

Zum Chemismus der Alterung von Kohlenwasserstoffölen.

Von Dr.-Ing.I.Morghen, DVL, Inst.BS.

Die Klärung des Vorganges der Veränderung der Schmieröle für sich und in Anwesenheit von Luft, Verbrennungsgasen und anderen Fremdstoffen bei verschiedenen Temperaturen ist für die Praxis in mancher Hinsicht von Interesse. Vor allem würden die Möglichkeiten aufgezeigt, weitgehend alterungsbeständige Kohlenwasserstofföle herzustellen und Schmieröle auf ihre Alterungsneigung im Laboratorium zweckmäßig zu prüfen.

Die Alterung eines Kohlenwasserstofföles unter den Bedingungen des Motors wird wesentlich durch die Anwesenheit von molekularem Sauerstoff bedingt. Das Verfolgen der Reaktionsweise desselben bereitet schon bei einfachen definierten Stoffen erhebliche Schwierigkeiten. Diese Schwierigkeiten wachsen naturgemäß bei einem so wirren, kaum geklärten Gemisch von Kohlenwasserstoffen, wie sie ein Schmieröl darstellt.

Will man den tatsächlich vorliegenden Verhältnissen Rechnung tragen, so muß man, bevor man z.B. durch Heranziehung von Modellsubstanzen auf den eigentlichen Oxydationsmechanismus eingeht, sich ein halbwegs klares Bild über die bei der Alterung eines Kohlenwasserstoff-Schmieröles unter verschiedenen Bedingungen sich bildenden funktionellen Gruppen machen unter Vernachlässigung aller kurzlebiger oder in sehr geringer Menge vorhandener, wenn auch an der Reaktion maßgeblich beteiligter Zwischenstufen. Von den so erhaltenen - also verhältnismäßig beständigen Sauerstoffbindungsformen - ist weiter ihre Stabilität bei verschiedenen Temperaturen von Interesse und weiter ihre Neigung direkt oder indirekt Polymerisations- und Kondensationsreaktionen einzugehen und so höhermolekulare schwerlösliche und schwerflüchtige Stoffe zu bilden, die als Harze, Asphaltharze, Asphalte, Ölkohlen oder Schlamm (letzter beinhaltet

die unter praktischen Verhältnissen bereits ö unlöslichen Alterungsprodukte einschl. deren Seifen) in Erscheinung treten.

Kennt man die funktionellen Gruppen, so kann man z.B. die sauerstoffhaltigen Stoffe aus dem Kohlenwasserstoffgemisch herausnehmen und ihr Verhalten für sich und die verbleibenden reinen veränderten und unveränderten Kohlenwasserstoffe untersuchen. Die Verfolgung der Bildung von im Öl schwerlöslichen oder unlöslichen Stoffen aus diesen Zwischenstufen wird dadurch wesentlich erleichtert.

Damit ist in knappen Worten der Weg umrissen, der in der DVL beschritten wurde. Leider mußten die diesbezüglichen Arbeiten infolge des Krieges stark vernachlässigt werden. Immerhin kann - soweit es hier von Interesse ist - schon einiges ausgesagt werden.

Man begnügte sich sonst allgemein damit, von einem gealterten Öl die Säure- und die Verseifungszahl zu bestimmen und sie als Maß der oxydativen Veränderung des Öles anzusehen. Auf das Auftreten geringer Mengen von Peroxyden wurde öfters hingewiesen. Außerdem wurde die Bestimmung von Harzen, Asphaltharzen, Asphalten (und Ölkohle) durch fraktionierte Fällung oder durch Adsorption an Erden durchgeführt, die ebenfalls ein Maß für die Veränderung des Öles gibt. Die letztgenannten Begriffe (Harz usw.) sind etwas willkürlicher Art und stellen, je nachdem, nach welcher Methode gearbeitet wurde, Verschiedenes dar. Vor einiger Zeit¹⁾ wurden Angaben darüber gemacht, daß der durch die Verseifungszahl erfaßte Sauerstoff (unter bestimmten Bedingungen bei Gegenwart bestimmter Metalloxyde) ähnlich 34% des gesamten vom Öl verbrauchten Sauerstoffes ausmacht. Abgesehen von Annahmen allgemeiner Art und den Erfahrungen bei der Herstellung synthetischer Fettsäuren,²⁾ ist erst die Transformatorenindustrie, insbesondere die amerikanische, in der Verfolgung

