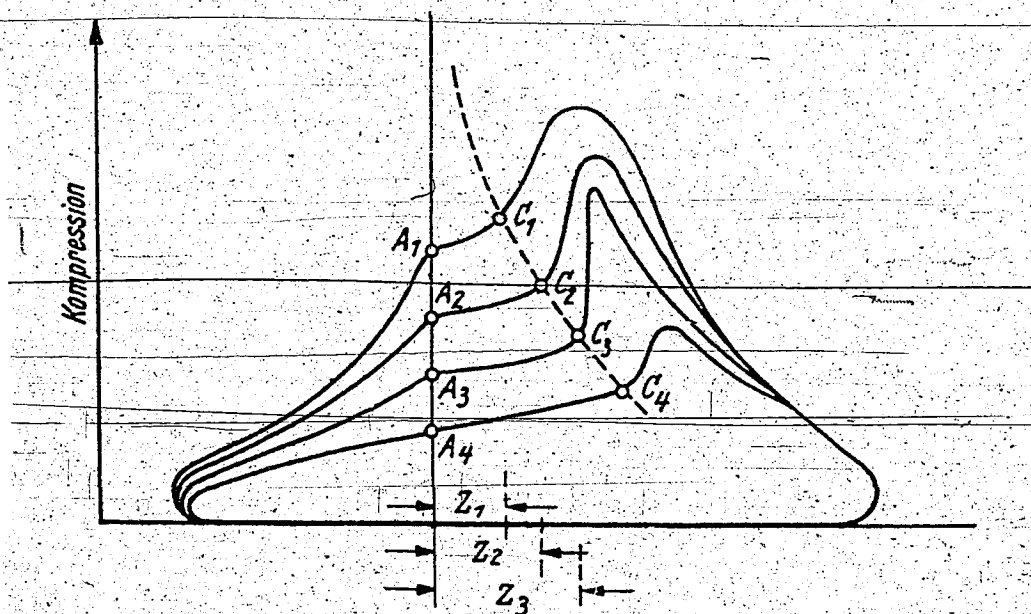


Abb. 31. Abnahme des Zündverzugs mit Steigerung der Kompression

125

nehmender Kompression der Luft der Zündverzug AC abnimmt, und daß damit das Dieselprinzip dem Ottoprinzip diametral gegenübersteht, indem beim Ottomotor mit zunehmender Verdichtung das Kraftstoffklopfen begünstigt wird. Senkt man beim Dieselmotor die Kompression absichtlich, indem man die Luftzufuhr drosselt, so wird der Zündverzug (A_2C_2 bzw. A_3C_3) vergrößert, und nach Boerlage und Broeze (Eng. 13. 11. und 4. 12. und 18. 12. 1931) sollen die Punkte C_1, C_2, C_3 , d. h. also die Zeitpunkte, in denen die Hauptverbrennung eingeleitet wird, auf einer Linie liegen. Praktisch tritt der Fall der Zündverzögerung auf diese Weise beim Flugdieselmotor auf, wenn in großen Höhen Luftverdünnung auftritt. In den Fällen extrem hohen Zündverzuges verdampft der Kraftstoff ohne zu zünden derart, daß er die Luftfüllung abkühlt und die Zündung dann überhaupt unterbleibt. In Abb. 31 ist schließlich mit A_1-C_1 der Fall skizziert, daß der Dieselmotor mit äußerster Drosselung der Luftzufuhr betrieben wird; sofern die Maschine dann überhaupt noch in Gang zu halten ist, läuft sie wieder weich, weil dann die Zündung so spät einsetzt, daß der Kolben bereits im Expansionshub begriffen ist.

Bei der normalen, weichen Verbrennung des Kraftstoffes im Dieselmotor erfolgt ein gleichmäßiges Abbrennen des eingespritzten Kraftstoffnebels, das gegen den Kern der Einspritzung vom Mantel her gleichmäßig fortschreitet und zuletzt die durch die Düse nachgelieferten Teile erfaßt; die Druckzunahme ist dabei eine stetige. Das Dieselmotorklopfen indessen beruht darauf, daß während eines langen Zündverzuges eine ganze Menge Kraftstoff aus der Düse eintritt, als Nebel verwirbelt und plötzlich detonationsartig bei entsprechender spontaner Drucksteigerung verbrennt.

Wird andererseits ein Dieselmotor mit einem zu zündwilligen Kraftstoff betrieben, so muß man die Voreinspritzung (Punkt A) zurücknehmen, da sonst durch vorzeitige Entzündung und Druckentwicklung merklicher Leistungsverlust und wiederum harter Gang hervorgerufen werden. — Durch eine vergrößerte Voreinspritzung kann man übrigens das Klopfen schwerer zündlicher Dieselöle mildern, aber die Grenze ist auch hier eng (ähnlich dem Ottomotor mit Spätzündung!), denn es kann zu Aussetzern der Zündung kommen.

126

Neben der reinen Zündverzugsmessung empfiehlt Wilke (Motortechn. Z. 1939, Heft 2, 41), die Druckerhöhung in atm. je Grad Kurbelwinkel zu beobachten, und zwar als Maß für die Heftigkeit der Verbrennung. Solange Übereinstimmung zwischen Zündverzug und Druckanstieg besteht, genügt die Zündverzugsmessung, doch trifft diese Paralleltät der Werte nicht immer zu, so daß der Zündverzug allein für die Beurteilung nicht ausreicht. Folgerichtig werden bei bestimmten Ceten- oder Cetanzahlen jene Kraftstoffe besser zu beurteilen sein, denen ein geringerer Druckanstieg $dp/d\phi$ in atm/°KW zuzuordnen ist.

Zündwilligkeit und Natur der Kohlenwasserstoffe

Man kann bei Beurteilung der Zündwilligkeit von Dieselmotorstoffen fast von einer Gegensätzlichkeit gegenüber den Forderungen sprechen, die an Ottomotorstoffe gestellt werden müssen. Beim Ottomotorstoff bemerkt man im allgemeinen, daß die Kettenkohlenwasserstoffe mit steigender Molekülgröße an Kompressionsfestigkeit einbüßen; bei Dieselmotorstoff ist die Zündneigung um so größer, je weniger Energie zum Aufspalten der Kohlenwasserstoffe erforderlich ist. Diesem Aufspalten setzen bekanntlich die langkettigen Aliphaten den geringsten Widerstand entgegen, während die isomeren Paraffine und Olefine in der Thermostabilität wesentlich höher stehen und die Aromaten die größte thermische Beständigkeit aufweisen. Zündwillig sind im Dieselmotor also die im Ottomotor klopfenden n-Paraffine, ausgesprochen zündunwillig sind im Dieselmotor die im Ottomotor absolut kompressionsfesten Aromaten. Die Olefine und Naphthene nehmen hier wie dort eine Mittelstellung ein; die im Ottomotor sehr geschätzten Isoparaffine sind im Dieselmotor als wenig zündwillig erkannt worden, zweifellos eine Folge der verzweigten Kettenstruktur, die sich der thermischen Spaltung erheblich widersetzt.

Cetan- und Cetenzahl

Einer der im Dieselmotor zündunwilligsten Kohlenwasserstoffe ist das α -Methylnaphthalin, und man gab ihm deshalb in relativer Bewertung dieser motorischen Eigenschaft den Wert Null. Ein außerordentlich zündwilliger Kohlenwasserstoff ist das Cetan $C_{16}H_{32}$, das lange als Bezugskraftstoff verwendet wurde und die Zündwilligkeit: Cetenzahl 100 zugeordnet erhielt. Da es sich beim Cetan aber um einen instabilen, einfach-ungesättigten Kettenkohlenwasserstoff handelt, bezieht man sich neuerdings auf das noch zündwilligere Cetan (Hexadecan) $C_{16}H_{34}$ mit der Cetanzahl 100. Als Unterbezugskraftstoffe finden Verwendung das sog. „Abadan“, d. i. das Edeleanu-Raffinat eines persischen Gasöls mit Cetenzahl 75 und das Produkt „S 300“ der Edeleanu-Extrakt des gleichen Gasöls mit Cetenzahl 28,5. Die Kennzahlen dieser Bezugskraftstoffe (Standards und Substandards) sind:

	d/20	Siedegrenzen in °C	Viskosität	Kristall- Beginn	Flamm- punkt	CaZ
Cetan	0,774	282—286	4,52 cst/20 = 2,45/50	+ 16° C	129° C	100
α -Methylnaphthalin	1,019	241—246	3,18 cst/20 = 1,76/50	- 39° C	103° C	0
Die Kennzahlen von Cetan sind: d/20 0,783, SKZ 279, CeZ 100 = CaZ 85						
„ „ „ „ „Abadan“ sind: d/20 0,841, SKZ 296, CeZ 75 = CaZ 63,8						
„ „ „ „ „S 300“ sind: d/20 0,871, SKZ 219, CeZ 28,5 = CaZ 24,2						

Zwischen Cetanzahl (CaZ) und Cetenzahl (CeZ) bestehen die Beziehungen:
 $CaZ = 0,85 CeZ$; $CeZ = 1,176 CaZ$.

CaZ ~ 60 - 0,5 OZ
(1 CaZ ~ 0,85 CeZ)

MOZ - CaZ

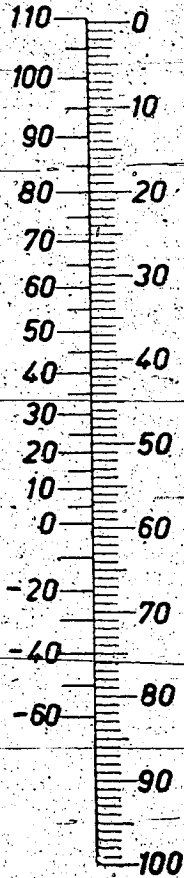


Abb. 32.
Motor-Oktananzahl (MOZ)
und Cetanzahl (CaZ)

Daß die Cetanskala der Oktanskala entgegengläuft, ist bereits erwähnt worden (vgl. Zahlentafel 34). Jantsch (Kraftstoff-Handbuch, 2. Aufl., 1941, S. 143) stellt die beiläufigen Beziehungen auf:

$$\begin{aligned} \text{OZ} &= 120 - 2 \text{ CaZ} \text{ bei bekannter Cetanzahl, und} \\ \text{CaZ} &= 60 - 0,5 \text{ OZ} \text{ bei bekannter Oktanzahl.} \end{aligned}$$

Bei den Umrechnungstafeln der IGF zur Techn. Schrift „Klopfkunde“ (Mai 1940) findet sich zwischen Motor-Oktananzahl (MOZ) und CaZ die in Abb. 32 dargestellte Gegenläufigkeit.

Zündwilligkeit, Motorbauart und Betriebsbedingungen

Wie beim Ottomotor ist selbstverständlich auch der Dieselmotor mit baulicher Gestaltung und seinen Betriebsbedingungen auf den Rhythmus: Zündverzug - Zündvorgang - Hauptverbrennung - Nachverbrennung von Einfluß; das Zündverhalten ist also nicht nur eine Sache des Kraftstoffes. Von den Dieselmotoren verschiedener Bauart ist der mit direkter Einspritzung bezüglich des Zündverzuges am weitaus empfindlichsten. Wird Vorsorge getroffen, durch konstruktive Maßnahmen eine Vorausverbrennung einzuleiten, wie dies bei Vorkammer- und Wirbelkammer-Motoren der Fall ist, dann werden Dieselmotoren dadurch wesentlich treibstoffunempfindlicher. Es ist nicht notwendig, sie mit höchster Verdichtung laufen zu lassen, und

sie stellen ferner an die Feinheit der Aufbereitung des Treibstoffes nicht jene hohen Anforderungen wie der Dieselmotor mit unmittelbarer Einspritzung; dies ist bei Fahrzeugmotoren in kalter Jahreszeit nicht unerheblich.

Die Betriebsbedingungen, die auf den Zündverzug von Einfluß sind, sollen punktweise kurze Erwähnung finden:

1. Sommerliche Temperaturen befördern den Grad der Treibstoffzerteilung und vermindern damit den Zündverzug; das Luftpolster nimmt im Dieselmotor relativ hohe Temperaturen an, die die Zündung des eingespritzten Treibstoffes begünstigen. Im gleichen Sinne wirkt ein höher Verdichtungsgrad. Umgekehrt ist in kalter Jahreszeit durch Kompression nicht jener hohe Temperaturgrad der Luft im Dieselmotor zu erzielen, was die Zündung verzögert. In ähnlicher Weise wirkt sich, wie schon erwähnt, beim Flugdieselmotor die verminderte Luftdichte in größerer Flughöhe aus.
2. Motorische Schäden begünstigen den Zündverzug; ausgefahrene Zylinder, hängende Kolbenringe, ausgeschlagene Ventile, senken die Kom-

pression, vermindern dadurch die Erreichung des nötigen Temperaturzustandes der verdichteten Luft und beeinträchtigen den Zündvorgang erheblich.

3. Während beim Ottomotor mit der Belastung die Klopfneigung zunimmt, ist es beim Dieselmotor umgekehrt; der Dieselmotor zeigt im Leerlauf und bei geringer Belastung den härtesten Gang, und mit der Belastung nimmt der Zündverzug ab. Überladung im Ottomotor bedeutet Klopfen, Drosseln der Ansaugluft beim Dieselmotor erhöht aus den bereits geschilderten Gründen den Zündverzug.
4. Beim Kaltstart bereitet der Ottomotor, abgesehen von anderen Hemmnissen, bezüglich des Klopfens keine Schwierigkeiten; der Dieselmotor hingegen zeigt Zündverzug, da die Temperaturen zur Zündung unzureichend sind. Der Fahrer muß in diesem Falle „vorglühen“, d. h. mit Hilfe der in der Vorkammer angebrachten Glühkerze die Einleitung der Verbrennung begünstigen. (Der Lanova-Motor (Luftspeicher-Diesel) gibt die Möglichkeit, die Verdichtung kurzzeitig zu erhöhen und damit für den Start genügend hohe Lufttemperaturen zu schaffen.)
5. Mit der Drehzahlsteigerung wächst im Dieselmotor naturgemäß der Kurbelwinkel zum Zündverzug; da aber mit der Drehzahl die Motortemperaturen steigen, wird das ersterwähnte Moment ziemlich überdeckt.
6. Schließlich kann eine Erhöhung des Einspritzdruckes eine gewisse Verringerung des Zündverzuges bewirken, und die Düsenform ist mit der Dispergierung der Treibstofftröpfchen am Zündungsablauf maßgeblich beteiligt.

Die Prüfmotoren und Prüfverfahren

Bei der motorischen Prüfung von Dieselkraftstoffen unterscheidet man drei verschiedene Verfahren: das Anlaßverfahren, das Aussetzerverfahren und die Zündverzugsverfahren.

a) Anlaß-Verfahren. Beim Anlaß-Verfahren wird im fremd angetriebenen Motor der Augenblick der ersten Zündung festgestellt. Man geht dabei von niederster Verdichtung aus und steigert diese solange, bis unter gewissen Versuchsbedingungen erste Zündung erfolgt. Die Steigerung der Verdichtung kann durch Zylinderkopfverstellung bewirkt werden oder aber durch Verminderung in der Drosselung der Luftzufuhr. Bezüglich der Einspritzung wird einerseits so gearbeitet, daß man den zu prüfenden Kraftstoff bei niederer Verdichtung einspritzt; erfolgt keine Zündung, so steigert man die Verdichtung stufenweise und wiederholt den Einspritzvorgang auf gleiche Weise, bis schließlich das Verdichtungsverhältnis genau festgestellt ist, bei dem erstmals Zündung erfolgt. Bedingung bei dieser Versuchsanordnung ist ein konstanter Wärmezustand des Motors. — Beim Aussetzer-Verfahren geht man mit der Verdichtung (Zylinderkopf-

verstellung oder Drosselung) soweit zurück, bis die Zündungen aussetzen. Um die Werte reproduzierbar zu gestalten, müssen die Messungen mehrfach wiederholt und gemittelt werden. — Im HWA-Prüfmotor wird bei konstanter Ansaugluft-Temperatur von 80° C die Ansaugluft bis zur Grenzzündung gedrosselt, wobei der im Ansaugrohr dadurch entstehende Unterdruck als Maßstab für die Zündneigung der Dieselkraftstoffe genommen wird. Als fehlerfreie Zündung wird der Augenblick angesehen, bei dem zehnmal drei Einspritzungen ohne Aussetzer zünden; zwischen den drei Einspritzungen wird Sekundenabstand gehalten, dann werden Pausen von

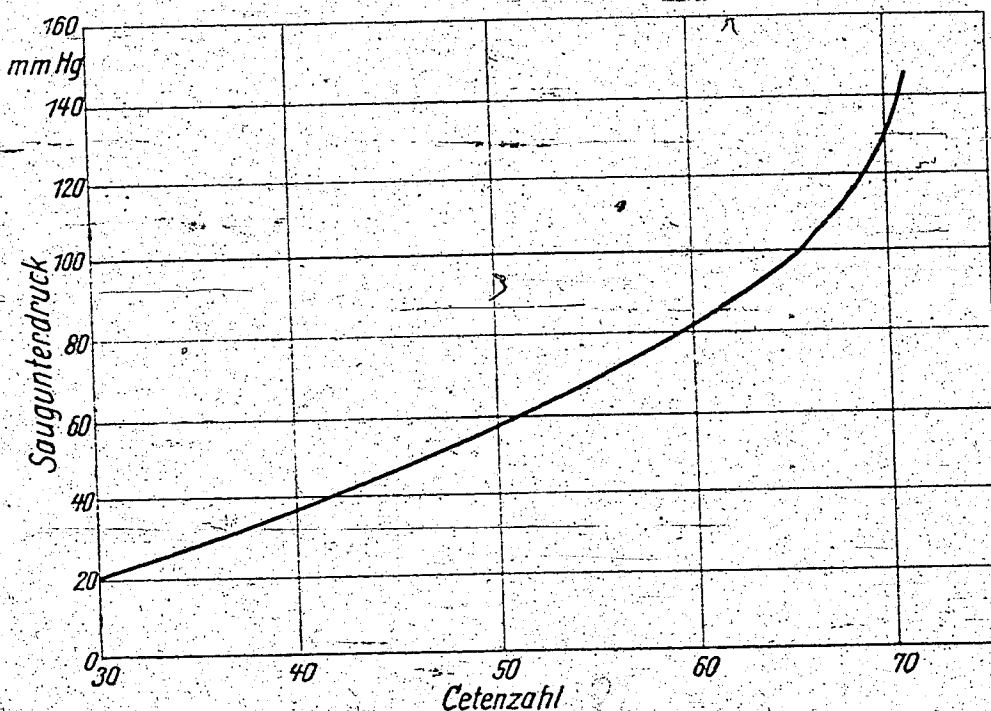


Abb. 33. Verhältnis: Saugunterdruck — Cetenzahl im HWA-Prüfdiesel (Verdichtung-Konst. 1:14,5)

20 Sekunden dazwischen gelegt. Abb. 33 zeigt nach Ernst (ATZ 1939. 213) die Beziehung Saugunterdruck : Cetenzahl im HWA-Motor.