der Alterung von Isolierölen - die allerdings unter anderen energetischen Bedingungen ihre Oxydation erleiden - etwas weitergegangen und hat auf das Auftreten von Alkoholen, Estern, Peroxyden, Aldehyden und Ketonen hingewiesen, ohne dafür jedoch genügende Nachweisreaktionen zu haben.³⁾ Etwa zu gleicher Zeit brachten hiesige Untersuchungen ein klareres Bild der auftretenden Sauerstoffverbindungen. In einem DVL-FB-Bericht vom Jahre 1939 ist der zur Erfassung der im folgenden angeführten Sauerstoffbindungsformen eingeschlagene Weg eingehend beschrieben.⁴⁾ Es handelt sich um mehrere typische Flugmotorenöle, welche bei Temperaturen zwischen 250 und 300°C mit Luft verschieden lang gealtert wurden und z.T. noch keine Spur irgendeines Asphaltes zeigen. Die Alterung erfolgt entweder in einem offenen Stahlgefäß in Chargen zu 2 bis 3 kg oder in dem in Abb.1 gezeigten Glasgerät.

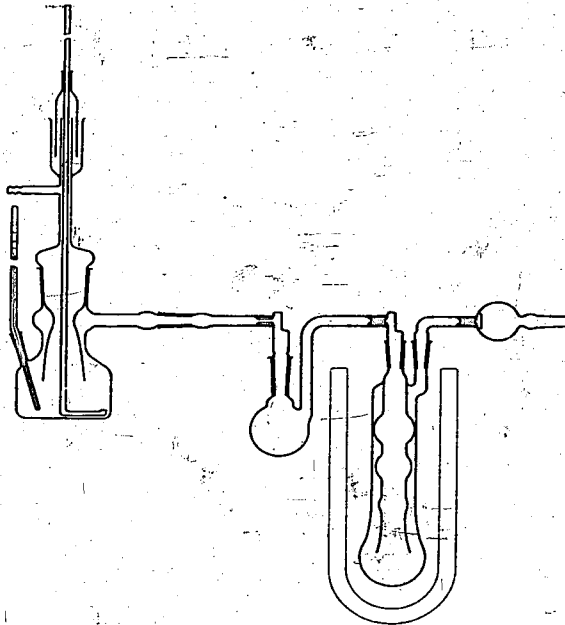


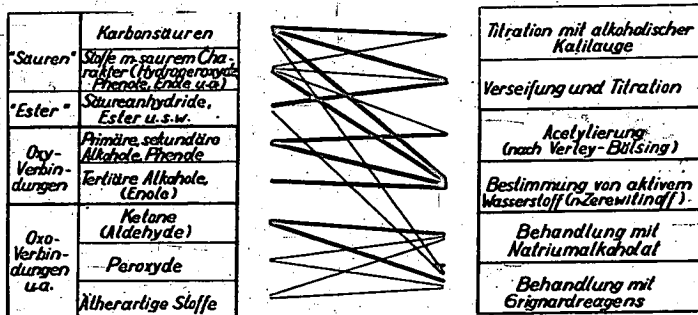
Abb.1 : Alterungsgerät (Schema)

Letzteres ermöglicht große Luftmengen über das Kohlenwasserstofföl zu leiten und durch Geschwindigkeitsänderungen, Prallwände und tiefe Temperatur das sonst nebelförmig fortgeführte Öl (und bei der oxydativen Dehydrierung gebildete Wasser) mit geringsten Verlusten zu erfassen. Auch die noch auftretenden

985

Verluste wären vermeidbar durch anschließende Verwendung von Adsorptionsmitteln.

Die nach Richtlinien bestimmte Verseifungszahl, die nur einen Teil der wirklichen Verseifungszahl beträgt, machte bei den untersuchten Rückstandsölen der Alterungen ungefähr $\frac{1}{3}$ der gesamten erfaßbaren Sauerstoffbindungsformen aus, und zwar wurden ungef. in der gleichen Größe der Verseifungszahl freie OH-Gruppen mit den etwas abgeänderten Methoden von Verley-Bölsing und Zerewitinoff und in der doppelten Größe der Verseifungszahl Carbonylgruppen durch Reduktion und Bestimmung der neugebildeten OH-Gruppen und durch die Grignard-Reaktion erfaßt. Wenn die Carbonylgruppe nur unter gewissen Voraussetzungen als wirklich quantitativ erfaßbar anzusehen ist, so haben die erhaltenen Werte doch sehr große Wahrscheinlichkeit. Die flüchtigen organischen Alterungsprodukte zeigen ein ähnliches Bild. In der Abb. 2



Die stark ausgeprägten Verbindungslinien geben die durch die einzelnen Methoden tatsächlich erfaßbaren Stoffe an.
Die schwach ausgeprägten Linien geben die sonst prinzipiell bestehenden Möglichkeiten einer teilweisen oder totalen Erfassung der betreffenden Stoffe an.

Abb. 2: Vereinfachtes Übersichtsschema der in einem gealterten Öl erfaßbaren Sauerstoffverbindungen.

Ist ein vereinfachtes Übersichtsschema der jetzt angebbaren Stoffe angedeutet. Ätherartige Stoffe konnten im Rückstandsöl praktisch nicht erfaßt werden, falls sie intermediär auf-

treten, dürften sie sich da zum größten Teil unter Wasserabspaltung zersetzen. Die Abhängigkeit des Verhaltens der Kohlenwasserstofföle gegenüber molekularem Sauerstoff bei verschiedenen Temperaturen ist naturgemäß von größtem Interesse. Zwischen 250 und 300°C ist im Rückstandsöl keine prinzipielle Änderung der auftretenden stabilen Sauerstoffbindungsformen zu sehen.

Die mit OH-Gruppen besetzten Moleküle können mit Überschuß von Natriumalkoholat oder mit Natriumamid unter Reinstickstoff in Salze übergeführt und mit reinstem Dioxan gefällt werden. Auf diese Art und Weise kann man ein praktisch an OH-Gruppen jeglicher Art freies Öl erhalten. Die Eignung der Adsorptionsanalyse zur Anreicherung bzw. Reindarstellung einzelner Alterungs- und Oxydationstypen wird überprüft. Es ginge zu weit, näher auf die laufenden Arbeiten einzugehen, es soll nur an einem praktischen Beispiel gezeigt werden, wie sich ein gealtertes Öl, welches frei von fällbaren Asphalten ist, bezüglich seiner Kennzahlen bei der Erhitzung auf Temperaturen, wie sie an den Verbrennungsraumwandungen des Motors vorkommen können, im Vergleich zu einem Frischöl verhält.

Es wurde einerseits ein paraffinbasisches Schmieröl 5 Std. auf 400°C unter Reinstickstoff in einem Einschmelzrohr erhitzt, andererseits dasselbe Öl, aber 23 Std. bei 275°C unter Stickstoff und dann an der Luft vorgealtert, und dann dies vorgealterte Öl, bei welchem jedoch die thermisch relativ beständige Oxo-Gruppe in eine Oxy-Gruppe übergeführt wurde. Aus der Zahlentafel ist die Veränderung der Kennzahlen und die Bildung von Asphalt und Ölkohle zu ersehen. Versuch 8 der Zahlentafel zeigt die Kennzahlen des paraffinbasischen Öles nach einer Laufzeit von 11 Std. im NSU-Motor, nach welcher Zeit Ringstecken eintrat. Sie weisen große Ähnlichkeit mit den Kennzahlen des bei 275°C 23 Std. lang im Laboratorium gealterten Öles auf. Behandelt man umgekehrt das auf 400°C unter Stickstoff 4 Std. lang erhitzte Frischöl unter denselben Bedingungen der Oxydation

987

Zahlentafel

Änderung der Kennzahlen eines paraffinbasischen Flugmotorenöles nach thermischer u. oxydativer Behandlung.