(130) c) Die Zündverzugsverfahren. Bei den Zündverzugsverfahren sind zwei Möglichkeiten gegeben: 1. man mißt die Länge des Zündverzugs in Kurbelwinkelgraden und hält das Verdichtungsverhältnis konstant (Slowak. A. W. Schmidt, DVL) oder 2. man variiert das Verdichtungsverhältnis bei konstant gehaltenem Zündverzug (IGF-Prüfmotor). Den Zündverzugsverfahren kann man von vornherein zubilligen, daß sie dem praktischen Motorenbetrieb am nächsten kommen, und nicht nur untersuchen, ob und wie der Kraftstoff zur Entzündung kommt, sondern auch die zur Zündung nötige Reaktionszeit berücksichtigen. Es ist inzwischen mit Anwendung elektrischer Meßverfahren auch gelungen, den Einspritzpunkt und den Zeitpunkt des Zündbeginns als Zündverzug genau zu messen. Der Zündverzug und der Druckverlauf werden von einem Piezo-Quarzindikator,

verbunden mit einer Braun'schen Röhre, registriert; besondere Vorrichtungen und Seitenablenkgeräte gestatten die Markierung der einzelnen Zeiten (Einspritzen, oberer Totpunkt), sowie das Auseinanderziehen des Druckdiagrammes in Totpunktnähe, das auf dem Leuchtschirm der Braun'schen Röhre erscheint.

Es kann nicht Aufgabe einer kleinen Schrift sein, die Vor- und Nachteile der motorischen Prüfverfahren kritisch zu behandeln, zumal diese Methoden in ihrer Entwicklung ja nicht stehen geblieben sind. Es ist aber notwendig, darauf hinzuweisen, daß die nach den verschiedenen Methoden erhaltenen Werte für die Zündeigenschaften von Dieselkraftstoffen durchaus nicht in wünschenswerter Weise übereinstimmen, und wenigstens vorerst noch Differenzen von klaffenden Werten zeigen. Alle Verfahren vergleichen die untersuchten Prüfkraftstoffe mit komplementären Gemischen von Methyl-naphthalin-Cetan (bzw. Unterbezugskraftstoffen) und drücken die Zündneigung in Cetan- oder Cetanzahlen aus. Ganz allgemein läßt sich sagen, daß das HWA-Drosselverfahren die höchsten Cetanzahlen liefert und daß die nach dem Anlaßverfahren in verschiedenen Diesel-Prüfmotoren erhaltenen Werte nicht unerheblich streuen. So beschreibt Neumann (ATZ 1939, 263) 25 Versuche am HWA-Dieselmotor mit Feststellung der Zündeigenschaften nach der Anlaß- und Zündverzugs-methode, und Zahlentafel 50 stellt die Cetanzahlen nach beiden Methoden, gemessen am HWA-Diesel, gegenüber.

Zahlentafel 50

Anlaß- und Zündverzug-Cetanzahlen im HWA-Dieselmotor															
Anlaß-CeZ . . .	20	30	40	46	50	60	70	73	80	86	90	98	100	110	120
Zündverzug-															
CeZ.	25	30	37	40	43	50	57	60	64	70	73	80	82	90	100

Es hat auch an weiteren Versuchen nicht gefehlt, die Bestimmung der Zündwilligkeit von Dieselölen nach den verschiedenen Prüfmethode mit ihren Ergebnissen in Einklang zu bringen, und Keßler (Öl u. Kohle 1938, 341) berichtet über Ringversuche im Auftrag des RVM, durchgeführt vom Ausschuß für Kraft- und Schmierstoffe der Arbeitsgemeinschaft für Kraftfahrwesen. Da dieser Bericht entwicklungsgeschichtliche Bedeutung hat, enthält Zahlentafel 51a einen Auszug dieser wertvollen Arbeiten, die darauf hinausgingen, uns von der Prüfmethodik des Auslands bezüglich der Kraftstoffe freizumachen, eigene Wege zu gehen und klare Verhältnisse zuschaffen.

Auch diese Aufstellung läßt erkennen, daß die Cetan-Werte nach den Anlaßverfahren erheblich streuen, durchschnittlich um 8 bis 16 Cetan-Einheiten, und daß sie auch um 3 bis 12 Cetan-Einheiten höher liegen als die Resultate nach dem Zündverzugsverfahren; derartige Streuungen sind aber meßtechnisch nicht tragbar. Von den Anlaßverfahren zeigt die HWA-Methode durchschnittlich die höchsten Werte, bei den Zündverzugsverfahren die Methode A. W. Schmidt. — Wilke (ATZ 1940, 377) berichtet über Ringversuche der IG., deren Ergebnis in Zahlentafel 51b zusammengestellt ist:

Zahlentafel 51a

Ringversuche zur vergleichenden Eignungsprüfung von Dieselkraftstoffen, im Auftrag des R.V.M. Die Tabelle enthält die Cetanzahlen der Dieselkraftstoffe Nr. 1 bis 30, und die Abkürzungen bedeuten:

- A_1 = Anlaßverfahren in ursprünglicher Form,
 A_2 = Aussetzerverfahren,
 A_3 = Anlaßverfahren HWA,
 Z_1 = Zündverzugsverfahren (IGF), fester Zündverzug,
 Z_2 = Zündverzugsverfahren DVL,
 Z_3 = Zündverzugsverfahren (AW Schmidt), stationäre Verdichtung.

Verfahren	Motor	Dieselkraftstoff Nr.														
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	21	30
A_1	CFR	69	68	69	53	105	52	56	50	46	53	55	53	56	54	64
A_1	CFR	65	59	66	50	96	58	51	45	44	49	52	55	46	49	58
A_1	CFR	71	61	74	47	91	47	47	44	45	47	52	50	45	47	56
A_1	Olex	71	60	68	43	80	43	47	47	44	44	50	47	42	46	55
A_2	DVL	61	56	63	42	86	41	44	40	42	41	47	46	39	42	49
A_3	HWA	74	69	77	51	91	46	50	46	50	48	51	52	44	47	55
Z_1	CFR	57	53	58	41	88	39	47	41	48	42	45	48	41	43	51
Z_1	IGF	65	55	57	42	75	44	44	43	45	43	47	48	42	45	53
Z_2	DVL	60	58	62	43	83	41	47	42	41	42	45	49	42	43	49
Z_3	AWSch	56	60	58	48	86	48	44	44	53	49	66	50	45	45	66

Zahlentafel 51b

Ringversuche der IG, Cetanzahlen von 7 Dieselkraftstoffen in 14 Prüfmotoren, davon 10 Zündverzugsverfahren, 4 Anlaßverfahren

Verfahren	Motor	Versuchsstelle	Kraftstoff						
			D350	D424	721H	H369	D430	S300	D349
Zündverzugsverfahren	IG	Oppau	60,5	45	36	27	23	19,5	5
	IG	Oppau	61,5	46,7	36,8	26	24,6	20,8	1
	IG	Oppau	61	46	37	27	24,5	21	4,5
	IG	MAN	60,6	44,8	36,2	27,1	25	23,2	6,2
	IG	Stinnes	64	47,5	36,5	25,5	25	23	3
	CFR	DAPG	61	47,5	39	18*	26	30*	5
	CFR	Oppau	62	42	31,3*	24	22,4	18	2,5
	CFR	Ludwigs- hafen	60	46,5	39	27	24	18	3
	CFR	Thomassen Gardner	50*	45	36	27	25	24	6
Anlaßverfahren	CFR	Gaggenau	60	45	36	25	22,5	19,5	—
	CFR	Rhein- preußen	60	46	35	24,5	22	21	<20
	CFR	Bosch, Stuttgart	65*	47	38,5	32*	30*	30*	<20
	CFR	Oppau	64	50,5	33,5	23,5	23	18,5	5
	CFR	Oppau	60,5	46	36,5	35*	25	24,3	<20

(Anmerkung: Die in Zahlentafel 51b mit Sternchen gekennzeichneten Cetanzahlen stellen sich erheblich aus der Reihe.) Beachtenswert ist hierbei, daß die im IG-Prüfdiesel im Verfahren mit „festem Zündverzug“ gemessenen Cetanzahlen gut übereinstimmen und nur um 1 bis 2 Cetaneinheiten streuen. — AW. Schmidt (Oel und Kohle 1941, 705) kann darüber berichten, daß nach seinen Arbeiten im Zündverzugsfahren der Dieselkraftstoffprüfung überhaupt brauchbare Übereinstimmung der erhaltenen

Werte festzustellen ist, wobei er die Methode des festen Zündverzuges (IG-Verfahren) der von ihm angeregten Methode des variablen Zündverzuges vergleichsweise gegenüberstellt. Zahlentafel 51c enthält eine Zusammenfassung des Berichtes von A.W. Schmidt.

Zahlentafel 51c
Cetanzahlen nach dem Zündverzugsverfahren (A.W. Schmidt)

Nr.	Kennzahlen der Dieselkraftstoffe						Fester Zündverzug		Variabler Zündverzug		
	d/20	SKZ	Visk.	Fmp.	5.	%	IG ₁	Kamm ₂	Slow.	IG-	Kamm
			E/20	P.M.	Strp.	A+U	Motor	Motor	Motor	Motor	Motor
142	0,764	255	1,21	67	— 10	7	87,5	88	88	88	87,5
143	0,859	249	1,10	73	— 20	28	62	61	61	61	60
125	0,846	295	1,62	90	— 25	20	59,5	59	59,5	59	59
146	0,851	274	1,38	89	— 27	13	47	46	48	48	48
137	0,841	250	1,22	83	— 34	21	48	47,5	47	47,5	47
144	0,854	276	1,40	83	— 24	15	48	46,5	47	47	46
101	0,883	269	1,31	60	— 8	56	38	38	38	38	39
147	0,876	287	1,57	87	— 60	20	38,5	37	37	39	37
105	0,891	238	1,25	86	— 10	57	35	34	35	34	—
140	0,925	—	1,90	67	— 4	50	33	32,5	32	32	—

Zahlentafel 52

enthält die wichtigsten motorischen Kennzahlen der für die Dieselölprüfung benutzten Prüfstandmotoren

	IG-Diesel	CFR-Diesel	HWA-Diesel	Schmidt-Slowak-Diesel	Kamm-Diesel
Fabrikat	Motorenwerke Mannheim	Waukesha-Wisconsin	Humboldt-Deutz	Slowak	
Drehzahl, U/min	900	900	940	750	1600
Bohrung, mm	95	82,6	120	110	100
Hub, mm	150	114,3	170	170	130
Hubraum, Liter	1,063	0,613	1,920	1,620	1,000
Verdichtung	1:7/1:30	1:6/1:20	1:14,5 fest	1:3/1:20	1:5/1:25
Einspritzdruck, atü	200		160	140	170
Temperatur Ansaugluft, °C	20	20	80	20	20
Temperatur Kühlwasser, °C	100	100	70	60	60

Der IG-Prüfmotor für Schwerkraftstoffe

Als Beispiel der zur Bewertung von Dieselkraftstoffen dienenden Prüfstandmotoren sei der IG-Prüfdiesel kurz beschrieben. Die Gesamtanlage besteht aus einem MM-Diesel, dem Bremsdynamo und einer Meßeinrichtung. Der Dieselmotor ist eine stehende 1-Liter-Einzylindermaschine, Durch Drehen eines seitlich angebrachten Handrades ist der Zylinder mit dem Zylinderkopf und dadurch das Verdichtungsverhältnis in Grenzen von 1:7 bis 1:25 verstellbar, und eine Skala an der Handradwelle zeigt den jeweiligen Stand der Verdichtung an. Der Verbrennungsraum ist als halb-

kugelförmige Mulde im Kolbenboden ausgebildet, was verbrennungstechnisch günstig ist und die exakte Messung des Zündverzuges ganz wesentlich unterstützt. Die Belastung des Dieselmotors erfolgt entweder durch einen Drehstrom-Kurzschlußläufer oder eine Gleichstrom-Pendelmaschine. Die Meßeinrichtung besteht in den Hauptteilen aus einem trägheitsfrei arbeitenden piezo-elektrischen Indikator und dem Einspritzdüsen-Kontaktgeber. Die zum Piezo-Quarzindikator gehörige Druckdose ist im Zylinderkopf in unmittelbarer Nähe des Verbrennungsraumes untergebracht. Um den hauptsächlich interessierenden Teil des Druckdiagramms im Gebiet des Zündverzuges auseinanderzuziehen, benutzt man ein Seitenablenkgerät, das im wesentlichen aus einem Wasserring als elektrischem Widerstand besteht, der mit der Maschine rotiert. Wenn die Elektroden um 180° C versetzt sind, so erhält man auf dem Leuchtschirm normale, versetzte Diagramme; werden die Elektroden aber unter einem Winkel von 45° C angeordnet, so erhält man ein Schaubild, das den Vorgang der Verbrennung auseinanderzieht. Dieses Diagramm erscheint auf dem Leuchtschirm der Braunschen Röhre als stehendes Bild, das Zündverzug und Druckanstieg abzulesen gestattet. Der Zündverzug wird beim IG-Dieselpförfverfahren konstant auf 18 Kurbelwinkelgrade eingestellt, was zwei Marken im Diagramm zu erkennen geben. Der Einspritzdüsen-Kontaktgeber macht den Einspritzbeginn im Druckdiagramm sichtbar. Eine Vorrichtung von Bosch ermöglicht das Verstellen des Einspritzbeginns.

Für die Untersuchung der Treibstoffe sind drei Meßgefäße vorhanden, die jeweils auf die Einspritzpumpe geschaltet werden können. Man läßt zunächst mit gutem Dieselkraftstoff einlaufen und schaltet dann auf das zu untersuchende Dieselöl. Dieses sowie die Vergleichsmischungen aus Cetan und Methylnaphthalin bzw. Unterbezugkraftstoffen werden stets mit gleichem Zündverzug von 18° KW gefahren; es wird also die Verdichtung durch Bewegen des Zylinderkopfes solange verändert, bis der Zündverzug diesen Festwert erreicht hat. Die Verdichtungsstellung wird dann abgelesen und unter Benutzung eines Diagramms auf Cetanzahlen umgewertet. Im einzelnen verfährt man hierbei so, daß man zuerst die dem Einspritzbeginn entsprechende Marke im Diagramm mit dem Beginn des ersten Zackens 20° KW vor o. T. durch Verändern der Pumpenstellung zur Deckung bringt.

Daraufhin verändert man die Verdichtung, bis der durch die Zündung bedingte Druckanstieg (Zündbeginn) gerade beim zweiten Zacken, das ist 2° WK vor o. T. erscheint; man hat dann genau auf Zündverzug von 18° KW eingestellt. Bei Untersuchung einzelner Betriebsstoffproben gabelt man diese zwischen zwei Vergleichskraftstoffe ein und errechnet aus den bekannten Cetanzahlen der Mischungen durch Interpolation die Cetanzahlen der zu prüfenden Dieselkraftstoffe. Bei Reihenuntersuchungen stellt man zweckmäßig eine Eichkurve auf: Verdichtungsstellung—Cetanzahl, die praktisch eine Gerade ist, weshalb es genügt, für zwei verschiedene Mischungen

(etwa 20 % Cetan + 80 % Methylnaphthalin und 60 % Cetan + 40 % Methylnaphthalin) die Verdichtungsstellung zu bestimmen. Durch diese beiden Punkte legt man als Verbindung die Gerade als Beziehung: Verdichtungsstellung—Cetanzahl. Diese Eichgerade, die als Beispiel in Abb. 34 gezeigt wird, kann sich bis zu 3 CaZ verschieben, behält aber ihre Richtung bei. Es empfiehlt sich, die Kurve zu Anfang und Ende der Messungen mit Eich-

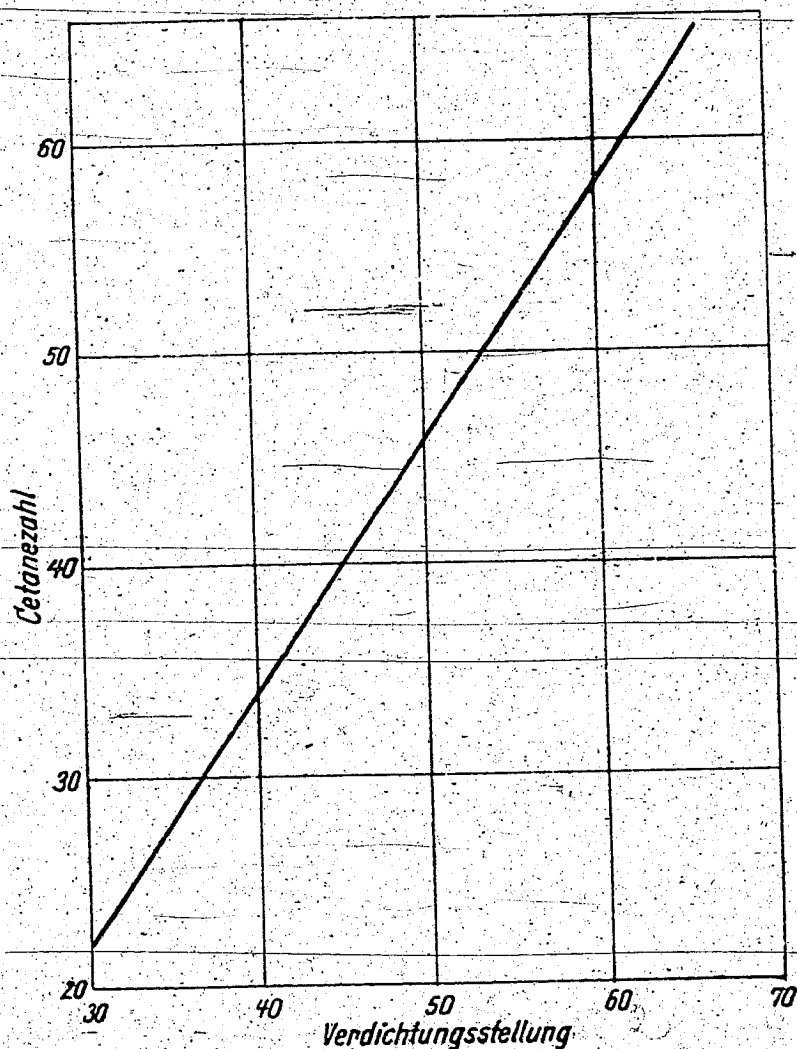


Abb. 34. Eichdiagramm IG Prüfdiesel (Zündung konst. 18° KW)

kraftstoffen zu kontrollieren, denn es kann vorkommen, daß sich der Prüfdiesel im Verlauf der Untersuchungen durch ungereinigte oder koksbildende Betriebsstoffe verschmutzt und in den Versuchsbedingungen damit verändert. Bei grober Verunreinigung ist der Prüfmotor selbstverständlich vor Fortsetzung der Versuche zu säubern.