Vers. Nr.	Einwirkung	Behandlung	Gesamtflüch- tiges %	Petrol- äther- asphalt %	Ölkohle %	Asphalt + Ölkohle %	Säure- Zahl mg KOH/g	Vers.- Zahl mg KOH/g	Öl-Zahl alkaly- lierung mg KOH/g	Verbr. an CH ₄ Mg J unter 1 ohne CH ₄ -Entwicklung mg KOH/g	Mg J
1	keine	keine	—	0	0	0	0,03	0,25	0	2,90	1,90
2	thermisch	Alterung 5 Std. b. 400°C N ₂	—	0	0	0	0,04	0,25	—	3,90	1,65
3	oxydativ	Alterung 23 Std. b. 275°C Luft	12	0	0	0	1,50	6,65	6,60	15,10	22,85
4	thermisch und oxydativ	Alterung 23 Std. b. 275°C N ₂ Alterung 23 Std. b. 275°C Luft	~20	0	0	0	1,35	7,90	6,15	18,15	29,65
5	thermisch	wie 4 und Alterung 5 Std. b. 400°C N ₂	—	2,2	2,3	4,5	0,80	3,25	0	8,25	11,55
6	reduzierend	wie 4 und Reduktion 5 Std. b. 155°C	—	0	0	0	6,65	10,65	18,65	36,55	15,60
7	thermisch	wie 5 und Alterung 5 Std. b. 400°C N ₂	—	2,2	5,3	7,5	0,90	4,85	0	8,25	9,75
8	oxydativ	NSU - Motor bzw. Ringslecken (11 Std.)	—	0	0	0	1,85	6,85	3,8	13,90	22,90

(23 Std., 275°C), so erhält man eine dicke pechartige Masse. Eine gleiche Vorbehandlung unter Stickstoff bei 275°C erhöht die Oxydationsempfindlichkeit des Öles nur etwas (s. Zahlent.).

Es ist also so, daß im Motor anoxydiertes - übrigens in seiner Schmierwirkung noch brauchbares Öl - bei Erhitzung auf bestimmte Temperatur Rückstand gibt -im Gegensatz zum nicht anoxydierten- während umgekehrt, Frischöl, welches höheren Temperaturen ausgesetzt war, leicht oxydiert und dadurch wieder zu Rückstand führen kann.^{+) In welchem Ausmaße dies eintreten kann, zeigten die angeführten Beispiele.}

Die Rückstandsbildung ist bei gesättigten hochwertigen Kohlenwasserstoffölen praktisch grundsätzlich mit einer Dehydrierung gekoppelt, die durch Sauerstoff als Wasserstoff-acceptor ganz wesentlich beschleunigt wird. Metallabrieb kann die Dehydrierung katalytisch beschleunigen, bei Abwesenheit von Sauerstoff wohl aber erst bei Temperaturen über 200°C. Metalle, die in verschiedenen Wertigkeitsstufen Sauerstoff binden, können ähnlich Peroxyden bzw. deren Vorstufen

^{+) Diese trivial erscheinende Aussage ist grundlegend für die Analyse des Verhaltens der Kohlenwasserstofföle im Motor.}

als Überträger des molekularen Sauerstoffes wirken. Diese und andere Einflüsse müssen in der Größe ihrer Einwirkungsmöglichkeit systematisch untersucht werden, um zu wissen, inwieweit sie unter bestimmten Bedingungen der Praxis eine Rolle spielen. Es dürften sowohl Polymerisationen der angegriffenen Moleküle - die z.B. durch Sauerstoffanlagerungen aktiviert sein könnten - als auch - und dies anscheinend im größeren Ausmaße - Kondensationen an der Rückstandsbildung beteiligt sein.

Molekulargewichtsbestimmungen von Harzen und Asphalten, soweit solche überhaupt durchgeführt wurden, müssen mit Vorsicht aufgenommen werden.

So gab z.B. in der DVL ein "Weichasphalt" in "Kohlbaum-Benzol zur Molekulargewichtsbestimmung", welches außerdem umkristallisiert wurde, bei sorgfältiger Durchführung der Bestimmung (mech. Platinrührer) entsprechend den Angaben im "Ostwald-Luther" 5) eine Gefrierpunktserhöhung. Man kann auf diese Weise in anderen Fällen zu willkürlichen Molekulargewichten gelangen. Erst nach sorgfältiger Reinigung des Benzols mit Al_2O_3 usw. wurden mögliche Werte erhalten. (Man kann hier - abgesehen von anderen Möglichkeiten⁶⁾ - an eine Assoziation mehrere Moleküle diskreter Verunreinigungen des Benzols mit je einem Molekül oder Assoziat Weichasphalt denken. Der Sachverhalt wird noch geklärt.)