Da sich die Cetanzahl angenähert additiv aus den Mischkomponenten berechnen läßt, werden schlecht zündende Kraftstoffe, um den Motor nicht unnötig zu verunreinigen, zweckmäßig in Mischung mit einem gut zündenden Dieselöl gefahren; der Cetanwert errechnet sich prozentual als arithmetisches Mittel.

Laboratoriums-Methoden der Zündwilligkeitsbestimmung

Zu diesem Kapitel muß man wohl vorweg feststellen, daß die Bemühungen, laboratoriumsmäßig zwischen gewissen Kennzahlen als Ausdruck des inneren Gefüges von Dieselkraftstoffen und ihrer Zündwilligkeit Beziehungen herzustellen, solange nicht fruchtbar sein werden, als die motorische Bestimmung der Zündwilligkeit nicht eindeutig festgelegt ist und etwa durch Korrekturen eine Abstimmung der Werte nach Anlaß- und Zündverzugs-

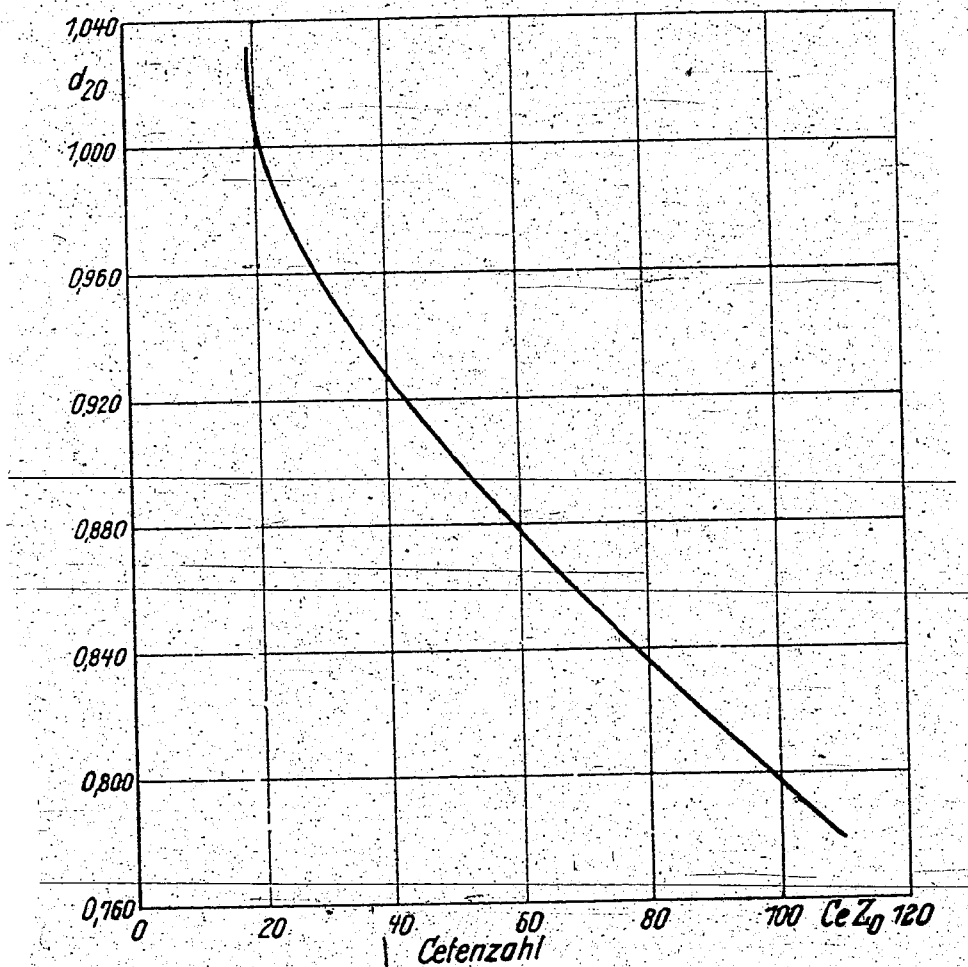


Abb. 35. Dichte von Cetanzahl (CFR Methode) von Dieselölen
(nach Heinze und Marder)

verfahren herbeigeführt worden ist. Unter diesem Gesichtspunkt sind auch alle Relationen zu betrachten, die bisher laboratoriumsmäßig aufgestellt wurden; sie werden in Hinkunft, d. h. bis zur Festlegung motorisch definierter Cetanzahlen, entsprechende Wertberichtigungen erfahren müssen.

Es ist häufig versucht worden, zwischen dem Wasserstoffgehalt oder dem C:H-Verhältnis von Dieselkraftstoffen und der Zündwilligkeit Beziehungen aufzustellen; eine befriedigende Übereinstimmung konnte nicht erzielt werden, da sich Aromaten, Naphthene, Olefine und Paraffine im Mischgefüge der schweren Kohlenwasserstoffe in Dieselölen nicht in

einem zahlenmäßig einfachen Verhältnis zum Wasserstoffgehalt befinden (vgl. auch Vorberg, Öl u. Kohle 1939, 497). Daß sich zwischen Wasserstoffgehalt und der Wichte von Dieselölen zahlenmäßige Verhältnisse herstellen lassen, wurde bereits dargestellt (vgl. S. 145, Relationen nach Marder). Heinze und Marder waren es schließlich, die sich um die Einwertung des Parachor bemühten und vereinfacht die Wichte zur Zündwilligkeit in Beziehung brachten, wobei sie die Notwendigkeit erkannten, diese Beziehung durch den Siedequerschnitt oder das mittlere Molekulargewicht entsprechend zu korrigieren. Abb. 35 zeigt nun das Diagramm nach Heinze und Marder (Brennstoff-Chemie 1935, 286 und Öl u. Kohle 1935, 734): die Wichte (d_{20}) in Abhängigkeit von der Cetenzahl (CFR-Diesel), bezogen auf einen Siedequerschnitt $SKZ = 300^\circ C$. Zahlentafel 53 enthält die Werte dieses Diagrammes, ausgedrückt in Ceten- und Cetanzahlen.

Zahlentafel 53

Cetan- und Cetenzahlen von Dieselkraftstoffen beliebiger Herkunft mit SKZ 300, berechnet aus der Wichte nach Heinze und Marder

d/20	CeZ	CaZ	d/20	CeZ	CaZ	d/20	CeZ	CaZ
1,030	18,3	15,5	0,940	35,2	29,9	0,865	65,8	56,0
1,020	18,7	15,9	0,935	37,0	31,4	0,860	68,2	58,0
1,010	19,2	16,3	0,930	38,7	32,9	0,855	70,5	59,9
1,000	20,4	17,3	0,925	40,6	34,5	0,850	72,8	61,8
0,995	21,2	18,0	0,920	42,6	36,2	0,845	75,2	63,8
0,990	2,21	18,8	0,915	44,6	37,9	0,840	77,7	66,0
0,985	22,9	19,5	0,910	46,5	38,7	0,835	80,1	68,0
0,980	23,9	20,3	0,905	48,5	41,2	0,830	82,5	70,1
0,975	25,0	21,2	0,900	50,4	42,8	0,825	85,0	72,2
0,970	26,2	22,2	0,895	52,5	44,6	0,820	87,6	74,4
0,965	27,5	23,4	0,890	54,7	46,5	0,815	90,2	76,6
0,960	29,0	24,6	0,885	56,8	48,3	0,810	92,7	78,8
0,955	30,6	26,0	0,880	59,0	50,1	0,805	96,0	81,6
0,950	32,0	27,2	0,875	61,3	52,1	0,800	98,0	83,2
0,945	33,6	28,5	0,870	63,6	54,0			

Heinze und Marder machen nun den Vorschlag, um Dieselkraftstoffe geringerer oder höherer Siedelage richtig einzustufen, die Cetenzahl nach folgender Formel zu berechnen:

$$CeZ = CeZ_0 - (300 - SKZ) \cdot f$$

In dieser Formel bedeuten: CeZ die gesuchte Cetenzahl, CeZ_0 die im Diagramm aus der Wichte gemittelte Cetenzahl, SKZ die Siedekennziffer des zu untersuchenden Dieselkraftstoffes und f einen Berichtigungsfaktor, parallel der SKZ , der folgende Werte annimmt:

f	0,40	0,39	0,38	0,37	0,36	0,35	0,34	0,33	0,32	0,31	0,30	0,29	0,28
SKZ	200	210	220	230	240	250	260	270	280	290	300	310	320

Heinze und Marder haben in Auswertung dieser Erkenntnis auch eine Senkspindel geschaffen (Aräometer nach Marder zur Cetenzahl-Bestimmung, Vertrieb Wilh. Bardewyck, Berlin-Baumschulenweg, Glanzstr. 7), die das unmittelbare Ablesen der Cetenzahl CeZ_0 gestattet, folglich noch der nachfolgenden Korrektur durch obige Formel bedarf. Tannenberger hat die

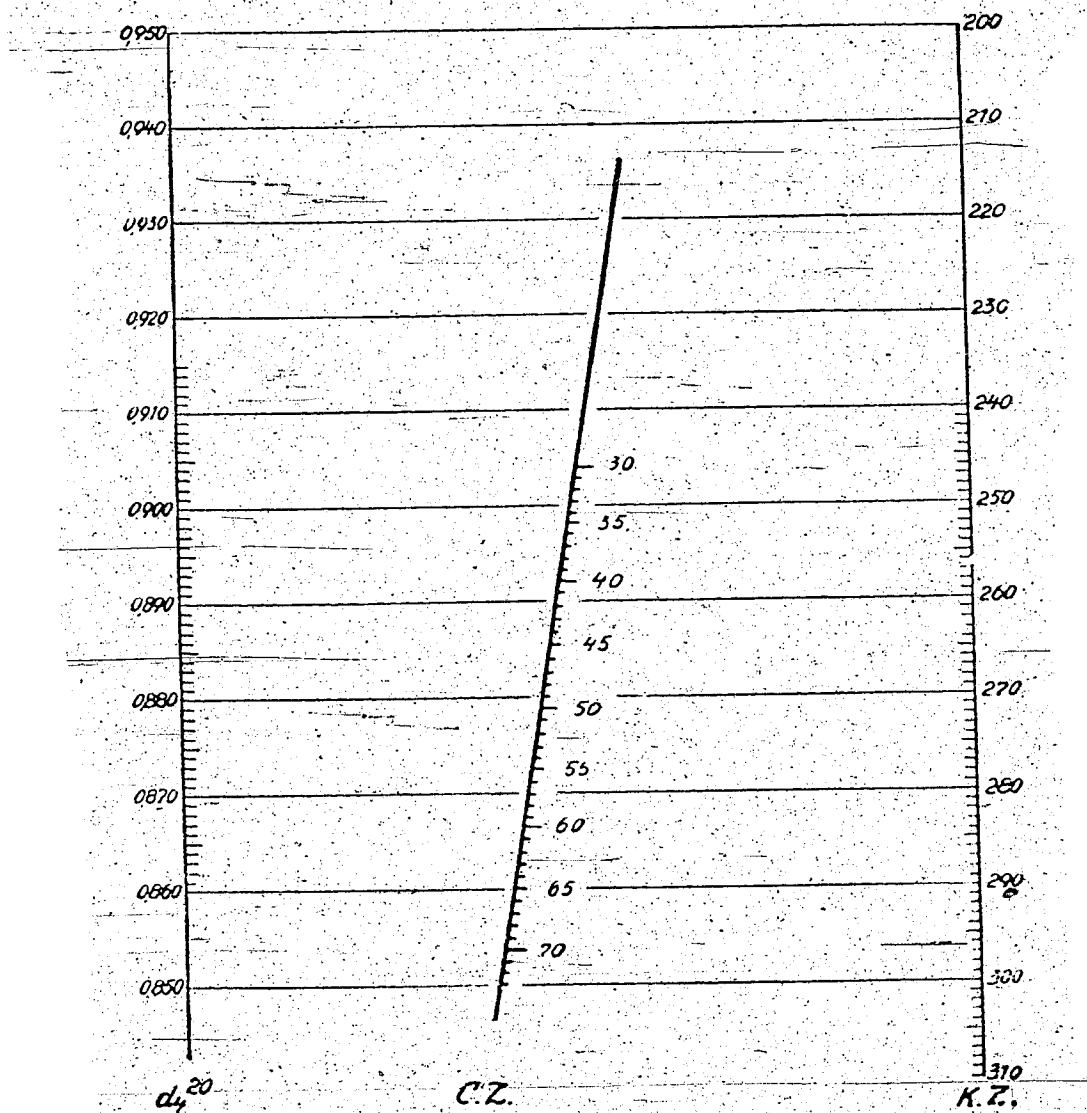


Abb. 36. Cetenzahl-Nomogramm von Tannenberger

Mardersche Wichte-Cetenzahl (CFR) Beziehung (siehe Kraftstoff 1941, 218) in einem Nomogramm ausgewertet, das in Abb. 36 wiedergegeben wird. Der Verfasser zeigt indessen in Abb. 37 die Kurvenscharen der SKZ im Bereich 200—330 im Felde zwischen Wichte und Cetenzahl, die Heinze und Marder zum Vorwurf ihrer oben erwähnten Formel gedient haben und von beiden Autoren durch zahllose praktische Messungen entwickelt wurden. Aus diesem Schaubild wird nachstehend Zahlentafel 54 abgeleitet, doch wird hier die Zündwilligkeit der Dieselmotoren, abhängig von Wichte und Siedequerschnitt (SKZ) in Cetan-Einheiten angegeben

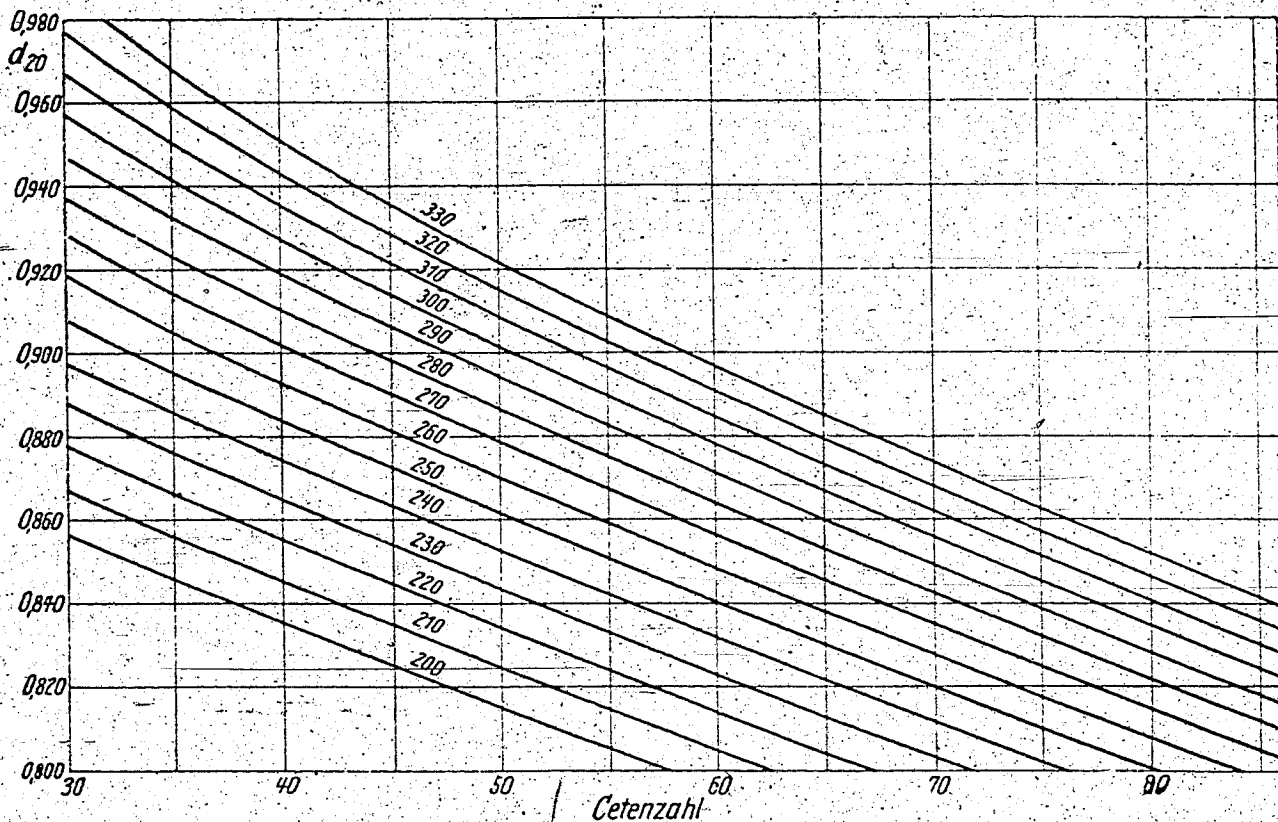


Abb. 37. Kurvenscharen der SKZ 200—330 im Felde zwischen d_{20} und CeZ (nach Heinze und Marder)

Zahlentafel 54

Cetanzahlen von Dieselölen aus $d/20$ und SKZ (nach Heinze und Marder)

SKZ	Wichte $d/20$													
	800	810	820	830	840	850	860	870	880	890	900	910	920	930
200	49,3	44,7	40,4	36,1	32,0	27,8								
210	53,1	48,9	44,6	40,2	36,2	32,0	28,1							
220	57,2	53,0	48,6	44,2	40,2	36,0	33,0	28,2						
230	61,2	56,8	52,3	48,1	44,0	39,8	36,0	32,0	28,1					
240	64,8	60,3	56,1	52,2	47,7	43,4	39,6	35,7	31,8	28,0				
250	68,3	63,8	59,6	55,2	51,2	47,0	43,0	39,2	35,2	31,6	27,9			
260	71,7	67,2	62,8	58,5	52,7	50,2	46,3	42,4	38,6	34,8	31,3	27,9		
270		70,3	66,0	61,7	57,6	53,4	49,5	45,6	41,7	38,1	34,4	31,1	27,8	
280		73,3	68,9	64,6	60,7	56,4	52,5	48,5	44,7	41,1	37,4	34,1	30,7	27,4
290			71,8	67,4	63,3	59,2	55,3	51,3	47,5	43,8	40,3	36,9	33,6	30,2
300				70,2	66,0	61,8	57,9	54,0	50,2	46,5	42,8	39,5	36,2	32,9
310				72,4	68,5	64,3	60,3	56,5	52,7	48,9	45,3	42,0	38,7	35,3
320					70,8	66,6	62,7	58,7	54,8	51,2	47,6	44,2	40,8	37,7
330					73,0	68,8	64,8	60,8	57,0	53,3	49,7	46,3	43,1	39,8

Eine ähnliche Beziehung leiten Ward, Kurtz und Fulweiler (Science of Petrol. II, 1185) ab, indem sie Viskosität und Wichte von Dieselkraftstoffen zusammenfassen und in Beziehung zum Zündverhalten bringen; diese Relationen sind in Zahlentafel 55 enthalten.

Zahlentafel 55

Cetanzahlen von Dieselölen aus Viskosität und Wichte (nach Ward, Kurtz und Fulweiler, Science of Petrol. II, 1185)

Viskosität E/38 E/20		Wichte d/20												
		800	810	820	830	840	850	860	870	880	890	900	910	920
1,15	1,24	58	55	53	50	48	45	42	39	36	34	31	28	26
1,20	1,33	61	59	56	53	50	48	44	42	39	36	33	30	27
1,30	1,53	64	61	59	56	53	50	47	44	41	38	35	32	29
1,40	1,79		64	61	58	55	52	49	46	42	40	36	34	30
1,50	1,94			63	59	56	53	50	47	44	41	38	35	31
1,80	2,73			65	62	59	55	52	49	46	42	40	36	33
2,00	3,26			67	63	60	56	53	50	47	43	41	37	34
2,50	4,80				66	62	59	55	52	48	45	42	38	35
3,00	6,35					64	60	57	54	50	47	43	40	36
4,00	9,50					66	63	59	56	52	48	45	42	38
6,00	16,00						65	61	57	54	50	46	43	39
10,00	33,00							63	59	56	52	48	45	41

Auch die Dieselindex-Cetanzahl-Beziehung, die Kreulen (IPT 1937, 253) als brauchbar ansieht, ist durch Heinze und Marder noch dadurch verbessert worden (vgl. Deutsche Kraftfahrtforschung 1938, Heft 7), daß der Siedequerschnitt als Korrektion dient. Für eine SKZ 300 gelten zwischen D. I. und CeZ die in Zahlentafel 56 niedergelegten Proportionen:

Zahlentafel 56

Cetanzahlen und Dieselindex von Dieselölen mit SKZ 300

D. I.	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
CeZ ₀	32,5	32,8	33,0	33,2	33,4	33,6	33,9	34,1	34,4	34,7	35,0
D. I.	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31
CeZ ₀	35,3	35,6	35,9	36,2	36,5	36,9	37,3	37,7	38,1	38,6	39,1
D. I.	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42
CeZ ₀	39,7	40,2	40,8	41,4	42,1	42,7	43,4	44,2	45,0	45,7	46,5
D. I.	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53
CeZ ₀	47,2	48,1	49,0	50,0	51,0	52,0	53,0	54,0	55,0	56,0	57,0
D. I.	54	55	56	57	58	59	60	61	62	63	64
CeZ ₀	58,0	59,1	60,2	61,4	62,6	63,8	65,0	66,2	67,4	68,6	69,8
D. I.	65	66	67	68	69	70	71	72	73	74	75
CeZ ₀	71,0	72,2	73,4	74,6	75,8	76,0	77,2	78,4	79,6	80,8	82,2
D. I.	76	77	78	79							
CeZ ₀	83,2	84,4	85,6	86,8							

Für andere SKZ der Dieselöle gilt dann die Formel: $CeZ = CeZ_0 - (300 - SKZ) f$. Der Faktor f hat dabei den ungefähren Wert von 0,2. CeZ_0 ist aus Tafel 56 dem festgestellten Wert des Dieselindex gegenüber zu entnehmen. Für die Beziehung des spez. Parachor zur Cetanzahl haben Heinze und Marder neuerdings ein Verhältnis aufgestellt (Deutsche Kraftfahrtforschung 1938, Heft 7, 17), das in Zahlentafel 57 zum Ausdruck kommt

und sich ebenfalls auf SKZ 300 bezieht. In einer früheren Arbeit (Öl u. Kohle 1935, 724) haben die genannten Autoren für dieses Verhältnis abweichende Werte angegeben.

Zahlentafel 57

Cetanzahlen und spez. Parachor von Dieselölen, SKZ 300

spez. P.	2,55	2,56	2,57	2,58	2,59	2,60	2,61	2,62	2,63	2,64	2,65
CeZ ₀	37,5	37,8	38,1	38,6	39,1	39,6	40,3	41,1	42,0	43,3	45,0
spez. P.	2,66	2,67	2,68	2,69	2,70	2,71	2,72	2,73	2,74	2,75	2,76
CeZ ₀	46,7	48,5	50,3	52,1	54,0	56,3	58,7	61,1	63,7	66,3	68,7
spez. P.	2,77	2,78	2,79	2,80							
CeZ ₀	71,1	74,0	76,6	79,4							

Zur Berichtigung auf andere Siedekennziffern der Dieselöle dient die Formel: $CeZ = CeZ_0 - (300 - SKZ) \cdot f$, wobei dem Faktor f hier der Wert von durchschnittlich 0,3 zukommt.

Best (Nat. Petrol. News 1937 v. 6. 10.) stellt in einem Nomogramm — man muß schon sagen, mit echt amerikanischer Großzügigkeit — gleich sechs Zahlenleisten der Bewertung von Dieselkraftstoffen zusammen, was in Abb. 38 wiedergegeben wird. In dieser Abbildung bedeuten die beiden Maßstäbe zu den Seiten des Nomogramms mit der Bezeichnung „Cetane delay“ die Cetanskala (mutmaßlich CFR-Zündverzögerungsverfahren; CFR delay angle method). Die Zahlenleiste „Cetane CCR“ bedeutet (vgl. Pope u. Murdock, SAE 1932, 136) die Cetanzahl aus dem kritischen Verdichtungsverhältnis ermittelt, CCR d. i. Critical Compression Ratio, das in einem abgeänderten

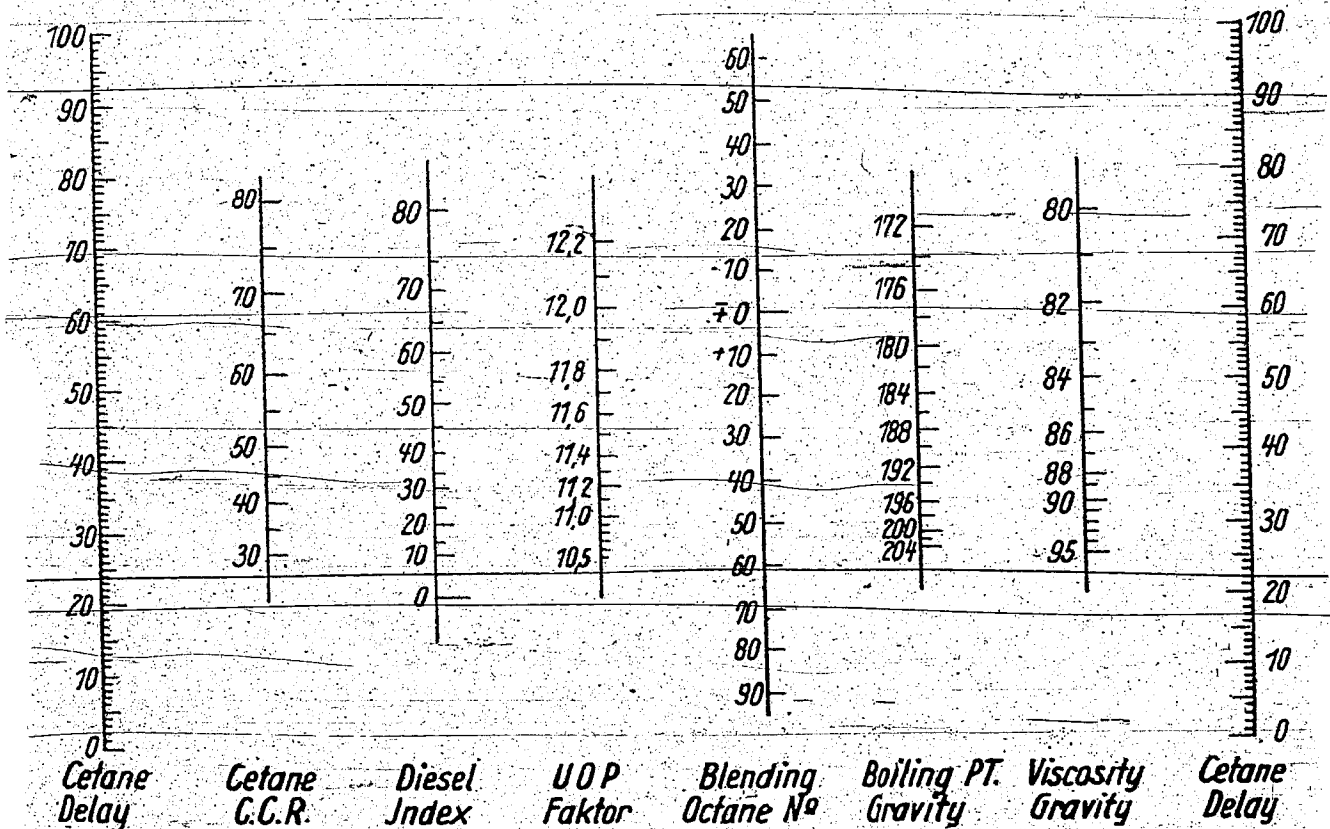


Abb. 38. Nomogramm von Best (Nat. Petrol. News 1937)

CFR-Motor festgestellt wird. Dieses kritische Verdichtungsverhältnis gibt das niedrigste Verdichtungsverhältnis an, bei dem ein Dieselkraftstoff eben noch zündet. Zwischen Cetanzahl und kritischem Verdichtungsverhältnis besteht für den Waukesha CFR-Motor nach Marder und Schneider (ATZ 1937, 195) folgende Beziehung:

Krit. Verdichtungs- Verhältn. 1 zu	6,8	7,0	7,5	8,0	8,5	9,0	10	11	12	14	16	18
Cetanzahl(CFR)	102	79	57	51	45	40	34	30	25	17	9	0

(Anm.: Aus dieser Beziehung folgt ohne weiteres, daß Kraftstoffe mit Cetanzahlen unter 45 gegenüber solchen mit höheren Werten eine zu schlechte Beurteilung erfahren. In weiterer Folgerung ergibt sich bei hohen Werten je Cetan-Einheit eine nur sehr geringe Veränderung des CCR, worunter die Meßgenauigkeit leidet.) Die dritte Zahlenleiste des Nomogramms in Abb. 38 zeigt den Dieselinde, die vierte Zahlenleiste den UOP-Faktor, eine Kennzahl der Universal Oil Products, auf der 5. Skala ist der gegenläufige Maßstab der Oktanzahl (Blending Octane No.) aufgetragen, sodann folgt ein Maßstab für die Siedepunkt-Dichte-Konstante (Boiling Pt. Gravity, aus dem 50 % SP in °C gerechnet) und endlich der Maßstab der Viskosität-Dichte-Konstante (Viscosity Gravity).

Die Anwendung der Ergebnisse von Untersuchungen im Zündwertprüfer von Jentsch zur laboratoriumsmäßigen Beurteilung des Zündverhaltens von Dieselkraftstoffen ist immer wieder versucht worden, da zwischen dem Selbstzündpunkt von Ölen und der Zerfallsneigung im praktischen Motorenbetrieb Zusammenhänge unverkennbar sind. Leider befriedigen bisher die zahlenmäßig festgestellten Beziehungen in keiner Weise.

Zahlentafel 58 enthält aus dem bereits erwähnten Bericht von Keßler über Ringversuche im Auftrage des RVM (Öl u. Kohle 1938, 341) und in Ergänzung zu Zahlentafel 51a die Cetanzahlen von Dieselkraftstoffen (Nr. 1—30), die einerseits als Mittelwerte der motorischen Prüfung, andererseits aus Laboratoriumsverfahren, und zwar Heinze-Marder'schem Dichteverfahren und Jentsch'schem Zündwertprüfer festgestellt wurden.

Es läßt sich leicht erkennen, daß die Cetanzahlen nach dem Anlaßverfahren erheblich streuen, während die Streugrenzen beim Zündverzugverfahren entschieden enger sind. Die Reproduzierbarkeit des Heinze-Marderschen Verfahrens ist naturgemäß gut, aber die Werte liegen gegenüber dem Zündverzugverfahren im Mittel etwas zu hoch, und es ist natürlich unausbleiblich, daß dieses Verfahren auf Dieseltreibstoffe mit Zusatz von „chemischen Peitschen“, d. s. Zündbeschleuniger, (Dieselöle mit *), nicht anspricht. Die Werte nach dem Jentschschen Zündwertverfahren liegen im allgemeinen viel zu niedrig und streuen auch unter sich viel zu stark, um dieses Laboratoriumsverfahren in der vorliegenden Form zur Beurteilung von Dieselkraftstoffen zu rechtfertigen.

Zahlentafel 58

Vergleich der Cetenzahlen aus motorischen und labormäßigen Prüfverfahren (Bericht Keßler, Oel und Kohle 1938, 341)

Verfahren	Dieselkraftstoff Nr.							
	1	2	3	4	5	6	7	8
Anlaßverfahr.	61—74	59—69	63—77	42—53	80—105	41—58	44—56	40—50
Zündverzug	56—65	53—60	57—62	41—48	75—88	39—48	44—47	42—44
Marder-Verf.	70—71	63—64	68—69	48	81—82	45—46	48—49	46—47
Jentzsch	52—63	44—54	45—59	31—44	61—100	32—37	39—42	31—39

Verfahren	Dieselkraftstoff Nr.							
	9	10	11	12	13	21	22*	24*
Anlaßverfahr.	42—50	41—53	47—55	47—55	39—56	42—54	55—70	58—80
Zündverzug	41—53	42—49	45—66	48—50	41—45	43—45	54—60	62—68
Marderverf.	45	46—47	50—52	51—53	41—42	50—52	50	49—51
Jentzsch	28—45	31—37	34—48	33—44	32—43	33—41	52—60	48—53

Verfahren	Dieselkraftstoff Nr.					
	25*	26*	27*	28	29	30
Anlaßverfahr.	51—61	54—70	46—67	40—53	56—68	49—64
Zündverzug	54—71	53—57	51—53	41—52	53—56	51—66
Marderverf.	49—51	39	39—40	40—41	59—60	57—58
Jentzsch	36—46	42—62	43—56	37—43	41—51	39—46

DIE ZÜNDBESCHLEUNIGER

Als Zündbeschleuniger oder sog. „dope-Stoffe“ bezeichnet man Substanzen, die in geringen Mengen schon, als Zusatz zu zündunwilligen Dieselkraftstoffen verwendet, deren Zündverhalten wesentlich verbessern. Voraussetzung ist bei solchen Stoffen, daß sie selbst instabiler Natur sind, also von sich aus leicht zerfallen.

Schmidt und Mohry (Braunkohle 1936, 535) konnten über erfolgreiche Arbeiten berichten, die sie mit gewissen öllöslichen Peroxyden zur Erhöhung der Zündwilligkeit von Schwerkraftstoffen durchführten. Zahlentafel 59 gibt einen Ausschnitt dieser Arbeiten und zeigt in den Fällen positiver Wirkung solcher Zusätze ein Absinken des Zündverzuges, ausgedrückt in Kurbelwinkelgraden. Daß natürlich mit abnehmendem Verdichtungsverhältnis an sich ein Ansteigen des Zündverzuges erfolgt, kommt in dieser Zahlentafel ebenfalls deutlich zum Ausdruck. In den Fällen der Tabelle erfolgte stets ein 2prozentiger Peroxyd-Zusatz.

Bei allen Peroxydzusätzen konnten die Berichtersteller feststellen, daß nach Ablauf eines Jahres die Kraftstoffproben unverändert geblieben waren, was Alterung und Lagerungsbeständigkeit betrifft, und daß auch die Wirksamkeit der Zusätze im Sinne der erzielten Zündverzugs-kürzung erhalten blieb.

In einer umfangreichen Arbeit äußern sich auch Heinze, Marder und Veidt (Öl u. Kohle 1941, 422) zu diesem Thema und bringen wertvolle Aufschlüsse; sie sichten in ihrem Bericht die zahlreich aufgelaufenen Patente nach Wert und Unwert und stellen in ihren Versuchen nicht nur den Effekt gewisser

Zahlentafel 59

Zündbeschleunigung durch zweiprozentige Peroxydzusätze zu Dieselschwerkraftstoffen
(nach A.W. Schmidt und Mohry), Zündverzögerung ° KW

Verdichtungsverhältnis	1:18	1:16	1:14	1:12	1:10
Braunkohlenschwöl allein	14	15,5	20		
+ 2% Dimethylperoxyd	9	10,5	13	18	28
+ 2% Diäthylperoxyd	10	11,5	13,5	19	
+ 2% Diaceton-diperoxyd	11	12,5	15	21	
+ 2% Monoperparaldehyd	13	15	19	30	
+ 2% Acetylbenzoylperoxyd	14	15	20	(also unwirksam!)	
+ 2% Tetralinperoxyd	14	15,5	20	(hier unwirksam!)	
Steinkohlenschwöl	27	38			
+ 2% Diäthylperoxyd	16	18	23		
+ 2% Diaceton-diperoxyd	17	20	26		
+ 2% Tetralinperoxyd	19	23			
Erdöl-Dieselschwerkraftstoff	9,5	11	13,5	17,5	27
+ 2% Diäthylperoxyd	6,5	7	9,5	11,5	16,5
+ 2% Acetylbenzoylperoxyd	7,5	8,5	10	12,5	18
+ 2% Diaceton-diperoxyd	7,5	9	10,5	14,5	20
+ 2% Tetralinperoxyd	8,5	9,5	11,5	15	22

Zündbeschleuniger fest, sondern verfolgen auch den leider zumeist unliebsamen Einfluß dieser Zusätze auf Verkokungsneigung und Korrosion, während sie die Lagerbeständigkeit der gedopten Treibstoffe in den meisten Fällen als nicht beeinträchtigt finden. Wichtig ist ferner auch die Bestätigung der bereits von Schmidt und Mohry gemachten Wahrnehmung, daß nämlich die Wirksamkeit von dop-Zusätzen nach längerer Lagerung der also veredelten Dieselschwerkraftstoffe voll erhalten bleibt. Zahlentafel 60 enthält einen Teil der Ergebnisse von Heinze, Marder und Veidt; die Cetanzahlen wurden von den Genannten im HWA-Prüfdiesel gemessen.