Über den Mechanismus, welcher zu den früher erwähnten Sauerstoffbindungsformen führt, kann noch nichts Konkretes gesagt werden. Für die Behandlung der Frage sind die Untersuchungen, welche über die Autoxydation verschiedener Stoffe bei Temperaturen unter 100°C und z.T. bei Bestrahlung mit U.V.-Licht vorliegen, (Benzaldehyd, Cyclohexen, Tetralin, Menthen, Cymol usw.) und von Wittig, Criegee, Hock u.a. durchgeführt wurden, von grundlegendem Interesse.

Im Motor selbst vollzieht sich die Oxydation bis zu Temperaturen, bei denen bereits teilweise Verbrennung eintritt. Die im Verbrennungsraum auftretende Strahlung ist naturgemäß von der Art des verbrannten Kraftstoffes u.a. Einflüssen abhängig (schwarze Strahlung).

Peroxyde werden im allgemeinen im thermisch oxydativ beanspruchten Schmieröl nicht in größeren Mengen faß-

bar sein, auch wenn sie zwischenstuflich auftreten, da sie, abgesehen von den im Öl vorhandenen Acceptoren, im allgemeinen temperaturempfindlich sind. Es ist fraglich, ob sich bei höheren Temperaturen diese Zwischenstufe überhaupt stabilisiert; es ist möglich, daß gleich bestimmte der eigentlichen Peroxydbildung vorangehende Sauerstoffadditionsverbindungen aktiven Sauerstoff liefern bzw. als solche direkt oxydierend wirken. Auftretende freie Radikale können bei Gegenwart von molekularem Sauerstoff (statt z.B. Olefine und gesättigte Kohlenwasserstoffe zu geben) sich das zur Bildung eines neuen Elektronenpaares notwendige Einzelelektron durch Anlagerung an ein Sauerstoffmolekül verschaffen, wobei wieder eine Aktivierung des Sauerstoffmoleküles eintritt. Zu berücksichtigen ist, daß auch bei der Verbrennung im Verbrennungsraum durch Zwischenreaktionen aktiver Sauerstoff auftreten kann. Der rein thermische Zerfall des Sauerstoffmoleküles ist bei den im Verbrennungsraum vorkommenden Temperaturen noch sehr gering, sodaß er keine Rolle spielen dürfte.

Als Beispiel einer bei 50°C (und Bestrahlung mit Quarzlampe) näher untersuchten Autoxydation, sei das 43-p-Menthen herausgegriffen, welches nach Hock mit Sauerstoff wie folgt reagiert (Abb.3).

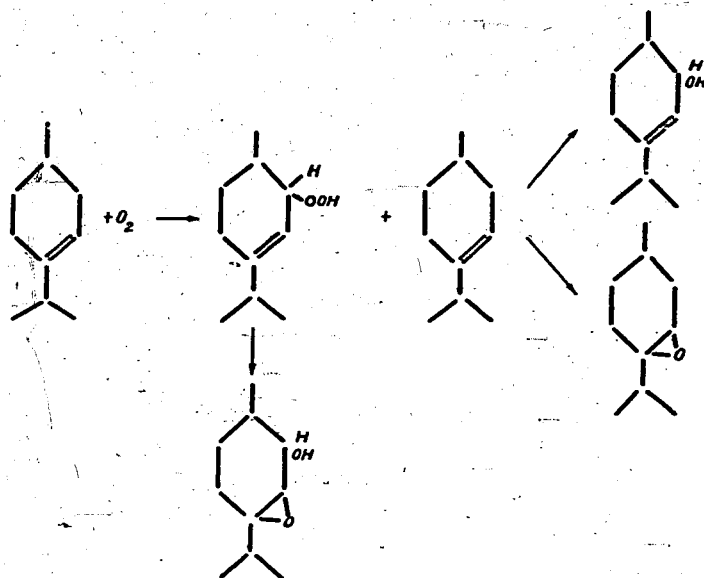


Abb.3: Autoxydation von 43-p-Menthen nach Hock.