Zahlentafel 60

Zündbeschleunigung durch verschiedene dop-Stoffe bei Dieselschwerkraftstoffen (nach Heinze, Marder und Veidt)

	Spaltgasöl (d 0,888, SKZ 244, CaZ 37)			Braunkohlenöl (d 0,880, SKZ 267, CaZ 39) + Zusatz			Steinkohlenschwöl + Zusatz
	1%	2%	5%	1%	2%	5%	5%
Amylnitrat	45	52	73	51	60	83	
Amylnitrit	39	41	72	43	49	68	
Aethylnitrat	43	49		51	58		28
Tetralinperoxyd	41	45		42	48		
Nitrosomethylurethan	44	48		49	55		
Diäthyltetrasulfid	44	50		47	53		
Trinitrotoluol	37	37		39	39		
Benzoylacetone	38	38		40	41		
Cyclohexanonoxim	39	39		40	41		
Nitrosodimethylanilin	38	38		40	40		

Es wurde gefunden, daß als Zündbeschleuniger wirksam sind: Alkylnitrate, Alkylnitrite, Peroxyde, Nitroso-Verbindungen und Polysulfide; als unwirksam erwiesen sich, entgegen manchem Patentanspruch, gewisse Nitrosamine, Oxime und Ketone. Auf die Zündwilligkeitssteigerung ist natürlich auch die Art des Kraftstoffes von wesentlichem Einfluß. Die in der Literatur vielfach erwähnte aktivierende Wirkung von Butylbromid, Benzylbromid und Kupferstearat als geringfügige Beimengung zu Zündbeschleunigern konnte nicht bestätigt werden. Alle Zündbeschleuniger (mit Ausnahme von Tetralinperoxyd) vermehren schon bei halbprozentigem Zusatz die Verkokungsneigung der Kraftstoffe über das zulässige Maß, bei tatsächlich wirksamen Zusätzen aber von 2 % und mehr auf Conradson-Werte bis zu 0,7 %, vereinzelt sogar 1 %. Die Korrosionsneigung gedopter Dieselkraftstoffe ist geringfügig höher als die der unbehandelten Öle, nur Tetralinperoxyd wirkt deutlich korrosiv und überschreitet bei 2prozentigem Zusatz die zulässige Begrenzung der Zink-Korrosion von 4 mg/16 cm.

ANHANG

Gebrauchliche Tabellen

Temperaturgrade

Table 61

° C	° F	Abs. Temp. ° C	log. abs. T.	° C	° F	Abs. Temp. ° C	log. abs. T.
- 273	- 459,4	0	0,0000	+ 170	+ 338	443	2,6464
- 270	- 454	3	0,4771	+ 180	+ 356	453	2,6561
- 250	- 418	23	1,3617	+ 190	+ 374	463	2,6656
- 200	- 328	73	1,8633	+ 200	+ 392	473	2,6749
- 150	- 238	103	2,0128	+ 210	+ 410	483	2,6839
- 100	- 148	173	2,2380	+ 220	+ 428	493	2,6928
- 90	- 130	183	2,2625	+ 230	+ 446	503	2,7016
- 80	- 112	193	2,2856	+ 240	+ 464	513	2,7101
- 70	- 94	203	2,3075	+ 250	+ 482	523	2,7185
- 60	- 76	213	2,3284	+ 260	+ 500	533	2,7267
- 50	- 58	223	2,3483	+ 270	+ 518	543	2,7348
- 40	- 40	233	2,3674	+ 280	+ 536	553	2,7427
- 30	- 22	243	2,3856	+ 290	+ 554	563	2,7505
- 20	- 4	253	2,4031	+ 300	+ 572	573	2,7582
- 10	+ 14	263	2,4200	+ 310	+ 590	583	2,7657
0	+ 32	273	2,4362	+ 320	+ 608	593	2,7731
+ 5	+ 41	278	2,4440	+ 330	+ 626	603	2,7803
+ 10	+ 50	283	2,4518	+ 340	+ 644	613	2,7875
+ 15,6	+ 60	288,6	2,4602	+ 350	+ 662	623	2,7945
+ 20	+ 68	293	2,4669	+ 360	+ 680	633	2,8014
+ 21,1	+ 70	294,1	2,4684	+ 380	+ 716	653	2,8149
+ 25	+ 77	298	2,4742	+ 400	+ 752	673	2,8280
+ 30	+ 86	303	2,4814	+ 420	+ 788	693	2,8407
+ 37,8	+ 100	310,8	2,4925	+ 440	+ 824	713	2,8531
+ 40	+ 104	313	2,4955	+ 460	+ 860	733	2,8651
+ 50	+ 122	323	2,5092	+ 480	+ 896	753	2,8768
+ 54,4	+ 130	327,4	2,5150	+ 500	+ 932	773	2,8882
+ 60	+ 140	333	2,5224	+ 520	+ 968	793	2,8993
+ 70	+ 158	343	2,5353	+ 540	+ 1004	813	2,9101
+ 80	+ 176	353	2,5478	+ 560	+ 1040	833	2,9206
+ 90	+ 194	363	2,5599	+ 580	+ 1076	853	2,9309
+ 98,9	+ 210	371,9	2,5704	+ 600	+ 1112	873	2,9410
+ 100	+ 212	373	2,5717	+ 650	+ 1202	923	2,9652
+ 110	+ 230	383	2,5832	+ 700	+ 1292	973	2,9881
+ 120	+ 248	393	2,5944	+ 727	+ 1341	1000	3,0000
+ 130	+ 266	403	2,6053	+ 800	+ 1472	1073	3,0306
+ 140	+ 284	413	2,6160	+ 900	+ 1652	1173	3,0693
+ 150	+ 302	423	2,6263	+ 1000	+ 1832	1273	3,1048
+ 160	+ 320	433	2,6365				

Tabelle 52

Dichte und A.P.I.-Grade

(Das spez. Gew. 60° F/60° F = 15,6° C)

API	d	API	d	API	d	API	d
100	0,6112	77	0,6787	54	0,7628	31	0,8708
99	0,6139	76	0,6819	53	0,7669	30	0,8762
98	0,6166	75	0,6852	52	0,7711	29	0,8816
97	0,6193	74	0,6886	51	0,7753	28	0,8871
96	0,6220	73	0,6919	50	0,7796	27	0,8927
95	0,6247	72	0,6953	49	0,7839	26	0,8984
94	0,6275	71	0,6988	48	0,7883	25	0,9042
93	0,6303	70	0,7022	47	0,7927	24	0,9100
92	0,6331	69	0,7057	46	0,7972	23	0,9159
91	0,6360	68	0,7093	45	0,8017	22	0,9218
90	0,6388	67	0,7128	44	0,8063	21	0,9279
89	0,6417	66	0,7165	43	0,8109	20	0,9340
88	0,6446	65	0,7201	42	0,8155	19	0,9402
87	0,6476	64	0,7238	41	0,8203	18	0,9465
86	0,6505	63	0,7275	40	0,8251	17	0,9529
85	0,6536	62	0,7313	39	0,8299	16	0,9593
84	0,6566	61	0,7351	38	0,8348	15	0,9659
83	0,6597	60	0,7389	37	0,8398	14	0,9725
82	0,6628	59	0,7428	36	0,8448	13	0,9792
81	0,6659	58	0,7467	35	0,8498	12	0,9861
80	0,6690	57	0,7507	34	0,8550	11	0,9930
79	0,6722	56	0,7547	33	0,8602	10	1,0000
78	0,6754	55	0,7587	32	0,8654		

Zähflüssigkeitsgrade

Kinem. Visk. cSt	W = loglog (cSt+0,8)	Grad Engler	Say- bolt Sek.	Red- wood Sek.	Kinem. Visk. cSt	W = loglog (cSt+0,8)	Grad Engler	Say- bolt Sek.	Red- wood Sek.
1,0	-0,5930	1,0			30	+0,1728	4,07	140,9	123,7
1,2	-0,5213	1,028			32	+0,1807	4,32	149,7	131,5
1,4	-0,4655	1,053			34	+0,1880	4,57	158,7	139,3
1,6	-0,4200	1,075			36	+0,1947	4,82	167,7	147,2
1,8	-0,3820	1,097			38	+0,2011	5,08	176,7	177,0
2,0	-0,3495	1,119	32,6	30,2	40	+0,2070	5,33	185,7	163,2
2,2	-0,3214	1,140	33,3	30,7	42	+0,2126	5,59	194,7	171,2
2,4	-0,2966	1,160	34,0	31,2	44	+0,2178	5,85	203,8	179,2
2,6	-0,2745	1,179	34,7	31,7	46	+0,2228	6,11	213,0	187,2
2,8	-0,2547	1,198	35,4	32,2	48	+0,2275	6,37	222,2	195,3
3,0	-0,2367	1,217	36,0	32,7	50	+0,2319	6,62	231	203
3,2	-0,2204	1,235	36,6	33,2	52	+0,2362	6,88	241	211
3,4	-0,2053	1,253	37,3	33,7	54	+0,2402	7,14	250	219
3,6	-0,1916	1,271	37,9	34,3	56	+0,2441	7,41	259	227
3,8	-0,1786	1,289	38,5	34,8	58	+0,2478	7,67	268	236
4,0	-0,1667	1,307	39,1	35,3	60	+0,2514	7,93	277	244
4,2	-0,1555	1,324	39,8	35,8	62	+0,2548	8,19	287	252
4,4	-0,1451	1,341	40,4	36,3	64	+0,2580	8,45	296	260
4,6	-0,1353	1,359	41,0	36,8	66	+0,2612	8,71	305	268
4,8	-0,1260	1,376	41,7	37,4	68	+0,2642	8,97	314	276
5,0	-0,1172	1,393	42,3	37,9	70	+0,2672	9,23	323	284
5,5	-0,0973	1,436	43,9	39,2	72	+0,2700	9,56	335	294
6,0	-0,0796	1,479	45,5	40,5	74	+0,2727	9,76	342	300
6,5	-0,0638	1,521	47,1	41,9	76	+0,2741	10,02	351	308
7,0	-0,0496	1,564	48,7	43,2	78	+0,2780	10,28	360	316
7,5	-0,0366	1,608	50,4	44,6	80	+0,2804	10,54	370	324
8,0	-0,0248	1,651	52,0	46,0	82	+0,2829	10,81	379	332
8,5	-0,0139	1,696	53,7	47,4	84	+0,2852	11,07	388	340
9,0	-0,0038	1,740	55,4	48,9	86	+0,2875	11,33	397	348
9,2	0,0000	1,758	56,1	49,4	88	+0,2897	11,59	407	356
9,5	+0,0055	1,785	57,1	50,3	90	+0,2918	11,86	416	364
10	+0,0143	1,831	58,8	51,7	92	+0,2939	12,12	425	373
11	+0,0301	1,924	62,3	54,8	94	+0,2960	12,38	434	381
12	+0,0442	2,020	65,9	57,9	96	+0,2980	12,64	444	389
13	+0,0569	2,118	69,6	61,1	98	+0,2999	12,91	453	397
14	+0,0683	2,218	73,4	64,4	100	+0,3018	13,17	462	405
15	+0,0787	2,32	77,2	67,7	110	+0,3106	14,48	508	445
16	+0,0882	2,43	81,1	71,2	120	+0,3185	15,80	554	486
17	+0,0971	2,53	85,1	74,7	130	+0,3256	17,11	601	526
18	+0,1052	2,64	89,2	78,1	140	+0,3322	18,43	647	567
19	+0,1129	2,75	93,3	81,7	150	+0,3381	19,74	693	607
20	+0,1199	2,87	97,5	85,4	160	+0,3437	21,06	739	648
22	+0,1329	3,10	106	92,9	170	+0,3488	22,37	785	688
24	+0,1444	3,34	114,6	100,4	180	+0,3536	23,69	832	729
26	+0,1548	3,58	123,3	108,1	190	+0,3580	25,00	878	769
28	+0,1642	3,82	132,1	115,8	200	+0,3622	26,30	924	810

5 Weiterhin gelten folgende Umrechnungsformeln:

$$cSt = 7,6 E$$

$$E = 0,1316 cSt$$

$$cSt = 0,2165 S$$

$$S = 4,62 cSt$$

$$cSt = 0,247 R$$

$$R = 4,05 cSt$$

6 Diese Umrechnungsformeln sind oberhalb einer Zähflüssigkeit von 50 cSt brauchbar.

Tank- und Faßinhalt

Bezeichnet d den Durchmesser, r den Halbmesser (Radius) und h die Höhe, so berechnet sich der Inhalt zylindrischer Behälter zu

$$r^2 \pi h = \left(\frac{d}{2}\right)^2 \pi h$$

Bei teilweise befüllten stehenden Zylindern berechnet sich die Füllmenge auf einfache Weise durch Loten. Bei teilweise befüllten liegenden Zylindern (Kesselwagen, liegende Tanks) ermittelt man durch Loten die Standhöhe der Flüssigkeit s gegenüber dem Zylinderdurchmesser d und sucht zum Quotienten s/d aus der nachstehenden Tabelle den Faktor f . Der Gesamteinheit I des Zylinders mal f ergibt dann die jeweilige Befüllung.

s/d	f	s/d	f	s/d	f	s/d	f	s/d	f
0,01	0,0017	0,21	0,1527	0,41	0,3860	0,61	0,6389	0,81	0,8677
0,02	0,0048	0,22	0,1631	0,42	0,3986	0,62	0,6513	0,82	0,8776
0,03	0,0087	0,23	0,1738	0,43	0,4112	0,63	0,6636	0,83	0,8873
0,04	0,0134	0,24	0,1845	0,44	0,4238	0,64	0,6759	0,84	0,8967
0,05	0,0187	0,25	0,1955	0,45	0,4364	0,65	0,6881	0,85	0,9059
0,06	0,0245	0,26	0,2066	0,46	0,4491	0,66	0,7002	0,86	0,9140
0,07	0,0308	0,27	0,2178	0,47	0,4618	0,67	0,7122	0,87	0,9236
0,08	0,0375	0,28	0,2292	0,48	0,4745	0,68	0,7241	0,88	0,9320
0,09	0,0446	0,29	0,2407	0,49	0,4873	0,69	0,7360	0,89	0,9402
0,10	0,0520	0,30	0,2523	0,50	0,5000	0,70	0,7477	0,90	0,9480
0,11	0,0598	0,31	0,2640	0,51	0,5127	0,71	0,7593	0,91	0,9554
0,12	0,0689	0,32	0,2759	0,52	0,5255	0,72	0,7708	0,92	0,9625
0,13	0,0764	0,33	0,2878	0,53	0,5382	0,73	0,7822	0,93	0,9692
0,14	0,0851	0,34	0,2998	0,54	0,5509	0,74	0,7934	0,94	0,9755
0,15	0,0941	0,35	0,3119	0,55	0,5636	0,75	0,8045	0,95	0,9813
0,16	0,1033	0,36	0,3241	0,56	0,5762	0,76	0,8155	0,96	0,9866
0,17	0,1127	0,37	0,3364	0,57	0,5888	0,77	0,8262	0,97	0,9913
0,18	0,1224	0,38	0,3487	0,58	0,6014	0,78	0,8369	0,98	0,9952
0,19	0,1323	0,39	0,3611	0,59	0,6140	0,79	0,8473	0,99	0,9983
0,20	0,1424	0,40	0,3735	0,60	0,6265	0,80	0,8576	1,00	1,0000

Bezeichnet bei gebauchten Fässern d den Durchmesser des Faßbodens und D den Durchmesser des Faßbauches, so berechnet sich der Faßinhalt zu

$$\pi h (2 D^2 + d^2) / 12$$

Der Inhalt kugelförmiger Gefäße ist $0,5236 d^3$.

Fremde Hohlmaße:

1 Liter = 0,0353 Kubikfuß (cubic foot) = 0,2201 engl. Gallonen = 0,2643 USA.-Gallonen = 0,00344 engl. Quarter = 0,00413 USA.-Quarter = 61,025 Kubikzoll (cubic inches).

1 Kubikfuß = 28,32 Liter, 1 engl. Gallone = 4,5435 Liter, 1 USA.-Gallone = 3,7854 Liter, 1 engl. Quarter = 290 Liter, 1 USA.-Quarter = 242 Liter.

1 Kubikmeter = 1,30786 cubi yard = 220 engl. Gallonen = 264 USA.-Gallonen = 0,3532 register tons.

1 Kubikyard = 0,76453 cbm, 1 Registertonne = 2,8316 cbm.

Logarithmentafel mit vierstelligen Mäntissen

Table 6-5

Nat. Zahl	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
10	0000	0043	0086	0128	0170	0212	0253	0294	0334	0374
11	0414	0453	0492	0531	0569	0607	0645	0682	0719	0755
12	0792	0828	0864	0899	0934	0969	1004	1038	1072	1106
13	1139	1173	1206	1239	1271	1303	1335	1367	1399	1430
14	1461	1492	1523	1553	1584	1614	1644	1673	1703	1732
15	1761	1790	1818	1847	1875	1903	1931	1959	1987	2014
16	2041	2068	2095	2122	2148	2175	2201	2227	2253	2279
17	2304	2330	2355	2380	2405	2430	2455	2480	2504	2529
18	2553	2577	2601	2625	2648	2672	2695	2718	2742	2765
19	2788	2810	2833	2856	2878	2900	2923	2945	2967	2989
20	3010	3032	3054	3075	3096	3118	3139	3160	3181	3201
21	3222	3243	3263	3284	3304	3324	3345	3365	3385	3404
22	3424	3444	3464	3483	3502	3522	3541	3560	3579	3598
23	3617	3636	3655	3674	3692	3711	3729	3747	3766	3784
24	3802	3820	3838	3856	3874	3892	3909	3927	3945	3962
25	3979	3997	4014	4031	4048	4065	4082	4099	4116	4133
26	4150	4166	4183	4200	4216	4233	4249	4265	4281	4298
27	4314	4330	4346	4362	4378	4393	4409	4425	4440	4456
28	4472	4487	4502	4518	4533	4548	4564	4579	4594	4609
29	4624	4639	4654	4669	4683	4698	4713	4728	4742	4757
30	4771	4786	4800	4814	4829	4843	4857	4871	4886	4900
31	4914	4928	4942	4955	4969	4983	4997	5011	5024	5038
32	5051	5065	5079	5092	5105	5119	5132	5145	5159	5172
33	5185	5188	5211	5224	5237	5250	5263	5276	5289	5302
34	5315	5328	5340	5353	5366	5378	5391	5403	5416	5428
35	5441	5453	5465	5478	5490	5502	5514	5527	5539	5551
36	5563	5575	5587	5599	5611	5623	5635	5647	5658	5670
37	5682	5694	5705	5717	5729	5740	5752	5763	5775	5786
38	5798	5809	5821	5832	5843	5855	5866	5877	5888	5899
39	5911	5922	5933	5944	5955	5966	5977	5988	5999	6010
40	6021	6031	6042	6053	6064	6075	6085	6096	6107	6117
41	6128	6138	6149	6160	6170	6180	6191	6201	6212	6222
42	6232	6243	6253	6263	6274	6284	6294	6304	6314	6325
43	6335	6345	6355	6365	6374	6385	6395	6405	6415	6425
44	6435	6444	6454	6464	6474	6484	6493	6503	6513	6522
45	6532	6542	6551	6561	6571	6580	6590	6599	6609	6618
46	6628	6637	6646	6656	6665	6675	6684	6693	6702	6712
47	6721	6730	6739	6749	6758	6767	6776	6785	6794	6803
48	6812	6821	6830	6839	6848	6857	6866	6875	6884	6893
49	6902	6911	6920	6928	6937	6946	6955	6964	6972	6981
50	6990	6998	7007	7016	7024	7033	7042	7050	7059	7067
51	7076	7084	7093	7101	7110	7118	7126	7135	7143	7152
52	7160	7168	7177	7185	7193	7202	7210	7218	7226	7235
53	7243	7251	7259	7267	7275	7284	7292	7300	7308	7316
54	7324	7332	7340	7348	7356	7364	7372	7380	7388	7396

log 1 = 0, log 10 = 1, log 100 = 2, log 1000 = 3 usw.