1990

Zuerst bildet sich das Hydroperoxyd, und zwar lagert sich der molekulare Sauerstoff nicht an die Doppelbindung an, zumindest nicht im isolierten Endprodukt, sondern schiebt sich zwischen Wasserstoff und Kohlenstoff des der Doppelbindung benachbarten Kohlenstoffes, wie Criegee schon für Cyclohexen nachweisen konnte.⁸⁾ Das Hydroperoxyd kann sich nun entweder selbst weiter "oxydieren" unter Bildung des entsprechenden Oxydes durch Aufrichtung der Doppelbindung oder es wird ein zweites Menthenmolekül von dem Hydroperoxyd oxydiert, wobei das Peroxyd in den entsprechenden Alkohol übergeht, welcher leicht Wasser abspaltet und über das Menthadien verharzt. p-Cymol, welches strukturell den gleichen Bau wie p-Menthen hat, (statt des ungesättigten Naphthenringes ist ein aromatischer vorhanden) gibt bei der Autoxydation das Hydroperoxyd, welches bei bestimmten Bedingungen unter Wasserabspaltung in den entsprechenden Aldehyd (4-Isopropylbenzaldehyd) übergeht.⁹⁾ Tetralinperoxyd gibt bei Erhitzung unter Wasseraustritt Tetralon.¹⁰⁾

An diesen Beispielen sieht man, wie durch Doppelbindungen und Kohlenwasserstoffreste eine für die Aufnahme des Sauerstoffmoleküles günstige Elektronenbeanspruchung durch das oder die entsprechenden Kohlenstoffatome eintritt. D.h. also allgemein, daß durch bestimmte Anordnung bestimmter Substituenten, Doppelbindungen usw. sich die Elektronenbeanspruchung durch die einzelnen C und H Atome im Kohlenwasserstoffmolekül so verschiebt, daß eine Zwischenschiebung oder Anlagerung der ungesättigten Sauerstoffmoleküle an bestimmten Stellen ermöglicht oder erleichtert wird.

Welche Rolle spielen nun die Antioxydatoren bzw. Inhibitoren bei der Oxydation?

Bleibt man wieder bei den gewählten Beispielen, so sieht man z.B. aus den Versuchen von Ivanov,¹¹⁾ daß Tetralinhydroperoxyd mit einem inhibierend wirkenden Stoff - wie z.B. Hydrochinon - erhitzt, sich ebenso schnell mit wie ohne Inhibitor zersetzt. Es sind

991

im allgemeinen nicht die Peroxyde, wie sie isoliert werden können, welche von den Inhibitoren beeinflusst werden, sondern die vor der Peroxydbildung eintretenden Additionsverbindungen von besonderer Aktivität oder das angeregte noch sauerstofffreie Molekül selbst, etwa so, daß diese Vorstufen direkt (energetisch) oder über den Umweg einer chemischen Zwischenreaktion unschädlich gemacht werden und so ein Kettenstart verhindert wird. Ob es sich jedoch bei der Alterung von Kohlenwasserstoffölen tatsächlich um Kettenreaktionen handelt, bzw. ob diese eine maßgebende Rolle spielen, sei noch dahingestellt. Die Wirkung von Inhibitoren ist jedenfalls nicht unbedingt an eine Energie- oder Reaktionskette gebunden.

Auf die einzelnen Theorien der Inhibitorwirkung soll nicht eingegangen werden, zumindest erwähnt werden müssen jedoch die umfangreichen Arbeiten von Moureu und Dufraisse¹²⁾ und die Untersuchungen von Tschernoschukow¹³⁾ über das Verhalten verschiedener definierter Kohlenwasserstoffe für sich und im Gemisch gegenüber Sauerstoff. Weiter sind im Zusammenhang mit Inhibitorwirkung die äußerst interessanten Arbeiten über Fluoreszenzlöschung in Funktion von zwischenmolekularen Kräften und Energieübertragung durch dieselben zu nennen.