Logarithmentafel mit vierstelligen Mantissen

Nat. Zahl	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
55	7404	7412	7419	7427	7435	7443	7451	7459	7466	7474
56	7482	7490	7497	7505	7513	7520	7528	7536	7543	7551
57	7559	7566	7574	7582	7589	7597	7604	7612	7619	7627
58	7634	7642	7649	7657	7664	7672	7679	7686	7694	7701
59	7709	7716	7723	7731	7738	7745	7752	7760	7767	7774
60	7782	7789	7796	7803	7810	7818	7825	7832	7839	7846
61	7858	7860	7868	7875	7882	7889	7896	7903	7910	7917
62	7924	7931	7938	7945	7952	7959	7966	7973	7980	7987
63	7993	8000	8007	8014	8021	8028	8035	8041	8048	8055
64	8062	8069	8075	8082	8089	8096	8102	8109	8116	8122
65	8129	8136	8142	8149	8156	8162	8169	8176	8182	8189
66	8195	8202	8209	8215	8222	8228	8235	8241	8248	8254
67	8261	8267	8274	8280	8287	8293	8299	8306	8312	8319
68	8325	8331	8338	8344	8351	8357	8363	8370	8376	8382
69	8388	8395	8401	8407	8414	8420	8426	8432	8439	8445
70	8451	8457	8463	8470	8476	8482	8488	8494	8500	8506
71	8513	8519	8525	8531	8537	8543	8549	8555	8561	8567
72	8573	8579	8585	8591	8597	8603	8609	8615	8621	8627
73	8633	8639	8645	8651	8657	8663	8669	8675	8681	8686
74	8692	8698	8704	8710	8716	8722	8727	8733	8739	8745
75	8751	8756	8762	8768	8774	8779	8785	8791	8797	8802
76	8808	8814	8820	8825	8831	8837	8842	8848	8854	8859
77	8865	8871	8876	8882	8887	8893	8899	8904	8910	8915
78	8921	8927	8932	8938	8943	8949	8954	8960	8965	8971
79	8976	8982	8987	8993	8998	9004	9009	9015	9020	9025
80	9031	9036	9042	9047	9053	9058	9063	9069	9074	9079
81	9085	9090	9096	9101	9106	9112	9117	9122	9128	9133
82	9138	9143	9149	9154	9159	9165	9170	9175	9180	9186
83	9191	9196	9201	9206	9212	9217	9222	9227	9232	9238
84	9243	9248	9253	9258	9263	9269	9274	9279	9284	9289
85	9294	9299	9304	9309	9315	9320	9325	9330	9335	9340
86	9345	9350	9355	9360	9365	9370	9375	9380	9385	9390
87	9395	9400	9405	9410	9415	9420	9425	9430	9435	9440
88	9445	9450	9455	9460	9465	9469	9474	9479	9484	9489
89	9494	9499	9504	9509	9513	9518	9523	9528	9533	9538
90	9542	9547	9552	9557	9562	9566	9571	9576	9581	9586
91	9590	9595	9600	9605	9609	9614	9619	9624	9628	9633
92	9638	9643	9647	9652	9657	9661	9666	9671	9675	9680
93	9685	9689	9694	9699	9703	9708	9713	9717	9722	9727
94	9731	9736	9741	9745	9750	9754	9759	9763	9768	9773
95	9777	9782	9786	9791	9795	9800	9805	9809	9814	9818
96	9823	9827	9832	9836	9841	9845	9850	9854	9859	9863
97	9868	9872	9877	9881	9886	9890	9894	9899	9903	9908
98	9912	9917	9921	9926	9930	9934	9939	9943	9948	9952
99	9956	9961	9965	9969	9974	9978	9983	9987	9991	9996

$\log 0,1 = -1$, $\log 0,01 = -2$, $\log 0,001 = -3$ usw.

21 Energieaufteilung in Motor und Kraftfahrzeug

	Ottomotor	Dieselmotor
Energieinhalt des Kraftstoffes	100%	100%
Energieverluste durch		
— Auspuffgase (Druck und Wärme)	36%	29%
— Kühlwasser (Wärme)	33%	32%
Auf den Kolben abgegebene Arbeit	32%	40%
Energieverlust durch Motorreibung	7%	7%
Nutzbare Arbeit an der Kurbelwelle	24%	32%
Energieverluste durch		
— Propeller und Lichtmaschine	2,5%	2,5%
— Schaltgetriebe	1,5%	1,5%
— Ausgleichgetriebe	1,0%	1,0%
— Achsen und Wellen	1,0%	1,0%
— Rollwiderstand auf der Fahrbahn	4,0%	4,0%
— Luftwiderstand (Fahrwind)	10,0%	10,0%
Kraftreserve für Beschleunigung, Steigung, Zugkraft	4,0%	12,0%

Der thermodynamische Wirkungsgrad (η_{th}) ist

bei $\varepsilon = 1$:	6,0	6,5	7,0	7,5	12	15	22
im Ottomotor	46%	48%	49%	50%	—	—	—
im Dieselmotor	—	—	—	—	58%	62%	66%

Bezeichnet N_e die effektive Leistung (PS), V_h das Hubvolumen (lit), p_c den mittl. Arbeitsdruck (kg/cm^2), n die Drehzahl (U/min), s den Hub (mm), v_k die Kolbengeschwindigkeit (m/sec), d die Zylinderbohrung (mm), M_d das Drehmoment (mkg), ε den Verdichtungsgrad, V_c den verdichteten Raum (lit) bei Kolbenstellung im oberen Totpunkt, p_1 den Anfangsdruck, p_2 den Enddruck (kg/cm^2), η_{th} den thermodynam. Wirkungsgrad und φ den Kurbelwinkel ($^\circ$ C), so ist:

$$\text{Hubraumleistung (in PS/lit)} = N_e/V_h$$

$$\begin{aligned} \text{mittl. Arbeitsdruck (in kg/cm}^2\text{) bei Viertakt } p_c &= 900 \cdot N_e/V_h \cdot n \\ &\text{bei Zweitakt } p_c = 450 \cdot N_e/V_h \cdot n \end{aligned}$$

$$\text{mittlere Kolbengeschwindigkeit (in m/sec) } v_k = s \cdot n/33\,000$$

$$\text{max. (in m/sec) } v_k = 1,6 \cdot s \cdot n/33\,000$$

$$\text{Hubvolumen } V_h = 0,785 \cdot 10^{-6} \cdot d^2 \cdot s \text{ (lit je Zylinder)}$$

$$\text{Effektive Leistung } N_e = M_d \cdot n/716,2 \text{ (PS)}$$

$$\text{bzw. Drehmoment } M_d = 716,2 \cdot N_e/n \text{ (mkg)}$$

$$\text{Verdichtungsgrad } \varepsilon = V_h : V_c$$

$$\text{Enddruck } p_2 = p_1 \cdot \varepsilon^{\gamma} \text{ (kg/cm}^2\text{)}$$

$$\eta_{th} = 1 - \left(\frac{1}{\varepsilon}\right)^{\gamma-1}$$

$$\varphi = 6 \cdot n t$$

AUTOREN-REGISTER

(* bedeuten Abbildungen)

Aldrich	73	Fischer	95, 175
Auer	127	Fisher	77
Bandte	96, 98, 102	Francis	62, 101, 109, 132
Bartholomew	129	Fulweiler	191, 192
Beale	152, *153	Galle	104
Becker	175	Garner	90, 102, *103
Beckmann	172	Gates	118
Berg	130	Gemassmer	152
Bergius	26	Generlich	127, *128
Berl	95	Glyde	118
Best	193	Gnamm	40, 70
Bielenberg	107	Goldschmidt AG., Essen	26
Blackwood	77, 129	Griffith	169
Boerlage	118, 154, 178	Grosse-Oetringhaus	103, 105, 106
Boord	48	Grosser	152
Boyd	48, 66, 117, 121	Grote	91
Bridgeman	66, 73	Grumell	82
Broeze	154, 178	Gruse	17
Brunschwig	78	Hagemann	158, *159, 163, 167
Buchan	21	Hammerich	46, 73, 75, 133, 158, *159, 163, 165, 167
Burstin	106	Hanusch	103, 105
Calingaert	136	Hartmann	152
Callendar	118	Hebl	44
Campbell	46	Heinze	72, 93, 113, 132, 133, 158, 159, 165, 166, 173, 188, 189, 190, *191, 192, 193, 194, 195, 196
Charch	48	Henkels	62
Coats	156	Hess	98
Conrad	78, 115	Hill	66, 156
Conradson	161, *162	Hollings	169
Cox	133, 134	Hopp	152
Danaila	97	Hubendick	38, 119, *120
Davis	82	Hubner	53
Dieterich	67	Hübl	105
Docksey	152, *153	Hügel	97
Dulong	82	Hunn	77
Eberlein	152	I. G. Farbenindustrie A.-G.	23, 180, 183, 184
Eckert	95	McIlhiney	105
Edgar	66, 136	Ipatieff	22, 23, 50
Egerton	118	Jackson	153
Egloff	17, 22, 23, 52, 53	Jacqué	78
Engler	62	Jantsch	115, 180
Ernst	*182		
Faragher	97		
Fischer (Frz)	27		

Jentzsch	94, 95, 118, 132, 194, 195	Ramsbottom	163
Jonescu	97	Reid	69, 72
Jost	118	Rendel	44
Jostes	98	Ricardo	118, 120
Kadmer	134, 170, *171	Riesenfeld	98, 102
Kamm	38, 185	Rosenmund	104
Karrer	146	Rothe	142, 143, 154, 175
Kattwinkel	90, 96, 98, 102	Sachanen	17, 169
Kaufmann	103, 104, 105	Sandke	92
Kaye	156	Seeber	*130
Kessler	132, 183, 194, 195	Seifert	134
Kiemstedt	135	Serruys	118
Kneule	129	Sielisch	92
Koch	73, 74	Singer	44, 120, *121, 124
Kölbel	167	Slowak	182, 185
Krauch	26	Sudgen	111
Krekeler	91	Schildwächter	86
Kreulen	175, 192	Schmidt (AW)	72, *127, *128, 130, 152, 182, 183, 184, 185, 195, 196
Kronecker	62	Schnauffer	115, *116, 126
Kühner	129	Schneider	143, 144, 194
Kuhnenn	104	Schoeller	152
Kurtz	191, 192	Scholz	72
McLeod	111	Schulze	135
Levine	97	Stansfield	124
Littlejohn	77	Steiger	135
Mack	48	Stelling	80, *81, 158
Marder	49, 51, 57, 72, 83, 93, 111, 113, 132, 133, 143, 144, 145, 146, 158, 159, 163, 164, 165, 166, 170, *171, 173, 188, 189, 190, *191, 192, 193, 194, 195, 196	Tannenberger	134, *190
Margosches	104	Thomas	77
Maxwell	118	Thompson	77
Midgley	48, 124	Torricelli	75
Mohry	195, 196	Towne	98
Moore	156	Tropsch	27
Morell	17, 97	Trubetzky	72
Moudain	118	Ubbelohde	156, 173
Mücklich	115	Ubrich	136
Murphy	53	Veidt	195, 196
Nenninger	43	Vlugter	175
Neumann	183	Vorberg	189
Ostwald	64, 68	Walther	21
Ostwald-Luther	75, 155, 172	Ward	191, 192
v. Philippovich	38, 52, 53, 80, 115	Waterman	175
Pier	26, 28, 133	Wawrziniok	67, 68, 76, 82, 85, 86, *126, 127
Podbielniak	21		

Autoren-Register

209

Wellard	118	Wilson	106
Weller	78, 79	Winkler	97
Wernicke	92	Wirabianz	169
van Westen	175	Withrow	117
Wheeler	118		
Widmaier	43, 89	Youle	106
Wijss	105		
Wilke	34, 35, 178, 183	Zerbe	95

SACH-VERZEICHNIS

(* bedeuten Abbildungen im Text)

Abadan	179	Alco-Pyrolyse	50
Abbe'sches Refraktometer	107	Alkaliblau	166
Abreißtemperatur	73	Alkoholgehalt von Kraftstoffen	87
Acenaphten	147, 150	Alkohol-Gemischkraftstoffe	38, *39, 64, *65, 77, 79, 80, 86, 87, 93, 95, 99, 104, 105, 109, 137
Aceton	40, 52, 68, 71, 72, 80, 87, 88, 95, 104, 110, 137, 158	Alkohol-Sauerstoff	107
Acetophenon	151	Alkylbenzol ₂	150, 152
Acetylen	87, 95	Alkyl-Cyklohexane	150, 152
Acetylbenzoylperoxyd	196	Alkyl-Cyklopentane u. -pentene	149, 152
Acridin	151	Alkyldisulfide	88
Actual gums	17	Alkylnitrate	197
Aethan	59	Alkylnitrite	197
Aethanol	12, 34, 35, 40, 48, 51, 58, 68, 71, 72, 77, 80, 83, 84, 85, 86, 93, 95, 104, *108, 110, 131, 158	Alkyltoluole	150, 152
Aether	38, 50, 51, 52, 58, 68, 71, 95, 104, 110, 137, 158	Alterung von Benzinen	19, 78, 79
Aether-Sauerstoff	107	Aminophenol	19
Aetherverdampfung (zur Kälteerzeugung)	80, *81	Ammoniak	95
Aethylalkohol s. Aethanol		Ammoniumchlorid	157, 158
Aethylamin	80	Ammoniumnitrat	157, 158
Aethylamyläther	52	Amylalkohol, tertiärer	51, 110
Aethylanilin	80	Amylbenzol	46, 150
Aethylbenzol	31, 46, 54, 55, 61, 80, 150	Amylcyklohexan	150
Aethylbromid	41	Amylen	61
Aethylbutyläther	52	Amylmerkaptan	81
Aethylchlorid	41	Amylnitrat	196
Aethylcyklobutan	61	Amylnitrit	196
Aethylcyklohexan	61, 100	Amyltoluol	150
Aethylcyklopentan	61, 100	Anilin	48, 96, 99, 111, 135, 151
Aethylcyklopenten	100	Anilinpunkt	50, 59, 60, 61, 62, 99, 100, *101, 102, 132, 140, 142, 144, 168, 169, 170, *171, 175, 176
Aethyldisulfid	89	Anilinpunkt-Dichte Konstante	175
Aethylen	60, 95	Anilinpunkt-Koeffizient	169
Aethylendibromid	41	Anlaßverfahren	181, 183, 184, 194, 195
Aethylendichlorid	41	Anthracen	147, 150
Aethylheptan	59	Antiklopfmittel	41, 48
Aethylhexan	59	Antioxydantien	16
Aethyl-isopropyläther	52	API	58, 133, 144, 145, 153, 175, 200
Aethylmerkaptan	88	Aräometer	57, 164
Aethylnitrat	196	Arbeitsdruck	205, 206
Aethylpentan	59, 100	Aromaten	12, 21, 26, 43, 44, 46, 49, 58, 59, 72, 79, 94, 95, 96, 97, 98, 99, 100, 102, *108, 109, 110, 111, 114, 137, 139, 140, 142, 143, 144, 146, 147, 148, 150, 156, 168, 169, 170, 175, 179, 185, 188
Aethyltoluol	150		
Aktivierungsenergie	21		
Aktivkohle	12, 20, 28, 29		
Alco-Polymerisation	50		

Aromatisierung	30	Bleitetraäthyl	13, 41, 48, 49, 54, 55, 105, 123, 124, 131, 135, 136
Asphalt	143, 160, 161, 166	Bleitetraphenyl	48
Asphaltbasierte Oele	166	Bleitrixylole	48
Asphaltbildner	161	Blending Octane Number	193, 194
Assoziation	168	Blindversuch	104, 105, 166
ASTM (American Society for Testing Materials)	134, 170	Blutlaugensalz	136
Atomgewichte	172	50pc Boiling point	64, 153
Aussetzer (Zündung)	178	Boiling-Point-Gravity Constant	*193, 194
Aussetzer-Verfahren	181, 184	Bombenversuch (Harznachbildung)	78
Autobenzin	14, 57, 64, *65, 70, 85, 86, 93, 99, 100, *101, *108, 109, 110	Borsäure	96
Azeotropie	36, 40, 168	Bosch	184, 186
Azeotropische Gemische	40, 58	Bouncing-p-in Indikator	124
Bariumchlorid	90, 92	Brabag	26
Bariumsulfat	92, 93	Braunkohlenbenzin	68, 106
Behelfsdieselkraftstoff	160	Braunkohlen-Dieselöl	140, 141, 142, 144, 145, 146, 154, 157, 161, 164, 166, 169, 170, 173, 175, 196
Belastung	121, 181, 186	Braunkohlenschwelung	24, 25
Benzinsparmittel	137	Braunkohlenteeröl	13, 84, 140
Benzol	29, 32, 37, 38, 46, 48, 54, 55, 61, 68, 71, 77, 79, 80, 83, 85, 86, 93, 95, 109, 123, *128, 131, 136, 161, 172	Braunsche Röhre	183, 186
Benzolhomologe	110, 112, 147	Braunstein	170
Benzol-Verschnitte (Benzin-Benzolgemische)	56, 57, 64, *65, 73, 80, 89, 98, 99, 100, *101, *108, 109, 113, 114, *138	Brechungsvermögen s. Refraktion	
Benzonitril	151	Brennpunkt	167
Benzoylacetone	196	Brennraumgestaltung	118, 129
Benzoylbromid	197	British Standard Specification	53
Berginverfahren	26	Brom	104, 105, 106, 135, 136
Bergstreckenprüfung	131	BTU (= British Thermal Unit)	82
Betriebsstoffverbrauchszahlen	205	Butan	20, 23, 50, 59, 71, 72, 132
Beugungsspektrum	107	Butylalkohol	51, 110, 114
Bibi-Eibat-Benzin	17	Butylbenzol	150
Binäre Systeme	36, 40	Butylbromid	197
Bleibromid	41, 43, 135, 136	Butyl-Cyklohexane	150
Bleichlorid	41	Butylcyklopentan	100
Bleichromat	135, 136	Butylcyklopenten	100
Bleidiäthylchlorid	48	Butylen (Buten)	23, 50, 60
Bleidiphenyldiäthyl	48	BV = Benzolverband	126, 129
Bleidiphenyldimethyl	48	BV-Aral	56
Bleiempfanglichkeit	43	BV-Benzol	31, 68, 85
Bleiempfindlichkeit	28, 43, 46, *47, 50, 51, 52, 53, 89	Cal (Kalorie)	82
Bleigehalt	46	Calciumchlorid	157, 158, 170
Blei-Natrium-Legierung	41	Calciumkarbid	87
Bleioxyd	41, 90	Carbazol	151
Bleisulfat	136	Carbonyl-Sauerstoff	107
		Carburant national	38
		Carvacrol	141
		C-Atomzahl	62, 169
		CCR, Critical Compression Ratio	*193, 194
		Cetan (Hexadekan)	149, 154, 179, 183, 186, 187