Es ist noch darauf hinzuweisen, daß bekanntlich auch Stoffe oxydationshemmend wirken können, welche - im Gegensatz zu den eigentlichen Inhibitoren - bei der Oxydationshemmung eine dauernde Veränderung erleiden. Solche durch aktiven Sauerstoff (z.B. durch eine Peroxydvorstufe) leicht oxydierbaren Stoffe können sich bei der Ölalterung auch günstig auswirken, wenn sie gar keine Hemmung der Oxydation hervorrufen, sondern nur selbst zu harmlosen, nicht zur Rückstandsbildung neigenden Körpern durch den aktiven Sauerstoff oxydiert werden. Kohlenwasserstoffe des Öles, welche durch molekularen Sauerstoff nicht oder schwer angreifbar sind, können ihre diesbezügliche Stabilität dadurch verlieren, daß sie durch aktiven Sauerstoff anoxy-

diert werden. Man kann also durch Unschädlichmachen des aktiven Sauerstoffes mit geeigneten Stoffen ganze Reaktionsfolgen letzterer Art verhindern.

Bei der Oxydation bzw. Alterung des Kohlenwasserstofföles tritt langsam eine Farbvertiefung desselben ein, was durch Auftreten leicht anregbarer Elektronen hervorgerufen wird und auf das Vorhandensein von Doppelbindungen verschiedener Art ($C=O$, $C=C$), also π -Elektronen hinweist. Durch Auftreten konjugierter Doppelbindungen und Vergrößerung des Moleküles wird die Farbe zwangsläufig noch weiter vertieft.

Es konnte in einer so kurzen allgemeinen Übersicht natürlich kein vollständiges Bild über alle interessierenden Fragen gegeben werden. Unser Wissen über den Vorgang bei der Ölalterung, insbesondere bei höheren Temperaturen ist noch gering und die Arbeiten, die noch zu leisten sind, bis eine gesicherte klare Aussage gemacht werden kann und zwar zumindest über den grundsätzlichen Verlauf der Alterung unter den verschiedenen Bedingungen und Möglichkeiten, die sich in der Praxis ergeben, sind noch sehr umfangreich.

Schrifttum

- 1) F.Evers, R.Schmidt, Erdöl u.Teer 9, 13 (1933)
- 2) Siehe z.B. F.Wittka, "Gewinnung der höheren Fettsäuren durch Oxydation der Kohlenwasserstoffe" (Barth Verlag Leipzig 1940)
- 3) A.G.Assaf, E.K.Gladding, Ing.Eng.Chem.11, 164 (1939)
J.C.Balsbaugh, J.L.Oncley, Ing.Eng.Chem.31, 318 (1939)
W.Francis, K.R.Garret, C-39, 1903 (J.Inst.Petrol. Techn.24, 435 (1938))
- 4) I.Morghen, "Der Chemismus der Rückstandsbildung bei Kohlenwasserstoffölen", FB-Bericht 1077 (1939)
- 5) Ostwald-Luther, "Hand- und Hilfsbuch zur Ausführung physiko-chemischer Messungen", Akadem.Verlagsges.Leipzig (1931)
- 6) K.Freudenberg, E.Bruch, H.Rau, Ber.d.Dt.Chem.Ges.62, 3080 (1929); E.Garthe, K.Hess, Ber.d.Dt.Chem.Ges.64, 882 (1931); dann auch H.C.S.Snetlage, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 52. 139 (1933) u.a.
- 7) H.Hock, S.Lang, Ber.d.Dt.Chem.Ges. 75, 301 (1942)
- 8) R.Crigee, H.Pilz, H.Flygare, Ber.d.Dt.Chem.Ges.72, 1799 (1939)

21/93

- 9) J.H.Hellberger, A.v.Rebay, H.Fettback, Ber.d.Dt.Chem. Ges. 72, 1643 (1939)
- 10) H.Hock, W.Susemihl, Ber.d.Dt.Chem.Ges.66, 61 (1933)
- 11) K.I.Ivanov, V.K.Savinova, E.G. Mikhailova, C.40, II 3316, 3317
- 12) Siehe z.B. G.M.Schwab, Handbuch der Katalyse, Bd.2, 339 (1940)(Ch.Dufraisse u. P.Chovin, "La catalyse négative en phase liquide et éventuellement solide")
- 13) N.I.Tschernoschukow, S.E.Krein, C.38, I 4557 u.w.