- Cetane delay *193
 Cetanzahl 115, 139, 140, 141, 142,
 143, 144, 154, 170, *171, 178, 179,
 *180, 183, 186, *187, 189, 190, 194,
 196
 Ceten 179
 Cetenzahl 139, 166, 178, 179, 180,
 182, 183, 184, *188, 189, *190, 192,
 194, 195
 CFR-Methode, Diesel 184, 185,
 *188, 189, 193, 194
 CFR-Methode, Otto 46, 120, 121,
 130, 132
 Chemische Peitschen 194
 Chinolin 110, 141, 151
 Chloroform 40, 71, 103, 104, 110
 Chlorschwefel 97
 C : H-Verhältnis 188
 Cloud Point 157
 Collidin 144, 151
 Conradsontest *162, 163, 197
 Cp, Centipoise 156
 Crackbenzin (s. auch Spaltbenzin)
 12, 15, 44, 95
 CSt, Centistok 155, 156, 201
 Cumaron 32, 141, 151
 Cykloheptan 61
 Cyklohexan 40, 46, 61, 80, 95, 99, 100
 Cyklohexanol (Hexalin) 110
 Cyklohexanonoxim 196
 Cyklohexadien 95
 Cyklohexen 61, 95, 100
 Cyklohexylcyklopentan 100
 Cyklo-Olefine 99, *108, 146
 Cykloparaffine *108, 146
 Cyklopentadien 46
 Cyklopentan 46, 61, 99, 100
 Cyklopenten 61, 100
 Cymole 31

 Daimler-Benz 121
 Dampfbblasenbildung .. 20, 48, 51, 64,
 72, 75
 Dampfbblasenmessung (Schmidt u.
 Scholz) 72, 73
 Dampfdruckdifferenz 73
 Dampfdruckkurven 70, *71, *74
 Dampfdruck-Maßeinheiten *69, 72
 Dampfdruck-Werte 20, 22, 23, 28,
 29, 34, 36, 48, 50, 51, 53, 64, 68, 70,
 71, 73, 74, 75
 Dampfspannung 34
 DAPG 184
 Dapolin-Benzin 68
 Decane 59, 60, 71, 80, 100, 102,
 132, 149
 Decen 149
 Decyl-Cyklopentan 149
 Decyl-Cyklopenten 149
 Decyltoluol 150
 Dekalin 61, 100, *101, 110, 137, 150
 Destillatbenzin 12, 14, 44, 48, 56,
 89, 106, 113
 Destillat-Dieselföl 139
 Deurag 23
 Deutsche Einheitsmethode 104
 Dewar-Gefäß .. 80, 81, 86, 87, 157, 159
 Dew Point 66
 Diacetondiperoxyd 196
 Diallyl 80, 95
 Diäthylenglykol 110
 Diäthylhexan 60
 Diäthylpentan 60
 Diäthylperoxyd 196
 Diäthylselenid 48
 Diäthylsulfat 97
 Diäthyltellurid 48
 Diäthyltetrasulfid 196
 Dichte 22, 26, 29, 31, 32, 37, 49,
 52, 56, 57, 58, 59, 60, 61, 62, 73, 75,
 79, 80, 83, 105, 109, 110, 111, 113,
 114, 132, 133, 136, 139, 140, 141,
 142, 143, 144, 145, 146, 147, 149—152,
 153, 156, 163, 166, 170, *171, 173,
 174, 175, 176, 179, 185, *188, 189,
 *190, *191, 192, 200
 Dicyklohexyl 100
 Dicyklopentyl 100
 Dieselindex .. 142, 144, 175, 176, 192,
 *193, 194
 Dieselmotoren (Daten) 205
 Di-isobutylene 50, 100
 Di-isopropyl 59
 Di-isopropyläther 52, 72
 Di-sek. Butyläther 52
 Dimethyläthylcarbinol 51
 Dimethylbutan 50, 51, 59
 Dimethylbutene 61
 Dimethylchinolin 151
 Dimethylcyklohexan 61, 100
 Dimethylheptane 60
 Dimethylhexane 59, 60
 Dimethylnaphthalin 150
 Dimethyloctane 60
 Dimethylpentane 59, 100
 Dimethylperoxyd 196

Dimethylpropan	50, 59	Engler-Viskosimeter	156
Dimethylsulfat-Zahl	97	Entmischung	37, 38, 56, 93*
Dimethylthiophene	89	Entwässerung von Alkohol	36
Diolefine (Diene)	16, 17, 25	Erden, aktive	18, 20,
Dioxan (Diäthylendioxyd)	40, 110	Erdgasbenzin	20
Diphenyl	147, 151	Erstarrungspunkt	36, 59, 60, 61, 79, 80, 156
Diphenylmethan, -propan, -butan usw. bis -hexadecan	151	Erstbenzin	12, 14
Diphenylsulfid	152	Essigsäure	88, 93, 97, 136
Dispersion	31, 107	Ethyl Blending Chart	44, 45
Disponibler Wasserstoff	145	Ethylfluid	13, 41
Disulfide	141	Ethylisierung	41
Dithizon (Diphenylthiokarbazon)	135	Euco-Benzin	68
Doctorlösung	15, 18, 90	Explosionsbereich	93, 95
Dodecan	60, 80, 100, 149	Explosionsmotor	116
Dodecen	50, 149	Extraktionsapparat	161
Dodecylbenzol	150	Extraktionsbenzin	14
Dodecyl-Cyklohexan	150	Fällungswert	166
Dodecyl-Cyklopentan u. penten	149	Farbe	26, 56, 144
Dodecyltoluol	150	Farbzerstreuung (Dispersion)	107
Dollberger Benzin	*127	Farnborough-Indikator	125
Dope-Stoffe	195, 196, 197	Faßinhalt (Berechnung)	202
Doppelvergaser	86	Ferrosulfat	106
Drakorubinpapier	137	Fette Gemische	85, 119, 122, 129, 131
Drehmoment	206	Fette Oele	154
Drehzahlen	119, 121, 205	Filtertiegel	161
Dreier-Gemisch	40, 56, 93, 105	Filterzeit	159, 160
Dreistoff-Mischungen	36, 40	Filtrierbarkeit	158, *159, 160
Druckdestillation	25	Fischer-Tropsch-Benzin	44, 134
Druckspitzen	177	Fischer-Tropsch-Synthese	13, 27, 89, 143, 144
Druckverlauf im Dieselmotor	176, *177	Flammenfront	117, 118
Dubbs-Crackverfahren	25	Flammenweg	118, 119
Düsenverkokung (Diesel)	163	Flammpunkt	93, 140, 167, 179, 185
Durol	150	Fließpunkt	157
DVL, Deutsche Versuchsanstalt für Luftfahrt	125, 182, 184	Flüssiggas	12, 23, 27, 84
Dynamische Viskosität	156	Flüssigkeitswärme	86
E-35 Motor	120	Flugbenzine	31, 32, 38, 48, 51, 56, 70, 90, 93, 105, 124, 128, 131
Ebullioskopische Methode	172	Flugbenzol	31
Edeleanu-Extrakt	179	Flug-Dieselmotor	178, 180
Edeleanu-Raffinat	179	Flug-Leistung und OZ	*53
Edeleanusierung	140	Flugmotoren (Daten)	205
Eggertzröhre	96	Fluoren	147, 150
Eichbenzin	115, 123, 124, 131	Fraktionen	58
Eicosan	149	Fraunhofersche D-Linie	107
Einspritzung	176, 178, 181, 183, 186	Frühzündung	119
Eisencarbonyl	48, 135, 136	Füllungsgrad	129
Eisenhydroxyd	92	Furan-Derivate	141
Eisessig	103, 104	Furfurol	110
Elementar-Analyse	82, 170		
Energieverteilung im Motor	206		
Engler-Destillation	62, 134, 170		

Gallone	44	Hesselman-Motor	140
Gallussäure	136	Hexadecan (Cetan)	62, 149
Gasbenzin, Gasolin	12, 14, 20, 48	Hexadecylbenzol	150
Gasol	28	Hexadecyl-Cyklohexan	150
Gasöl	13, 68, 84, 86, 139, 140, 144, 147, *148, 179	Hexadecyl-Cyklopentan	149
Gasphase	27, 142	Hexadecyl-Cyklopenten	149
Gasreinigungsmasse	28	Hexadien	61
Gemischbildung	34, 35, 119	Hexalin	110
Gemisch-Heizwert	34, 83	Hexamethylbenzol	95
Gemisch-Oktanzahl	22	Hexan	40, 59, 71, 80, 95, 100, 102, 132
Gemischvorwärmung	86, 115, 119, 131	Hexen, (Hexylen)	61, 95, 100
Gerbsäure	136	Hexyl-Cyklohexan	150
Gesamtschwefel	91	Hexylmerkaptan	89
Gips-Verfahren (Alkohol-Entwäs- serung)	36	Hexyltoluol	150
Glasfiltertiegel	161	Hiag-Verfahren	36
Glasschalen - Methode (Harzbe- stimmung)	53, 77	Hochdruck-Hydrierung	12, 25, 26, 27, 33, 58, 142, 143, 144, 148
Glühkopfmotoren	140, 205	Holzgeist	33
Glykol	110, 122	Holzverzuckerung	35
Glykol-Heißkühlung	38	Horning-Motor	120
Glyzerin	110	Hubraum-Leistung	205, 206
Grauerde	12	Hubraum-Veränderung	113, 122
Gray-Prozeß	18	Hubvolumen	206
Grosnij-Spaltbenzin	17	HUC, Highest useful compression ratio	114, 120
Grundbenzin	48, 49, 53, 54, 64	HWA, Heereswaffenamt	*159
Grund-Oktanzahl	46	Hydratbildung	37
Gütezahl	115	Hydrierbenzin	27, 28, 58, 89, 90, 114, 134
Gumtest	77, 79	Hydrierte Naphthaline	144
Halbspaltung	25	Hydriertes Dieselöl	142, 169, 170, 175
Hanus-Lösung	103	Hydrinden	150
Hartasphalt	161, 166	Hydroaromaten	79, 142
Harzbildung	16	IG-Diesel-Prüfmotor	182, 184, 185
Harze, benzinunlösliche	16, 56	IG-Eichbenzin	115, 123, 124, 131
Harze, potentielle	16, 17	IG-Hochdruckhydrierung	25, 26, 27, 142, 144, 154
Harze, präformierte	16, 17	IG-Leuna-Kraftstoff-Handbuch ..	115
Harzgehalt	53, 77	IG-Otto-Prüfmotor	120, 121, 122, 132
Harznachbildung	78	Inden	32, 46, 61, 141, 147, 150
Heizwert	23, 34, 36, 52, 68, 81, 144, 163	Indol	151
Heizwert-Dichte-Beziehung	83	Indophenin-Reaktion	137
Heneicosan	149	Induktionszeit (Harz-Nachbil- dung)	78, 79
Heneicosen	149	Inhibitoren	16, 19, 23
Heptadecen	149	Inkrementen	62, 107, 112
Heptadekan	149	Isatin	137
Heptan	40, 59, 71, 80, 95, 100, 102, 114, 115, *127	Iso-Amylalkohol	51, 71
Hepten	61, 100	Iso-Amylen	61
Heptylbenzol	150	Isobutan	59
Heptyl-Cyklohexan	150	Isobutylalkohol	71, 80, 110
Heptyltoluol	150	Isobutylene	60

- Isochinolin 151
 Iso-Durol 61
 Isomerie 58
 Iso-Oktan... 32, 49, 50, 51, 52, 54,
 56, 95, 114, 115, 124, *127
 Iso-Okten 50
 Isoparaffine... 11, 32, 46, 48, 49, 62,
 96, *101, 102, *108, 109, 110, 112,
 114, 132, 133, 139, 146, 147, 156, 179
 Isopentan..... 50, 51, 54, 56, 59, 100
 Isopenten 51
 Isopren 80, 95
 Isopropyläther..... 12, 52, 54, 55
 Isopropylalkohol..... 12, 40, 80, 110
 Isopropylmerkaptan 88
 IT-Fluid 41

 Jeffrey-Pinie 114
 Jentzsch-Oktanzahl 95, 132
 Jod-Addition 95, 102, 104
 Jodkalium 104, 105, 106
 Jodkolben 103, 104
 Jodmonobromid 103
 Jodrhodanzahl 105
 Jodzahlen 44, 96, 102, 103
 Juhasz-Indikator 125

 Kältefestigkeit 31, 38, 48, 51, 56,
 59, 60, 61, 79, 80, 139, 140, 157, 158,
 179
 Kältemischungen 105, 157
 Kaliumbichromat 135, 136, 137
 Kaliumchlorat 135
 Kaliumjodat 105
 Kaliumjodid 104, 105, 106
 Kaliumpermanganat 88
 Kaliumrhodanid 136, 157
 Kalk-Druck-Verfahren (Alkohol-
 Entwässerung) 36
 Kalorimetrische Heizwertbestim-
 mung 82
 Kaltstartvermögen 66, 86, 181
 Kapillar-Viskosimeter 155
 Katalysatoren, giftfeste 26, 27
 Kathodenstrahl-Oszillograph ... *126
 Kattwinkel-Säure 98
 Kennzündwert 94, 95
 Kernfraktion 139
 Ketone 50, 52, 58, 141, 197
 Kettenexplosion 116
 Kettenreaktionen 116, 118
 Kinematische Viskosität ... 156, 201
 Klopfbremsen 13, 38, 41, 42
 Klopfen, Klopfstärke 113, 115,
 *116, *117, 118, 119, 120, 126, *128,
 130, 176, 178
 Klopfestigkeit 32, 35, 38, 48, 49,
 79, 89, 95, 96, 106, 113, 114, 115, 120,
 *121, 127, 129, 131, 133, 179
 Klopfgrenzkurven *130
 Klopfgrenzwerte *130, 131
 Klopfmesser 125
 Knocking s. Klopfen
 Kobalt-Kontakte 27
 Kochpunkt s. Siedepunkt
 Kogasin 13, 28, 29
 Kogasin II 143, 144, 154, 157,
 166, 167, 169, 170, 175
 Kohlendioxyd 83, 84, 170
 Kohlenmonoxyd 83, 95
 Kohensäureschnæe 81, 158
 Kohlenstoff 84
 Kohlenstoff-Atomzahl ... 62, 109, 133
 Kohleverflüssigung 26
 Kolbengeschwindigkeit 205, 206
 Kompression s. Verdichtung
 Kompressionsfestigkeit s. Klopf-
 festigkeit
 Konjugierte Doppelbindung 95
 Konstitution 95, 168, 175
 Kontraktion 37
 Kopierstiftprobe (Alkohol) 87
 Korrektur der Siedetemperatur. 63
 Korrodierender Schwefel... 90, 91, 93,
 165
 Korrosionen... 89, 93, 165, 196, 197
 Korrosionsbombe 93, 165
 Korrosionsprüfung 93
 Krafträder 205
 Kreosot 141, 142, 164, 165
 Kresol 111, 141, 151
 Kritischer Druck 23
 Kritische Temperatur 23, 75
 Kupferbronzepulver 90
 Kupferprobe 93
 Kupferschalenmethode (Harz) 78, 93
 Kurbelwinkel ... 178, 182, 186, 195, 196

 Lackbenzin 14
 Lättbentyl 38
 Lagerfähigkeit ... 18, 19, 78, 79, 103,
 106, 166, 167, 195, 196
 Lampenbenzin 14
 Lanova-Motor 181
 Lastkraftwagen (Daten) 205
 Leichtbenzin 14, 64, 105

- Leistungsabfall 118, 176, 178
 Leistung, effektive 206
 Leistungsgewicht 205
 Leuchtgas 95
 Leuna-Autobenzin 29, 68
 Lichtelektrische Anzeige 126
 Lichtempfindlichkeit - verbleiter
 Kraftstoffe 89
 Ligroin 14
 Lösemittel, selektive 96
 Lösungsbenzol 32
 Lösungsvermittler 37
 Logarithmentafel 203, 204
 Luftbedarf 23, 34, 83, 84
 Luftfeuchtigkeit 121, 129
 Luftspeicher-Diesel 181
 Luftüberschußzahl 66, 85, 119,
 *120, *121, 129, *130, 131
 Luftverhältnis 35, 129
 Luftvorwärmung 64, 86
 Lurgi-Verfahren 24
 Lutidin 141, 151
 Lux-Masse 28

 Magere Gemische 85, 119, 129
 Magnesiumnitrid 87
 Mahlersches Kalorimeter 92
 MAN 184
 Mangandioxyd 170
 Marcusson-Flammpunktziegel ... 167
 Maximaler Fällungswert 166
 Mehraufladung 35
 Mehrzylinder-Prüfmotor 129, 130
 Mercaptane 18, 22, 88, 90
 Mesitol 141
 Mesitylen 31, 61
 Methan 59, 84, 95
 Methanol 12, 33, 40, 51, 71, 80,
 83, 85, 86, 87, 88, 104, 110
 Methylalkohol s. Methanol
 Methyläthylcyklohexan 61
 Methyläthylpentane 60
 Methyläthylketone 52, 80
 Methylbutan 59
 Methylchinolin 151
 Methylcumaron 151
 Methylcyklohexan 61, 80, 100
 Methylcyklohexen 61
 Methylcyklopentan 61, 100
 Methylcyklopenten 61, 100
 Methylheptane 59
 Methylhexalin 110
 Methylhexane 59, 100
 Methyl-isopropyläther 52
 Methyl-isopropylbenzol 31, 46
 Methylnaphthaline ... 111, 150, 179,
 183, 186, 187
 Methyl-Naphthol 111
 Methylnonane 60
 Methyloctane 60
 Methylorange 92
 Methylpentane 59
 Methylpentene 61
 Methyl-tert. Butyläther 52
 Methylthiophene 89
 Mineral-seal-oil 20
 Mischbarkeit von Dieselölen 166, 167
 Mischoktanzahl *33, 52, 114
 Mittelbenzin 14
 Mittelöl 13, 27, 141
 Molekulargewicht 31, 107, 111,
 112, 168, 172, 173, 174, 175, 176, 179,
 189
 Molekularrefraktion 107
 Mol-Parachor 111
 Mol-Refraktion 112
 Monoperparaldehyd 196
 Monopolin 38, 68
 Motorbauart 118, 180
 Motor-Daten 205
 Motorenbenzol ... 12, 29, 32, 73, 84,
 86, 89, 100
 Motorenwerke Mannheim, MM . 185
 Motorhandhabung 118
 Motorisches Verhalten ... 94, 113,
 115, 176, 179
 Motor-Methode 46, 122, 123
 Motyl (IGF) 48, 136
 MOZ, Motor-Oktanzahl 123, 124, *180
 MST, Millistok 156

 Naphthalin 111, 141, 150, 158, 159
 Naphthalin-Homologe 112, 147
 Naphthene 11, 21, 26, 43, 46, 48,
 49, 58, 59, 79, 90, 94, 96, 97, 99, 100,
 *101, 102, *103, *108, 109, 110, 111,
 112, 114, 139, 141, 142, 146, 147, 148,
 149, 166, 168, 169, 175, 179, 188
 Naphthensäuren 18, 93
 Naphthol 19, 111, 151
 Natriumbromid 104
 Natriumplumbit 15, 18, 90
 Natriumthiosulfat 104, 105, 157
 Naturgasolin 12
 Neo-Hexan 50, 59
 Neo-Pentan 50, 51, 59

Neutralisationszahl	165	Pensky - Martens Flammpunkt-Tiegel	167
Nickelcarbonyl	48	Pentadekan	149
Nickel-Kontakte	27	Pentadeken	149
Nitriersäure	98	Pentadien	61
Nitrierung	98, 136	Pentan	20, 59, 71, 80, 95, 100, 102, 132
Nitrobenzol	111	Penten	61, 100
Nitroprussidnatrium	87	Perchloräthylen	110
Nitrosamine	197	Peroxyde	17, 19, 52, 93, 106, 118, 195, 196
Nitrosodimethylanilin	196, 197	Peroxydzahl	106
Nitrosomethylurethan	196, 197	Personen-Kraftwagen (Daten)	205
Nonadecan	149	Petroläther	14, 64, 65
Nonane	59, 60, 80, 100, 132, 149	Petroleum	64, *65, 86, 109, 139, 140, 147, *148, 160
Nonen	61, 100, 149	Phenanthren	147, 150
Obenöl	77, 137	Phenol	111, 141, 151
Oberflächenspannung	36, 68, 111, 172, 173, 176	Phenolphthalein	92
Octadecan	149	Phenylhydrazin	19
Octan	59, 71, 80, 95, 100, 132, 149	Phosphorpentoxyd	98
Octene	61, 100, 114, 149	Phosphorsäure	50, 88
Octylbenzol	150	Picolin	110, 141, 151
Octylcyklopentan	149	Piezoelektrische Verfahren	126, 182, 186
Octylcyklopenten	149	Pinking	113
Octylmerkaptan	89	Piperidin	110
Octyltoluol	150	Polymerbenzin	12, 20, 32, 33, 49, 50, 89
Oktanwerte	16, 20, 21, 22, 23, 26, 28, 29, 32, 35, 38, 44, 49, 52, 53, 54, 59, 60, 61, 62, 90, 95, 114, 115, *121, 123, *128, 129, *130, 132, *180, *193, 194	Polymerisation	21, 50, 106
Oktanzahl	62, 113, 114, 122, 130, 132, 133, 134, *180, 194	Polysulfide	197
Olefine	11, 16, 20, 21, 43, 44, 46, 58, 59, 79, 97, 98, 99, 100, *101, 102, *108, 109, 110, 111, 112, 114, 139, 141, 142, 146, 148, 149, 152, 168, 179, 188	Pour Point	157
Oppau	184	Pratt & Whitney Motor	53
Oppauer Liniennetz	44, *45	Primärbenzin	12, 14
Ostwald-Viskosimeter	155	Propan	23, 59, 71, 72
Oszillogramme	116, *126, *127, *128	n-Propylalkohol	40, 71, 110
Oxalsäure	88	Propylbenzol	61, 150
Oxime	197	Propylbutyläther	52
OZ-Berechnung	132	Propylcyklohexan	100
Parachor	111, 112, 173, 176, 189, 192	Propylcyklopentan	61, 100
Paraffine	11, 20, 26, 43, 44, 46, 49, 58, 62, 79, 90, 94, 96, 97, 99, 100, *101, 102, *108, 109, 110, 111, 112, 114, 132, 133, 139, 144, 146, 147, 148, 149, 156, 158, 159, 166, 168, 169, 175, 179, 188	Propylcyklopenten	100
		Propylen	23, 52, 60
		Propylmerkaptan	88
		Propyltoluol	150
		Pseudocumol	31, 61, 141
		Pyknometer	57
		Pyridin	104, 110, 141
		Pyridinsulfatbromid	104, 105
		Pyrokatechin	19
		Pyrolyse	20
		Q-Fluid	41
		Quecksilberacetat	97

- Quecksilberdampflampe 135, 136
 Querschnittszahlen 172, 174
 Raffinierende Hydrierung 25
 Reagenzglasprobe 56
 Redwood-Sekunden 201
 Reform-Benzin 19, 44
 Refraktion 31, 49, 59, 60, 61, 62,
 79, 105, 107, *108, 109, 110, 111, 114,
 134, 136, *138, 149—152, 170, *171,
 174, 175
 Refraktionsäquivalente 107
 Refraktionsintercept 107
 Refraktometer 107
 Research-Methode 46, 122, 123
 Rheinpreußen AG 143, 167, 184
 Rhodankalium 136, 157
 Rhodanzahl 105
 Ricardo-Motor 113
 Ring-Analyse 175
 Rolle-Ofen 24
 ROZ, Research-Oktanzahl 123, 124
 Rücklauföl 15, 16, 20
 Ruhrchemie AG 28
 Ruhrgasol 23, 28, 29
 RVM, Reichsverkehrsministerium
 183, 184, 194
 Sättigungsdruck 34, 75, *76, 77
 Säureteer 18
 Säurezahl 165
 Sauerstoffverbindungen (in Teeröl)
 151, 161, 165
 Saugunterdruck 182
 Saures Benzin 90
 Saybolt-Sekunden 201
 Seitenablenkgerät 186
 Selbstentzündungskurven 94, 118
 Selbstentzündungspunkt 94, 118, 194
 Selektive Lösefähigkeit 96, 140,
 141, 143, 167
 Senkspindel (Dichte) 57, 190
 Setting Point 157
 Shell-Benzin 68
 Shell-Verfahren für Isooktan 50
 Shukoff-Apparat 106
 Siedeabschnitte 17, 58, 109, 136,
 143, 174
 Siedebeginn 22, 28, 29, 32, 49,
 63, 68, 73, 75, 113, 140
 Siedeende 63, 68, 140
 Siedekennzahl 22, 26, 29, 32, 49,
 64, 68, 73, 75, 98, 99, 100, 113, 140,
 141, 142, 144, 147, 173, 174, 185, 189,
 *191
 Siedekurven 64, *65, 109, *138,
 147, *148
 Siedepunkte 31, 52, 58, 59, 60,
 61, 62, 80, 99, *101, 107, 114, 132,
 133, 147, 149—152, 168, 179
 10%-Siedepunkt (10% SP) 65, 72,
 113, 133
 90%-Siedepunkt (90% SP) 66, 75,
 105, 133
 Siedepunkt - Dichte Konstante
 (SDK) 142, 153, 154, 194
 Siedequerschnitt *101, 134, 147,
 153, 170, *171, 189, 190, 192
 Siederest 63, 137
 Siedeschwanz 19, 66, 77
 Siedeverlauf 22, 26, 29, 32, *39,
 48, 49, 58, 64, 79, 107, 133, 146
 Siedeverzug 40
 Silica-Gel 12, 20
 S-300 179
 SKZ s. Siedekennzahl
 Slowak-Dieselmotor 185
 Solventnaphtha 32
 Spätzündung 119, 178
 Spaltbenzin 12, 15, 44, 48, 56, 77,
 78, 79, 89, 93, 95, 96, 97, 98, 99, 105,
 106, *127, 136, 163
 Spalt-Dieselöl 140, 165, 196
 Spalten in der Dampfphase 15, 16,
 Spalten in flüssiger Phase 15, 16, 25,
 20, 21
 Spektrograph 98
 Spez. Gewicht s. Dichte oder
 Wichte
 Spez. Parachor 112, 113
 Spez. Refraktion 107, 109
 Spez. Wärme 21, 86
 Spindel zur Dichtebestimmung 57
 Springstiftindikator 122, 124, *125
 Spülgas-Schwelung 24
 Substandards 115, 179
 Substitution 96, 102, 104, 105
 Süßes (sweet) Benzin 90
 Sulfocyanür 97
 Sulfoniumverbindungen 18
 Sulfonsäuren 98
 Sumpfphase 27, 142
 Surachany-Spaltbenzin 17
 Synthese-Benzin 26

Schieferbenzin	26, 106	Straight-run-Benzin	12, 14, 16, 32, 44, 48, 54, 72, 79, 89, 96, 97, 98, 106
Schieferöl	25, 143	Straßenfahrversuche	129, 130, 131, 132
Schiffsches Reagens	88	Styrol	80, 111, 150
Schmelzpunkte	31, 59, 60, 61, 149, 152	Tankinhalt, Berechnung	202
Schmierölverdünnung	64, 66	Taupunkt	66
Schwefel, freier	88	Temperaturskalen	199
Schwefelbestimmung	90, *91, 92	Ternäre Systeme	36
Schwefelblüte	90	Terpentinöl	110, 137
Schwefeldioxyd	88, 90, 140, 170	Testbenzin	14
Schwefelchlorür	97	Tetraäthylzinn	48
Schwefelgehalt (Daten)	17, 22, 26, 44, 48, 90, 92, 93, 164	Tetrachlorkohlenstoff	40, 71, 94, 105, 110, 135, 136
Schwefelkohlenstoff	71, 88, 90, 95, 110	Tetradecan	149
Schwefelsäure	98, 99, 104, 106, 168	Tetradecylbenzol	150
Schwefelsäureester	93	Tetradecyl-cyklohexan	150
Schwefeltrioxyd	92	Tetradecyl-cyklopentan	149
Schwefelverbindungen	43, 53, 88, 90, 141, 148, 151, 161	Tetradecyl-cyklopenten	149
Schwebbenzin	12, 24, 26, 98, 99, 100, *101	Tetradecyltoluol	150
Schwelen	24, 30	Tetra-Ethyl-Lead (TEL)	41, 49, 54, 55, 135
Schweltest	163	Tetralin	38, 61, 111, 137, 150
Schwelwürdige Schiefer	25	Tetralinperoxyd	196, 197
Schwerbenzin	64, *65, 86, 93, 98, 156	Tetramethylbutan	60
Schwerbenzol	32	Tetramethylhexan	60
Schwerkraftstoffe	146, 149, 154, 156, 157, 159, 161, 163, 164, 165, 166, 167, 168, 185, 195	Tetramethylpentan	60
Schwerölvergaser	86, 140	Tetramethylpyridin	151
Stabilisatorgas	50	Thermischer Wirkungsgrad von Kraftfahrzeugen	83, 113
Stabilisierung von Benzinen	19, 50	Thermostabilität	179
Stabilität	48, 79	Thioäther	88, 89
Stärkelösung	104, 106	Thiophene	18, 88, 89, 90, 137, 141, 152
Stahl, Wasserstoffkrankheit	26	Thiosulfat s. Natr. thiosulfat	
Standards	179	Thiolenone	89
Startbenzin	57, 64, 70, 137	Thioxene	89
Startflüchtigkeit	49, 51	Thomassen-Gardner-Motor	184
Startschwierigkeiten	35	Thymol	141
Steighöhenmeßgerät	173	Tieftemperatur-Destillation	21, 72
Steinkohlenschwelung	24, 25, 30	Tieftemperaturteer	25, 140
Steinkohlenteeröl	13, 30, 31, 84, 141, 142, 143, 145, 146, 164, 166, 167, 196	Tieftemperatur-Verkokung	30
Stickstoffverbindungen	151	Titanochlorid	106
Stinnes	184	Toluidin	48
Stockpunkt	139, 140, 157, 158, 159, 160, 185	Toluol	31, 32, 40, 48, 54, 55, 61, 80, 86, 95, 109
		Toppbenzin	12, 14
		Toppen	14
		Torricellisches Vacuum	75
		Topunkt	117, 183
		Traktoren	139

- Trichloräthylen 36, 40
 Tridecan 80, 149
 Tridecen 149
 Triebwagen-Dieselmotoren 205
 Tri-isobutylen 50
 Trimethyläthylen 100
 Trimethylbenzole 31
 Trimethylbutan 59, 100
 Trimethylbutene 61
 Trimethylheptan 60
 Trimethylhexan 60
 Trimethylpentan 50, 60, 95, 100, 114
 Trimethylpenten 61
 Trinitrotoluol 196
 Triptan 59
 Trockene Destillation 24, 25, 29, 30, 33
 Trübungen 56, 157
 Trübungspunkt 139, 157, 158, 160

 Ubbelohde-Viskosimeter 156
 Ueberchromsäure 137
 Ueberfettung, selbsttätige 85
 Ueberladung 119, 160, 181
 Ultraviolett-Absorption * 98
 Undecane 59, 60, 80, 100, 149
 Undecen 149
 Ungesättigte Kohlenwasserstoffe 26, 44, 49, 51, 53, 89, 95, 96, 97, 98, 99, 102, 103, 105, 106, 139, 140, 141, 142, 144, 161, 166, 168, 170, 185
 Unter-Bezugskraftstoffe ... 115, 123, 124, 179, 183, 186
 UOP = Universal Oil Products . 50, *193, 194
 Urteer 24, 25, 140, 143
 USA-Gallone 44

 Vacuum-Destillation 152
 Verbandsformel (Heizwert) 82
 Verbleiung *42
 Verbrennungsgeschwindigkeit 115, 125
 Verbrennungsvorgang 83
 Verdampfungsrückstand 77
 Verdampfungswärme 34, 85
 Verdichtung 53, 113, 176, 178, 180, 186, *187, 206
 Verdichtungstemperatur 157
 Verdichtungsverhältnis \ 44, 46, *121, 123, *128, 129, 130, 131, 176, 181, 182, 185, 186, 194, 195, 205, 206
 Verdunstungsgeschwindigkeit.. 35, 67
 Verdunstungskälte 35

 Verdunstungskennzahl 68
 Verdunstungskurven *67
 Vergaser-Vereisung 48
 Verkokung .. 24, 29, 141, 142, 160, 167
 Verkokungsneigung 167
 Verkokungstest 161, 196, 197
 Viscosity-Gravity *193, 194
 Viskosimeter 155
 Viskosität 79, 80, 142, 144, 149—152, 154, 160, 179, 185, 191, 192, 201
 Viskositäts-Dichte-Konstante ... 156, *193, 194
 Viskositäts-Index 156
 Viskositätspolhöhe 156
 Viskositäts-Richtungskonstante (m) 156
 Viskositäts-Temperaturgefälle. 79, 156
 Vogel-Ossag-Viskosimeter 155
 Voreinspritzung 178
 Vorglühen 181
 Vorkammer-Diesel 180, 181
 Vorverbrennung 180
 Vorverdichtung 53
 Vorzündung 119, *121, 122, 127, 129, 131

 Wägefläschchen 57
 Wärmeexplosion 116
 Wärmeleitfähigkeit 36
 Wärmetönung 106
 Wagenklopfwert 129
 Wahre Verbrennungswärme 81
 Wandungsreaktionen 116
 Wasser 71, 86, 110
 Wasserbestimmung 87
 Wassergas 27, 33, 95
 Wassergehalt 87, 93, 163
 Wasserstoff 84, 95
 Wasserstoffgehalt... 57, 145, 188, 189
 Wasserstoffkrankheit (Stahl) 26
 Wasserstoffsperoxyd.. 90, 91, 92, 137
 Wasserwert v. Alkoholkraftstoffen 37
 Waukesha-Motor 121, 185, 194
 White spirit 14
 Wichte 23, 26, 29, 31, 32, 37, 49, 52, 56, 57, 59, 60, 61, 62, 68, 73, 75, 79, 80, 83, 105, 109, 110, 111, 113, 132, 133, 136, 139, 140, 141, 142, 143, 144, 145, 146, 147, 149—152, 156, 163, 166, 170, *171, 173, 174, 175, 176, 179, 185, *188, 189, *190, *191, 192, 200

Wirbelkammer-Diesel	180	Zähflüssigkeit s. Viskosität	
Wirkungsgrad	113, 205, 206	Zündbeschleuniger	194, 195, 196
Wismuth-triäthyl, -trimethyl und triphenyl	48	Zündpunkt	93, 94
Wizöf, Wissenschaftl. Zentralstelle f. Oel- und Fettforschung	104	Zündstellung	119, 131
Wundbenzin	14	Zündverzug	143, 176, *177, 178, 180, 186, 195, 196
W-Werte (Viskosität)	201	Zündverzug-Verfahren	181, 182, 183, 184, 194, 195
		Zündwert	96
Xylenol	141, 151	Zündwertprüfer	94, 95, 132, 194
Xylidin	48	Zündwilligkeit	115, 139, 140, 141, 143, 146, 153, 156, 157, 160, 166, 173, 175, 176, 179, 180, 183, 188, 189, 191
Xylole	31, 32, 48, 54, 55, 61, 80, 86, 87, 95	Zweistoff-Mischungen	36, 40

Im gleichen Verlag erschienen:

Weltatlas der Erdöl-Industrie

Von Professor Dr. Karl Krüger, Technische Hochschule, Berlin

3. Auflage 1942

20 Seiten mit 13 Karten. Kartoniert RM 8,50

Die in der Praxis des Erdölfachmannes, des Wirtschaftspolitikers und des Zeitungslesers seit langem vermißte zuverlässige kartenmäßige Darstellung der Erdölvorkommen, Raffinerien, Bunkerstationen, Rohrleitungen usw. liegt jetzt endlich vor. Fast 900 Ortsnamen, die gleichzeitig alphabetisch aufgeführt sind, wurden erfaßt, von denen ein Teil weder auf Atlanten noch auf Spezialkarten zu finden war, sondern nur in langwieriger Sucharbeit anderweitig ermittelt werden konnte. U. a. ist auch die Jahresleistung zahlreicher ausländischer Raffinerien (in tausend Tonnen) verzeichnet.

Inhaltsverzeichnis: 1. Vorwort. 2. Ortsverzeichnis. 3. Weltkarte. 4. England und Irland. 5. Frankreich, Spanien, Portugal, Nordwestafrika. 6. Italien, Kroatien, Griechenland usw. 7. Galizien, Ungarn usw. 8. Rumänien. 9. Rußland (Nebenkarte: Baku). 10. Vorderasien: a) Irak, b) Iran. 11. Inselindien. 12. USA., Rohrleitungen. 13. a) Mexiko, b) Peru; Ekuador, Kolumbien, Venezuela.

Kraftstoffversorgung der Großwirtschaftsräume

Von Professor Dr. Karl Krüger, Technische Hochschule, Berlin

63 Seiten. 1940. Kartoniert RM 3,50

Inhaltsverzeichnis:

Technisch-wirtschaftliche Uebersicht über die Gewinnung und Verarbeitung von Erdöl und die Versorgung der Länder mit Erdölzeugnissen / Die Kraftstoffversorgung des britischen Reichs. Die Abhängigkeit des ölarmen Mutterlandes und der übrigen Glieder des Empire von den „internationalen“ Konzernen / Die Kraftstoffversorgung des französischen Reichs / Die Vereinigten Staaten von Amerika / Die japanische (ostasiatische) Oelwirtschaft / Die Sowjetunion / Die Kraftstoffversorgung Kontinentaleuropas / Der Tankerverkehr / Wichtiges Schrifttum.